

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ Н. А. ИЗМАЙЛОВА В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ ИОННОГО ОБМЕНА И ИОНООБМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ

Н. А. Измайллов начал свою деятельность в области ионного обмена с решения конкретной технологической задачи — разработки ионообменного метода выделения алкалоида морфина из коробочек масличного мака. Эксперименты показали, что сорбция катионитами ионов алкалоидов идет исключительно эффективно не только из растворов их солей, но и из многокомпонентных растворов, в которых концентрация ионов алкалоидов незначительна по сравнению с общей концентрацией ионов. При определении констант ионного обмена ионов алкалоидов на ионы водорода, натрия или кальция было установлено, что константы обмена морфина и кодеина на сульфокатионитах КУ-2 и КУ-1 на один—два порядка больше констант обмена неорганических ионов и по мере использования емкости катионитов изменяются при сохранении эквивалентности. В спиртоводной среде они значительно ниже и меньше изменяются со степенью использования емкости.

Высокие значения констант ионного обмена органических ионов и их изменение со степенью использования емкости катионита были теми новыми фактами, имеющими фундаментальное значение для теории и практики ионного обмена, которые обнаружил Н. А. Измайллов. Объяснение этим новым фактам было дано Н. А. Измайловым в 1954 г. путем введения представления о гибридном характере сорбции органических ионов на ионитах [1].

Физический смысл гибридной сорбции органических ионов на ионитах состоит в следующем: органический ион взаимодействует с ионитом одновременно за счет электростатических сил с ионогенной группой и за счет молекулярных сил с матрицей ионита. Благодаря этому энергия взаимодействия органического иона, а следовательно, и константа обмена оказываются выше чем у простых неорганических ионов.

Молекулярное взаимодействие существенно зависит от состояния поверхности ионита, в том числе от степени занятости ее сорбированным органическим ионом, поэтому молекулярная составляющая общей энергии взаимодействия является непостоянной, что и находит свое отражение в непостоянстве «констант» обмена органических ионов, которые Н. А. Измайллов предложил называть не константами, а коэффициентами ионного распределения [2].

Продолжая вместе с сотрудниками исследования разнообразных ионообменных процессов в различных средах, Н. А. Из-

майлов, используя развиваемую им общую теорию диссоциации электролитов, вывел в 1958 г. общее уравнение для константы ионного обмена [2]. Принципиальным отличием уравнения Н. А. Измайлова от ранее предложенных уравнений является учет в нем основности и природы растворителя, а также молекулярно-адсорбционных свойств матрицы ионитов. Уравнение Н. А. Измайлова и сегодня остается наиболее общим уравнением для константы ионного обмена. Гибридный характер ионообменной сорбции органических ионов, обнаруженный Н. А. Измайловым для ограниченного числа ионов алкалоидов, был подтвержден в ходе дальнейших исследований его учениками в лаборатории физической химии ХНИХФИ для алкалоидов различной природы на катионитах с различной матрицей [3—6]. К подобным же выводам пришли в результате изучения сорбции ряда органических ионов и многие другие ученые. В настоящее время представление о гибридном характере сорбции органических ионов на ионитах является общепринятым [7].

В своих работах Н. А. Измайлов указывал на возможности существенного влияния на селективность и кинетику ионного обмена органических ионов путем использования неводных растворителей и их смесей с водой, а также за счет модификации матрицы ионитов.

Изучение состояния амфотерного алкалоида морфина в спиртоводных смесях при разных pH^+ , проведенное в ХНИХФИ, позволило установить содержание различных его форм (аниона, катиона, цвиттериона и недиссоциированного основания), исследовать сорбцию этих форм на анионите АВ-17 [8]. Исследования показали, что оптимальными условиями сорбции амфолита-морфина являются его сорбция из спиртоводной среды, где он находится в виде катионита, на гидроксильной форме сильно-основного анионита. За счет кислотной диссоциации в фазе анионита катион превращается в анион и в таком виде удерживается функциональными группами.

Обнаруженное явление сорбции амфолита на анионите в виде коиона расширяет разделительные возможности ионного обмена для двух новых случаев: 1. Отделение катионов амфолитов от обычных катионов с помощью анионитов. 2. Отделение катионов амфолитов от анионов с помощью катионитов. Оба эти случая могут иметь широкое практическое применение при разделении сложных смесей органических веществ.

Существенное влияние природы растворителя на изменение избирательности при ионном обмене неорганических ионов, вытекающее из общего уравнения Н. А. Измайлова для константы ионного обмена, показано при исследовании обмена в сернистом ангидриде, диметилсульфоксиде и уксусном ангидриде, а также в изоэлектрических растворителях [9].

Селективность сорбции органических ионов может быть также изменена путем модифицирования самой матрицы иони-

та. Исследования ионного обмена органических ионов на олеофильных катионитах, удовлетворительно набухающих как в воде, так и в органических растворителях [10], показали возможность эффективного использования таких катионитов в двух направлениях: 1. Для повышения избирательности сорбции органических ионов из водных растворов, содержащих большое количество неионизированных или слабо диссоциирующих органических примесей. 2. Для осуществления избирательного ионного обмена из органических растворителей, дифференцирующих диссоциацию органических электролитов.

В 1954 г. Н. А. Измайлов с сотрудниками сформулировал основные принципы рационального выбора сорбентов, растворителей и условий их применения для создания адсорбционной технологии выделения веществ из растворов и предложил общую технологическую схему адсорбционного метода выделения веществ [11]. Эта схема, основанная на непрерывных противоточных процессах, широко используется при разработке аналогичных процессов различными организациями в СССР. Она реализована в промышленном масштабе также НРБ и ЧССР. В дальнейшем ионообменная технология выделения органических лекарственных веществ из растительного сырья продолжала развиваться и совершенствоваться. В ХНИХФИ были разработаны ионообменные процессы выделения таких лекарственных препаратов, как лобелин, пилокарпин, скополамин, гиосциамин, сальсолин, кодеин и др. Разработка новых технологических процессов сопровождалась исследованиями, направленными на совершенствование отдельных стадий общей технологической схемы. Исследование по сорбции алкалоидов во взвешенном слое катионита показали возможность интенсифицировать процесс сорбции в 4—5 раз [12]. При изучении динамики и кинетики ионного обмена органических ионов на макропористых катионитах установлено, что механизм кинетики сорбции на них, в отличие от катионитов гелиевой структуры, преимущественно внешнедиффузионный, а эффективные коэффициенты диффузии на порядок выше [13]. Благодаря этому величины предельной емкости этих катионов практически не изменяются с увеличением скорости потока растворов в широких пределах.

Список литературы: 1. Измайлов Н. А., Мушинская С. Х. Особенности ионного обмена больших органических ионов на синтетических ионообменных смолах.— ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 101—104. 2. Измайлов Н. А. Иониты как высокомолекулярные полиэлектролиты.— В кн.: Электрохимия растворов/ХГУ. Харьков, 1959, с. 674—699. 3. Шостенко Ю. В., Симон И. С. Ионный обмен алкалоидов лобелина и норлобелина на сульфокатионитах.— Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1969, вып. 3, с. 213—216. 4. Высоцкая Е. С., Шостенко Ю. В., Мушинская С. Х. Ионообменный метод получения пилокарпина.— Там же, с. 220—223. 5. Ионный обмен в производстве гропановых алкалоидов/ Н. Г. Губина, Н. Г. Божко, И. С. Симон, Ю. В. Шостенко.— В кн.: Ионный обмен и хроматография/ ВГУ. Воро-

неж, 1971, с. 205—206. 6. Исследования по ионообменной технологии выделения сальсолина и сальсидина / С. Х. Мушинская, Ю. В. Шостенко, А. Т. Шейн и др. — В кн.: Ионный обмен и хроматография / ВГУ. Воронеж, 1976, с. 263—269. 7. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен, Сорбция органических веществ. Л., Наука, 1969. 333 с. 8. Высоцкая Е. С. Закономерности сорбции морфина на анионитах и их использование в технологии производства опийных алкалоидов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 1977. 32 с. 9. Давыдов А. Т., Игнатов Ю. И., Мурашевский Б. М. Сорбция ионов щелочных металлов на катионите КУ-2 в среде жидкого сернистого ангидрида. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, вып. 4, с. 1030—1031. 10. Исследование олеофильных катионитов / Ю. В. Шостенко, И. С. Симон, Т. А. Плетнева и др. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, вып. 1, с. 123—126. 11. Измайлов Н. А., Шостенко Ю. В., Мушинская С. Х. Основы адсорбционной технологии выделения веществ из растворов. — Усп. химии, 1955, т. 24, вып. 3, с. 346—376. 12. Темиров Ю. П., Шостенко Ю. В. Интенсификация процессов сорбции и десорбции в производстве морфина с использованием взвешенного слоя катиона. — В кн.: Ионный обмен и хроматография / ВГУ. Воронеж, 1976, с. 269—270. 13. Шейн А. Т., Шостенко Ю. В., Мушинская С. Х. Исследование кинетики сорбции морфина на макропористых катионах с различным содержанием дивинилбензола и порообразователя. — Там же, с. 83.

УДК 615.322.074:543.544

В. П. ГЕОРГИЕВСКИЙ, канд. фарм. наук

УСПЕХИ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКИХ СЛОЯХ СОРБЕНТА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Как известно, разработанный метод капельно-хроматографического анализа (ХТС) состоит в том, что вещества разделяются по зонам в тонком слое адсорбента при использовании одной капли вещества [1].

По данным Мацека и Хейса [3], за последние пять лет было опубликовано примерно 8 тыс. работ. Сбылись слова основоположников. Метод этот прост в выполнении и высокоэффективен в фармацевтическом анализе. В настоящее время невозможно представить химию биологически активных веществ, как, впрочем, и другие разделы химии без ХТС. И хотя единой теории ХТС пока не создано, имеется ряд фундаментальных работ, связанных с выбором систем растворителей, сорбентов. Подавляющее большинство исследований (~80%) выполнено на силикагеле, хотя не утратили своего значения окись алюминия, полиамид и другие сорбенты.

Наиболее полно раскрыты возможности ХТС для разделения биологически активных соединений при выделении веществ из растений в процессе синтеза, а также анализа суммарных и комбинированных лекарственных препаратов [2—6]. При этом определение ведется в основном оптическими методами как в элюатах из пятен хроматограмм, так и сканированием оптической плотности пятен непосредственно на хроматограмме. Последний метод наиболее привлекателен, так как исключает

стадию элюирования, чем снижает затраты времени на проведение анализа и позволяет устранить ошибки, связанные с десорбцией веществ из хроматограммы [3; 4; 6]. Количественная оценка разделенных веществ проводится спектрофотометрически в УФ- и видимой областях или флуорометрически. На использовании описанного эффекта базируются методики спектрофотометрического определения тропановых алкалоидов, карденолидов ландыша, обвойника, флавоноидов бессмертника, солодки и стадий получения суммарных фитохимических препаратов коргликона, строфантина К, фламина, ликвиритона, разработанные сотрудниками ХНИХФИ [5], стрихнина и опийных алкалоидов в готовых лекарственных формах — сотрудниками ВНИИФ [9; 10], а в растительном сырье — сотрудниками ВИЛР [10], производных кумарина в растительном сырье и готовых лекарственных формах — сотрудниками ВИЛР, ХНИХФИ, Ташкентского института природных соединений [4—6; 11], сульфаниламидных препаратов и антибиотиков — сотрудниками ГММИ [12] и ВНИИА [13] денситометрического определения сердечных гликозидов, кумаринов, флавоноидов, тропановых и опийных алкалоидов [5; 9; 14] (ХНИХФИ и ВНИИФ), флуороденситометрического определения флавоноидов в препарате флакарбин и производных кумарина в препаратах псорален, пастинацин, бероксан [5].

Интересным является сочетание микропотенциометрического титрования в неводных средах с ХТС. Сочетание этих методов позволит решить вопросы количественного анализа эргоалкалоидов и полифенолов [16; 17].

Накоплено большое количество данных о связи между строением и хроматографическим поведением стероидных соединений: карденолидов, кортикостероидов, производных α - и γ -пирона, эргоалкалоидов, тропановых, пуриновых алкалоидов, алкалоидов опия, раувольфии, что дает возможность проводить предварительную идентификацию веществ, содержащихся в растениях [4—6].

Перспективным является сочетание ХТС масс-спектрофотометрией и ИК-спектроскопией в анализе стабильности биологически активных соединений, что показано на примере производных α - и γ -пирона [18].

Список литературы: 1. Измайлов Н. А., Шрайбер М. С. Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации. — Фармация, 1938, № 3, с. 1—7. 2. Шталь З. Хроматография в тонких слоях. М., Мир, 1965. 3. Месек К., Нейс И. М. Pokroky v tenkovzstve chromatografii. — Farm. obzor, 1975, XV—IV, с. 497—502, 553—559. 4. Георгиевский В. П., Казаринов Н. А., Карриев М. О. Физико-химические методы анализа биологически активных веществ растительного происхождения. Ашхабад, Ылым, 1976. 5. Кемертелидзе Э. П., Георгиевский В. П. Физико-химические методы анализа некоторых биологических веществ растительного происхождения. Тбилиси, Мецниереба, 1977. 6. Георгиевский В. П. Методы анализа лекарственных препаратов и растительного сырья. — Обзорная информация. Химико-фармацевтическая промышленность / ЦБНТИ медпром. М., 1971, № 6, с. 1—64. 7. Шеллард Э.

Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М., Мир, 1971. 8. *Авдюкевич І. В., Чичиро В. Ю.* Застосування хроматографії в тонкому шарі сілікагелю для визначення ідентичності препарату «Аналіптична суміш для ін'єкцій». — Фарм. журн., 1972, № 5, с. 37—39. 9. *Чичиро В. Е., Костенникова З. П., Мехтиханов С. Д.* Денситометрическое определение алкалоидов опия после их разделения тонкослойной хроматографией. — Фармация, 1971, № 6, с. 37. 10. *Гаевский А. В.* О разделении опийных алкалоидов с помощью тонкослойной хроматографии при количественном анализе сырья. — Сборник научных работ ВИЛР/ЦБНТИ минмедпром. М., 1975, вып. 8, с. 171—172. 11. *Кривут Б. А., Перельсон М. Е.* Спектрофотометрическое определение пеуцеланина. — Химия природных соединений, 1970, № 1 с. 3—6. 12. *Книжник А. З.* Применение тонкослойной хроматографии для анализа фармацевтических препаратов из группы ароматических аминов и их смесей. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1966. 13. Аналитический контроль качества полупродуктов, используемых при получении полусинтетических пенициллинов/ В. Б. Корчагин, В. И. Васильев, В. Н. Коробкин и др. — В кн.: Тезисы докл. 2-го съезда фармацевтов УССР. 1972, т. 4, с. 623—624. 14. *Шипалов М. С., Чичиро В. Е., Костенникова З. П.* Количественное денситометрическое определение алкалоидов красавки, разделяемых методом тонкослойной хроматографии. — Прикл. биохимия и микробиология, 1969, № 4, с. 502—504. 15. Обнаружение апоптопина в атропин сульфате с помощью тонкослойной хроматографии/ Ю. В. Шостенко, И. С. Симон, Т. А. Плетнева, Т. Н. Губина. — Хим.-фарм. журн., 1973, с. 55—56. 16. *Георгиевский В. П., Литвиненко А. Л.* Количественное определение антрахинонов в лекарственных препаратах и растительном сырье. — В кн.: Тезисы докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам. Харьков, 1968, с. 66. 17. *Георгиевский В. П.* Хромато-потенциометрическое определение эргоалкалоидов и производных антрахинона. — В кн.: Проблемы аналитической химии, т. 1. Физические и физико-химические методы анализа органических соединений. М., Наука, 1970, с. 94—101. 18. Применение хромато-масс-спектрометрии для изучения электродных процессов на ртутном капельном электроде/ Ю. Е. Орлов, А. И. Удалов, В. З. Лаксипатов, Т. Е. Гулимова. — В кн.: 6-е совещ. по полярографии. Рига, Зинатне, 1975, с. 249—250.

УДК 532.77+541.8

Н. П. ДЗЮБА, канд. хим. наук

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Работы по применению неводных растворителей для кислотно-основного титрования были начаты Н. А. Измайловым 40 лет назад в Харьковском научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте. Тогда же Н. А. Измайловым установлено дифференцирующее действие неводных растворителей на силу кислот, близких по своей силе в воде. Исследования в этом направлении были продолжены на кафедре физической химии Харьковского университета им. А. М. Горького, в результате была создана единая количественная теория, отражающая влияние растворителей на силу электролитов. Естественно, что одним из основных приложений этой теории явилась количественная оценка различных случаев кислотно-основного титрования в неводных растворителях [1].

Согласно теории диссоциации кислот и оснований Н. А. Измайлова, возможность и точность кислотно-основного титрования определяется термодинамическими константами сольволиза соли-продукта реакции между кислотой НА и основанием В в растворителе М. Эти константы, названные Н. А. Измайловым константами титрования K_T , равны отношению $\frac{K_i}{K_A}$ или $\frac{K_i}{K_B}$ соответственно для незаряженных кислот и оснований. Для оснований константа титрования K_T равна K_{BH} — константе диссоциации катионной кислоты, соответствующей основанию В.

Для выбора неводного растворителя с целью титрования индивидуальных кислот (оснований) и их смесей существенно знать изменение K_T^M (или $pK_T^M = -\lg K_T^M$) по сравнению с водой, для чего необходимы обобщенные характеристики растворителей, позволяющие определить K_T кислот (оснований) в растворителе М при известных K_T в воде.

Начиная с 1965 г. в ряде работ нами обобщены данные литературы и экспериментов о константах диссоциации кислот и оснований, а также ионных произведениях различных растворителей. Из этих данных были рассчитаны pK_T^M кислот и оснований различных природных групп и получены зависимости $pK_T^M - pK_T^{H_2O}$ в разных растворителях для незаряженных и катионных кислот различной природы [2; 3; 4]. Наиболее проста зависимость $pK_T^M - pK_T^{H_2O}$ для катионных кислот. Было показано, что катионные кислоты можно разделить на три группы, у которых pK_T в воде равно 13—8; 8—4 и меньше 4. Последние не могут быть оттитрованы в воде, а только в неводных кислых растворителях. Катионные кислоты первой группы достаточно хорошо титруются и в воде. В растворителях, не относящихся к кислым, условия титрования (увеличение pK_T) улучшаются только для катионных кислот второй группы. К таким растворителям относятся ацетонитрил, нитрометан, гликоли и кетоны, в которых pK_T увеличивается на 1—5 единиц по сравнению с этим показателем для воды.

Влияние растворителя на константы титрования катионных кислот, согласно Н. А. Измайлову, выражается уравнением $pK_T = pK_A = 2 \lg \gamma_{осн} + \lg \gamma_{мол}$.

Первое слагаемое не зависит от природы кислоты и является мерой основности растворителя. Второе слагаемое отражает специфику вещества и может служить характеристикой дифференцирующего действия на силу кислот. Отметим, что в теории Бренстеда второе слагаемое отсутствует и, следовательно, катионные кислоты во всех растворителях должны быть нивелированы по силе.

Во всех неводных растворителях для катионных кислот зависимость $pK_T^M - pK_T^{H_2O}$ линейна и удовлетворительно передается корреляционным уравнением типа $pK_T^M = A^M + B^M pK_T^{H_2O}$.

Наклон прямой для различных растворителей составляет 0,92—1,14 (табл. 1), что свидетельствует о слабом дифференцирующем действии их на силу катионных кислот. В то же время постоянная A^m изменяется в широких пределах: от 6,5 до —5,2 соответственно для ацетонитрила и пиридина. Последовательность значений A^m отвечает ряду сродства растворителей к протону в жидком состоянии (энергии сольватации) [5]: вода > спирты > > ацетон > ацетонитрил а также ряду донорных чисел, предложенных в качестве меры основности растворителей [6]. Между pK_t и диэлектрической проницаемостью, а также pK_i согласно приведенным данным, явная зависимость отсутствует.

Таблица 1

Постоянные уравнения для некоторых растворителей

Растворитель	ДП	pK_1	A^m	B^m
Ацетонитрил	36,7	32,2	6,5	1,10
Нитрометан	35,9	24,0	3,8	1,3
Ацетон	19,1	23,1	2,4	0,92
Метанол	32,6	16,7	1,0	0,94
Этанол	24,3	19,1	0,9	0,92
Пропиленгликоль	32,0	16,8	0,9	0,92
Этиленгликоль	37,7	15,6	0,8	0,92
Диметилформамид	37,6	29,4	—0,7	1,06
Формамид	90,0	16,7	—1,0	1,08
Диметилсульфоксид	48,9	33,3	—2,6	1,14
Нитробензол	34,8	—	—5,0	1,10
Пиридин	12,3	24,1	—5,2	1,06

Таблица 2
Рассчитанные постоянные уравнения

Растворитель	Карбоновые кислоты		Фенолы	
	A^m	B^m	A^m	B^m
Аммиак	22,8	0,62	—	—
Гидразин	—	—	4,0	1,46
Этанол	0,3	0,98	—	—
Метанол	—2,7	1,04	—	—
Этиленгликоль	—3,5	1,19	—	—
Пропиленгликоль	—4,0	1,19	—	—
Формамид	—1,1	1,20	—2,3	1,54
Этилендиамин	—2,4	1,36	—	—
Диметилформамид	—8,4	1,44	—4,9	1,60
Ацетон	—2,0	1,54	—0,3	1,46
Метилэтилкетон	—3,5	1,55	1,9	1,46
Пиридин	—10,9	2,5	3,3	1,50
Третичный бутанол	—13,8	2,6	1,9	1,46
Ацетонитрил	—13,8	2,6	0,8	1,52
Диметилсульфоксид	—8,4	3,17	9,2	1,90
Нитрометан	—	1,69	—	—

Аналогичные сопоставления были сделаны для незаряженных кислот. Обобщив данные литературы и полученные экспериментально значения pK_A карбоновых кислот и фенолов в 16 неводных растворителях, рассчитывали по ним и кривым титрования pK_t кислот.

Известно, что зависимость pK_A кислот в ацетоне и его смесях с водой от pK_A в воде описывается линейным уравнением типа: $pK_A^m = \alpha pK_A^{H_2O} \pm \beta$, где α и β — величины, зависящие от химического типа кислот в данном растворителе [7]. Коэффициент может отличаться от единицы. Аналогичное уравнение для pK_t : $pK_t^m = A^m + B^m pK_t^{H_2O}$. Оно удовлетворительно выполняется для карбоновых кислот и фенолов. Постоянные A^m и B^m , зависящие от

природы растворителя и растворенного вещества, являются характеристиками дифференцирующего действия на константы титрования.

Из табл. 2 следует, что значения A^m для карбоновых кислот варьируют от 22,8 для аммиака до —13,8 для ацетонитрила и третичного бутанола. A^m для фенолов отличается от A^m для карбоновых кислот как по значению, так и по знаку.

Постоянная B^m в случае фенолов примерно одинакова во всех приведенных растворителях независимо от природы растворителя. Практически это означает, что при переходе от одного растворителя к другому соотношение в силе фенолов не изменяется и, следовательно, в приведенных растворителях фенолы не могут быть дифференцированы по силе. В то же время значения pK_T в большинстве растворителей выше, чем в воде, что свидетельствует об улучшении условий титрования фенолов. Особенно существенно — в основных растворителях — пиридине и гидразине, а также в диметилсульфоксиде, где эффект достигает 15—20 логарифмических единиц. Этот растворитель проявляет некоторое дифференцирующее действие по сравнению с другими растворителями ($B^m = 1,90$ по сравнению с $B^m = 1,5$ в остальных растворителях).

Зависимость pK_T в данном растворителе от pK_T в воде для карбоновых кислот сложнее, прежде всего в связи со значениями B^m в различных растворителях. В аммиаке значение B_m меньше единицы, что свидетельствует о нивелирующем действии этого основного растворителя, в метаноле и этаноле равно единице, а в гликолях немного больше ее. Эти растворители не дифференцируют силу кислот по сравнению с водой. Начиная с формамида ($B^m = 1,20$) происходит дифференцирование силы кислот в пределах данной природной группы (карбоновые кислоты). По дифференцирующему действию неводные растворители можно расположить в ряд: гликоли, формамид ($B^m = 1 \div 1,2$), этилендиамин, диметил-формамид ($B^m = 1,4$), ацетон, метилэтилкетон ($B^m = 1,5$), пиридин, ацетонитрил, третичный бутанол ($B^m = 2,5$), диметилсульфоксид ($B^m = 3,17$). Таким образом, в отличие от фенолов существует возможность дифференцирования силы кислот в пределах одной природной группы. Очевидно, наиболее сильным будет дифференцирование в растворителях с большими значениями B^m (в диметилформамиде, ацетонитриле).

Приведенные зависимости позволяют рассчитывать $\Delta pK_T^m = pK_T^{m_1} - pK_T^{m_2}$ двух кислот в растворителе при одном и том же значении $pK_T^{H_2O}$ в качестве характеристики дифференцирующего действия среды и тем самым оценивать возможность и последовательность их раздельного титрования в выбранном растворителе. При близких значениях B^m , например для карбоновых кислот и фенолов в кетонах, дифференцирующее действие не зависит от pK_T в воде, а определяется только постоянными A^m

корреляционных уравнений для соответствующих групп кислот в данном растворителе.

При различных значениях B^M двух кислот в растворителе дифференцирование кислот ΔrK^M зависит от $rK_T^{H_2O}$. Так, в диметилсульфоксиде постоянные A^M для фенолов и карбоновых кислот соответственно равны 9,2 и —8,4, а постоянные B^M — 1,9 и 3,17. При таком соотношении постоянных ΔrK_T мало для кислот с большими $rK_T^{H_2O}$ и сильно увеличивается с уменьшением $rK_T^{H_2O}$, достигая 12 единиц для веществ с $rK_T^{H_2O} = 3$. Для раздельного титрования достаточно, чтобы разность rK_T^M составляла 4—5 единиц. Очевидно, смесь фенола и слабой карбоновой кислоты целесообразно титровать в таком растворителе, как диметилсульфоксид, а смесь фенола и более сильной карбоновой кислоты — в других дифференцирующих растворителях.

Список литературы: 1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., Химия, 1976. 2. Дзюба Н. П. Количественная оценка условий титрования оснований и их смесей в неводных растворителях. — Тр. I конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам, ч. 1. Аналит. химия неводных растворов. М., 1968, с. 22. 3. Дзюба Н. П. Количественная оценка условий титрования кислот в неводных растворителях. — Хим.-фарм. журн., 1971, вып. 12, с. 39. 4. Дзюба Н. П. Константы титрования оснований в растворителях с различной основностью. — Тр. III Всесоюз. конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам, ч. 1. Аналит. химия неводных растворов. Горький, 1974, с. 96. 5. Измайлов Н. А. Сродство к протону, кислотность и основность неводных растворителей. — ДАН СССР, 1963, т. 150, вып. 1, с. 120. 6. Cutmann V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. — Electrochimica Acta, 1976, v. 21, № 9, p. 661. 7. Измайлов Н. А., Забара И. Ф. Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот. — В кн.: Сб. работ по физ. химии. М., Изд-во АН СССР, 1947. 310 с.

УДК 539.266

Т. В. ГОРБУНОВА, канд. хим. наук, Г. И. БАТАЛИН, д-р хим. наук

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕР АССОЦИИИ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Уксусная кислота — типичный представитель слабых электролитов. В чистой кислоте преимущественным типом ассоциатов является кольцевой димер, хотя в небольших количествах присутствуют и открытые димеры [1]. По данным работы [2], при разведении кислоты водой возникают молекулярные ассоциаты: моногидраты и бигидраты. В сильно разбавленных водных растворах молекулы уксусной кислоты существуют в мономерной форме [2; 3]. Мономеры частично диссоциируют в результате взаимодействия с полярными молекулами растворителя.

Если взять вместо полярного растворителя неполярный, например, бензол, то характер ассоциации в кислоте, по-видимому, должен измениться.

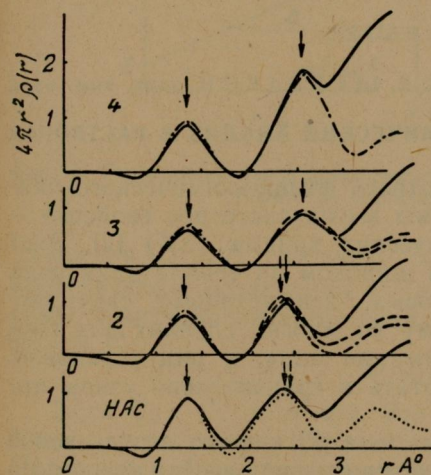
Нами исследованы концентрированные растворы уксусной кислоты в бензоле и воде, а также чистые компоненты рентгенографическим методом при 25° С. Экспериментальные данные по рассеянию рентгеновских лучей были получены в Мо — К α излучении, монохроматизация которого осуществлялась кристаллом LiF. Статистическая ошибка счета для полученных кривых интенсивности не превышала 6%.

Введение сравнительно небольшого количества бензола приводит к смещению

главного максимума кривой интенсивности уксусной кислоты в сторону малых углов. При этом картина рассеяния на больших углах остается практически неизменной. Данный сдвиг может

Состав растворов и положение максимумов кривых интенсивности

Объект	Состав, моль			20°			
	НAc	H ₂ O	C ₆ H ₆	I _{max}	плечо	II _{max}	III _{max}
C ₆ H ₆	—	—	1,0	8,5	12,0	19,5	35,0
№ 1	1,0	—	0,25	9,0	15,0	24,0	34,0
НAc	1,0	—	—	9,2	15,0	25,0	34,0
№ 2	1,0	0,1	—	9,4	15,0	24,0	34,0
№ 3	1,0	0,25	—	9,45	15,0	24,0	34,0
№ 4	1,0	1,0	—	9,5	15,0	23,0	33,0
H ₂ O	—	1,0	—	12,5	18,0	28,0	43,5



КРР водных растворов уксусной кислоты:

— — экспериментальная кривая;
 - - - модель (RCOOH · H₂O);
 - - - (2RCOOH · H₂O);
 кольцевого димера.

быть обусловлен либо взаимодействием между молекулами кислоты и растворителя, т. е. разрушением собственной структуры кислоты, либо возможным наложением главных пиков компонентов. Для выяснения этого вопроса планируется провести расчеты по моделям ассоциатов уксусная кислота — бензол. Добавка воды, как и ожидалось, существенно влияет на картину рассеяния уксусной кислоты, причем с увеличением содержания воды главный максимум смещается в сторону больших углов, а плечо на правом склоне первого максимума остается на месте. Заметные изменения в положениях второго и третьего максимумов наблюдаются только в растворе № 4 (см. таблицу).

Для водных растворов были рассчитаны кривые радиального распределения атомно-электронной плотности КРР [4] и проведен анализ КРР методом идеальных пиков [5]. При этом вычислены теоретические КРР для ряда моделей ассоциатов:

кольцевого димера HAc_2 , моногидрата $\text{HAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и комплекса с двумя молекулами кислоты $2\text{HAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Предполагалось, что все молекулы воды взаимодействуют с молекулами кислоты, а избыточные молекулы кислоты образуют кольцевые димеры.

Сопоставление теоретических и экспериментальных КРР (рисунок) показало, что при разведении уксусной кислоты водой (массовое содержание от 100 до 75%) характер ассоциации изменяется в результате перехода от кольцевых димеров через комплекс $(2\text{HAc} \cdot \text{H}_2\text{O})$ до моногидратов $(\text{HAc} \cdot \text{H}_2\text{O})$.

Список литературы: 1. Горбунова Т. В., Шилов В. В., Баталин Г. И. Рентгенографическое изучение муравьиной, уксусной и пропионовой кислот в жидком состоянии.— Журн. структ. химии, 1973, т. 14, с. 424—428. 2. Зарахан Н. Г., Винник М. И. Состав и равновесия в водных растворах карбоновых кислот.— Журн. физ. химии, 1964, т. 38, с. 632—638. 3. Шахпаронов М. И., Лапишина Л. В., Мержанов И. А. Структура растворов уксусной кислоты в воде по данным релеевского рассеяния света.— Вестн. МГУ, 1968, № 3, с. 5—9. 4. Шилов В. В., Горбунова Т. В., Баталин Г. И. Обработка экспериментальных данных в рентгенографии жидкостей.— Журн. структ. химии, 1972, т. 13, с. 989—994. 5. Шилов В. В., Горбунова Т. В., Баталин Г. И. О применении идеальных пиков при изучении структуры молекулярных жидкостей.— Кристаллография, 1972, т. 17, с. 1076—1078.

УДК 541.8:537.226

В. И. ЕРМАКОВ, д-р хим. наук, В. В. ЩЕРБАКОВ, канд. хим. наук

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В РАСТВОРАХ

В основе метода высокочастотного физико-химического анализа (ВЧА) [1] лежат диаграммы высокочастотное свойство — состав и теория характеристических кривых (ХК) [2]. Этот метод может быть реализован в широком интервале длин волн электромагнитного поля: метровых, дециметровых, сантиметровых и миллиметровых, поэтому во многих случаях для проведения эксперимента необходима не одна, а ряд установок, каждая из которых может работать в сравнительно узком интервале частот.

Эквивалентная электрическая схема [2] широко используемой в практике ВЧА бесконтактной измерительной ячейки емкостного типа изображается обычно цепочкой параллельно соединенных сопротивления R_1 и емкости C_1 раствора с последовательно включенной к ним емкостью C_2 стенок ячейки. Составляющие комплексной проводимости $Y = G_s + jB_s$ записываются уравнениями

$$G_s = \frac{1}{R_1} \frac{m^2}{1 + (m + n)^2}; \quad (1) \quad B_s = \omega C_s = \omega C_2 \frac{1 + n(n + m)}{1 + (m + n)^2}. \quad (2)$$

Величины n и m в этих выражениях являются безразмерными критериями способов измерения: они представляют собой отно-

шение токов смещения ($\omega\epsilon\epsilon_0$) к токам проводимости (χ) в растворе:

$$n = \omega C_1 R_1 = \frac{\omega\epsilon\epsilon_0}{\chi} = \omega\theta; \quad (3) \quad m = \omega C_2 R_1 = \frac{\omega\epsilon\epsilon_0}{\chi} \frac{C_2}{C_1}; \quad (4)$$

$$m = n \frac{C_2}{C_1}. \quad (5)$$

Характеристическая кривая $G_s - 1/R_1$ (или $G_s - \sqrt{c}$, c — концентрация раствора) имеет колоколообразную форму, а кривая $C_s = 1/R_1$ (или $C_s - \sqrt{c}$) S-образную. В точках максимума и полувысоты ХК имеет место равенство токов проводимости токам

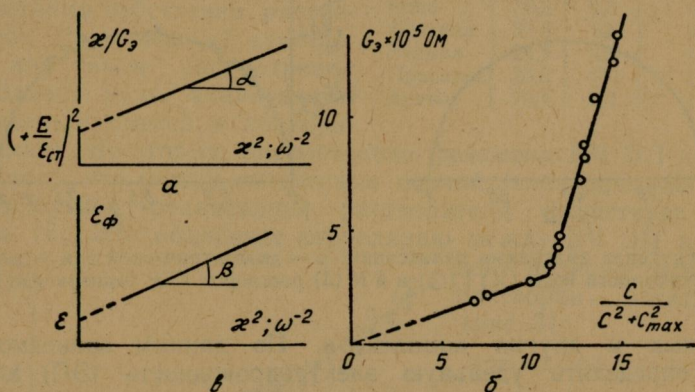


Рис. 1. Спрямление характеристических кривых для активной (а, б) и реактивной (в) составляющих проводимости.

смещения. В этих условиях, согласно уравнению (3), скорость электрической релаксации θ^{-1} равна частоте приложенного к раствору электромагнитного поля, или с учетом емкости стенок сосуда C_2

$$\theta' = \theta C_2 / C_1. \quad (6)$$

Если $C_2 < C_1$, то $\theta' \approx \theta$. Это позволяет сопоставить теоретически рассчитанные в соответствии с теорией Дебая-Фалькенгагена [3] значения концентраций раствора [1] $c_{\text{опт}} = K\epsilon F / \lambda_{\infty}$, при которых $\omega\theta = 1$ ($K = 5,52 \cdot 10^{-10}$; λ_{∞} — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении; F — линейная частота поля), с аналогичной концентрацией, найденной по положению точек максимума или полувысоты ХК ($G_s - \sqrt{c}$ или $C_s - \sqrt{c}$). В общем же случае при решении данной задачи необходимо учитывать выражение (6).

Изобразим ХК в координатах, приводящих к прямолинейным функциям (рис. 1):

$$G_s = \omega^2 C_2^2 k x^2; \quad x = y^m; \quad y = c / (c^2 + c_{\text{max}}^2); \quad (7) \quad x/G_s = (1 + \epsilon/\epsilon_{\text{ст}})^2 +$$

$$+ \chi^2/(\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ст}})^2; \quad (8) \quad \varepsilon_{\text{ф}} = C_2 C_3 / [a \varepsilon_0 (C_2 - C_3)] = \varepsilon + \chi^2 / [(\varepsilon + \varepsilon_{\text{ст}}) \omega^2]; \quad (9) \quad \text{tg } \alpha_1 = (\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ст}})^{-2}; \quad (10) \quad \text{tg } \beta_1 = (\varepsilon + \varepsilon_{\text{ст}})^{-1} \omega^{-2}; \quad (11) \\ \text{tg } \alpha_2 = \chi(\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ст}}); \quad (12) \quad \text{tg } \beta_2 = \chi^2(\varepsilon + \varepsilon_{\text{ст}}). \quad (13)$$

(В этих выражениях k — коэффициент; $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ — углы наклона соответствующих прямых; ε и $\varepsilon_{\text{ст}}$ — диэлектрическая проницаемость (ДП) раствора и стенок ячейки). Отклонение зависимостей (7)–(9) от прямолинейных и появление на них изломов и других особых точек свидетельствует о превращениях структуры раствора (рис. 1, в), об образовании в нем ассоциатов,

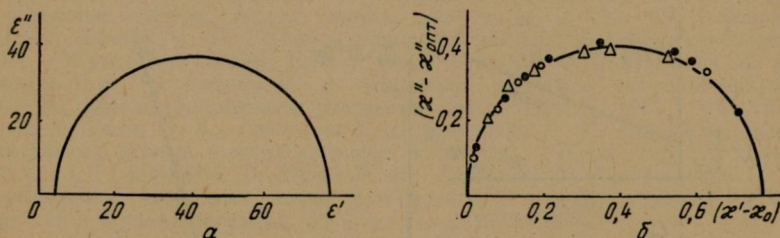


Рис. 2. Круговая диаграмма релаксации: а — диэлектрической для воды; б — электропроводности воды (x) 1 (O) и 4 М (Δ) растворов KCl; температура 25° С.

сольватных и других комплексов. По данным зависимостям можно определить удельную электропроводность (ЭП) и ДП растворов, предположив, что дисперсии этих параметров отсутствуют. С этой целью изображают выражения (8), (9) в виде функций от $1/\omega^2$. Тогда экстраполяция прямых $\chi/G_3 - 1/\omega^2$ и $\varepsilon_{\text{ф}} - 1/\omega^2$ до пересечения с осью ординат будет давать отрезки, длина которых отвечает $(1 + \varepsilon/\varepsilon_{\text{ст}})^2$ или ε . Полученные значения ε , в свою очередь, дают возможность из тангенсов углов наклона рассматриваемых прямых [уравнения (12), (13)] рассчитать значения χ .

Характеристические кривые растворов могут иметь вид круговых диаграмм (рис. 2). При изображении таким способом данных по ДП получают диаграммы (рис. 2, а), часто рассматриваемые в диэлектрической радиоспектроскопии [4]. В случае ЭП диаграммы аналогичны показанным на рис. 2, б, поскольку вообще комплексные ДП и ЭП вещества отражают различные стороны одного и того же процесса [5], т. е. $\chi^* = j\omega \varepsilon^* \varepsilon_0$. Тогда для ЭП имеем

$$\chi' = \chi_0 + \chi_{\infty} / [1 + (\omega\tau)^{-2}]; \quad \chi'' = \chi''_{\text{опт}} + \chi_{\infty} (\omega\tau)^{-1} / [1 + (\omega\tau)^{-2}]; \\ \chi''_{\text{опт}} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}; \quad \chi_{\infty} = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) / \tau, \quad (14)$$

где ε_s и ε_{∞} — соответственно статическая и оптическая ДП; τ — время диэлектрической релаксации, так называемая предельная

высокочастотная ЭП растворителя, которая, подобно ДП, является его фундаментальной характеристикой (см. таблицу).

В рамках метода ВЧА комплексная ЭП растворителя и раствора электролита описываются, таким образом, идентично (рис. 2, б). Значит, во-первых, ВЧ ЭП растворов электролитов и процесс электрической релаксации в них определяются прежде всего свойствами собственно растворителя. Растворенный электролит при таком рассмотрении выполняет роль, аналогичную влиянию примесей в полупроводниках. Во-вторых, рассмотрение феномена ВЧ ЭП приводит к выводу, что между процессами ионной (электрической) и чисто дипольной релаксацией растворителя существует тесная связь (6). Это объясняет корреляцию между ВЧ ЭП и «обычной» низкочастотной ЭП растворов электролитов (рис. 3):

Электрические характеристики
некоторых растворителей
(рассчитано нами по данным
работы [4] и наших измерений;
 $t=25^{\circ}\text{C}$

Растворитель	ϵ_s	$\tau \cdot 10^{12}\text{с}$	$\chi_{\infty}\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
Вода	78,3	8,3	0,78
Метанол	32,6	52	0,46
Этанол	24,3	160	0,11
Пропанол	20,8	430	0,0057
Ацетон	20,1	3,2	0,51

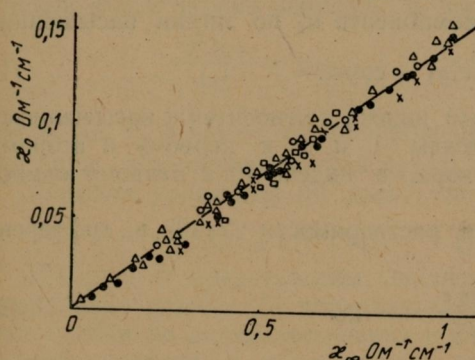


Рис. 3. Возрастание низкочастотной электропроводности 1 М раствора KCl в смесях: вода — метанол (○), вода — этанол (●), вода — глицерин (Δ), вода — ацетон (×) и вода — сахар (□) с ростом предельной высокочастотной электропроводности растворителя.

$$\theta = \epsilon_s \epsilon_0 / \chi_0; \tau = \epsilon_0 (\epsilon_s -$$

$$- \epsilon_{\infty}) / \chi_{\infty}; \theta \chi_0 = \tau \chi_{\infty};$$

$$\chi_0 = \tau \chi_{\infty} / \theta = k \chi_{\infty}. \quad (15)$$

Метод ВЧА открывает, таким образом, широкие возможности изучения процессов электрической релаксации в растворах. Его сущность заключается в анализе формы ХК и установлении зависимости их вида от частоты поля и концентрации (состава) раствора. Связывая воедино статические (пространственные) и кинетические (временные) характеристики растворов, этот метод является весьма перспективным для изучения строения жидкостей и растворов и понимания их диалектических единых противоположностей.

Список литературы: 1. Ермаков В. И. Исследование растворов электролитов методами электрической, магнитной релаксации и радиоспектроскопии. Автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. М., 1976. 37 с. 2. Заринский В. А., Ерма-

ков В. И. Высоочастотный химический анализ. М., Наука, 1970. 200 с.
 3. Фалькенгаген Г. Электролиты. Л., ОНТИ — Химтеоретиздат, 1935. 468 с.
 4. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд-во стандартов, 1972. 412 с. 5. Челидзе Л. Т., Деревянко А. И., Куриленко О. Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. К., Наукова думка, 1977. 231 с. 6. Щербаков В. В. Исследование растворов электролитов высокочастотными методами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1973. 32 с.

УДК 541.11:541.133

В. В. СЕРДЮК, канд. хим. наук

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Для смесей электролитов с постоянной полной моляльностью раствора справедливо правило Харнеда [1], которое выполнимо в случае отсутствия комплексообразования. Коэффициенты активности y^s при выражении концентрации первого c_1^s и второго c_2 компонентов в объемных единицах по линии насыщения и соответствующим изопотенциалам рассчитывают на основании постоянства активности первого компонента a_1^s по линии насыщения:

$$a_1^s = c_1^s y_1^s = \text{const.} \quad (1)$$

Здесь и далее надстрочный индекс s относится к насыщенному раствору; подстрочные индексы 1 и 2 к первому и второму компоненту в сложном растворе, а индекс 10 к первому компоненту при $c_2 = 0$.

Использование уравнения растворимости [2—3] в дифференциальном виде

$$\frac{d^2 \ln c}{dc_2^2} = -g_0, \quad (2)$$

где $c = c_1/c_{10}$; g_0 — постоянная величина, и уравнение (1) дано в дифференциальной форме для расчета коэффициентов активности по линии насыщения:

$$\frac{d^2 \ln y}{dc_2^2} = g_0, \quad (3)$$

или после его решения:

$$y^s = y_{10}^s \exp(g c_2 - K c_2), \quad (4)$$

где $g = g_0/2$; $y = y_1^s/y_{10}^s$; K — постоянная, входящая в уравнение растворимости, получаемое после решения уравнения (2):

$$c_1^s = c_{10}^s \exp(-g c_2 + K c_2). \quad (5)$$

Учитывая, что линия насыщения является первой изоактиватой, а все остальные изоактиваты по первому электролиту имеют

сходный с ней вид [4] запишем, исходя из уравнения (4), функции для расчета коэффициентов активности по этим линиям:

$$y_1 = y_{10} \exp (gc_2^2 - Kc_2). \quad (6)$$

Из уравнений (4) и (6) следует соотношение для расчета коэффициентов активности в гомогенной области

$$y_1^s/y_1 = y_{10}^s/y_{10}, \quad (7)$$

т. е. кривые насыщения могут быть рассчитаны по данным о коэффициентах активности в смешанных растворах и соответственно возможен расчет этих свойств в любых сочетаниях сложных диаграмм по линии изоактиват, уравнение которой представим [4] так:

$$c_1 = c_{10} \exp (-gc_2^2 + Kc_2). \quad (8)$$

Для сложных систем имеет смысл только удельная электропроводность κ , уравнение которой в дифференциальной форме можно записать в виде

$$\frac{d^2 \ln \kappa}{dc_2^2} = g_0, \quad (9)$$

где κ^s/κ_{10}^s ; κ^s и κ_{10}^s — электропроводности при концентрациях c_1^s и $c_2 = 0$.

Решение уравнения (9) дает

$$\kappa^s = \kappa_{10}^s \exp (gc_2^2 + Pc_2). \quad (10)$$

На рис. 1 представлены экспериментальные данные [5] для ряда сложных систем по линии насыщения и расчетные значения κ^s , рассчитанные при использовании постоянной g в уравнении (10) и из данных о растворимости, т. е. полученных из уравнения (8). Достаточно хорошая корреляция между экспериментальными и теоретическими данными свидетельствует о принципиальной верности уравнений (2), (9) и, соответственно, уравнения (3).

Использование для расчета электропроводности экспериментальных данных по растворимости свидетельствует о принципиальной взаимосвязи между кинетическим свойством раствора, которым является электропроводность, и термодинамическим — растворимостью. Для расчета электропроводности насыщенного раствора достаточно с хорошей точностью определить растворимость и электропроводность в одной точке по линии насыщения.

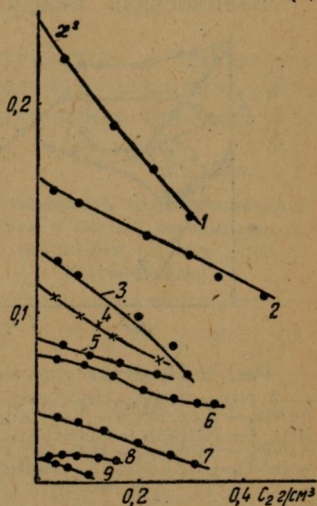


Рис. 1. Проверка уравнения (11):

1 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, 25° C; 2 — $\text{NaNO}_3 - \text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, 25°; 3 — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 25°; 4 — $\text{LiNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, 20°; 5 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 25°; 6 — $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{CsNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 25°; 7 — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 20°; 8 — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 25°; 9 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 20°.

По линии изопотенциал имеем для электропроводности:

$$\kappa = \kappa_{10} \exp (gc_2^2 + Pc_2) \quad (11)$$

и для расчета κ в гомогенной области из уравнений (10) и (11) следует

$$\kappa^s/\kappa = \kappa_{10}^s/\kappa_{10}. \quad (12)$$

Взаимосвязь между электропроводностью и коэффициентом активности вытекает из уравнений (3) и (9), или (4) и (10) в таком виде:

$$\kappa^s/y_1^s = \kappa_{10}^s/y_{10}^s \exp (K + P) c_2, \quad (13)$$

а связь между электропроводностью и растворимостью следует из уравнений (5) и (10):

$$c_1^s \cdot \kappa^s = c_{10}^s \kappa_{10}^s \exp (K + P) c_2. \quad (14)$$

Рис. 2. Проверка уравнения (14):

1 — $\text{Ti(NO}_3)_3$ — RbNO_3 — H_2O , 25°C; 2 — $\text{La(NO}_3)_3$ — RbNO_3 — H_2O , 25°C; 3 — $\text{La(NO}_3)_3$ — KNO_3 — H_2O , 20°C; 4 — NH_4NO_3 — $\text{Mg(NO}_3)_2$ — H_2O , 25°C; 5 — NaNO_3 — $\text{Cd(NO}_3)_2$ — H_2O , 25°C; 6 — $\text{Be(NO}_3)_2$ — RbNO_3 — H_2O , 20°C; 7 — $\text{Mn(NO}_3)_2$ — KNO_3 — H_2O , 25°C.

ми эвтоническими точками на диаграмме растворимости. Перегиб на линии $\ln c_1^s/\kappa$ свидетельствует об образовании новой фазы в системе.

Таким образом получены новые дифференциальные уравнения коэффициентов активности и электропроводности и новые правила по взаимосвязи между ними, а также растворимостью и электропроводностью.

Список литературы: 1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963, 646 с. 2. Сердюк В. В. Взаимосвязь кинетических и термодинамических свойств в растворах электролитов. — Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 6, с. 1568. 3. Сердюк В. В., Митасов Е. В., Закомолдина Т. А. Вывод уравнений растворимости и вязкости на основе вариационного принципа. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 5, с. 918—921. 4. Сердюк В. В. Взаимосвязь кинетических и термодинамических свойств в растворах. Коэффициенты диффузии и вязкости в трехкомпонентных системах. — Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 424—426. 5. Проценко П. И., Разумовская О. Н., Брыкова Н. А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л., Химия, 1972, 272 с.

А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук, Л. С. КОВАЛЕНКО,
Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук

РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА ЦЕЗИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ АЦЕТОНИТРИЛ-МЕТАНОЛ

Исследование растворимости электролитов в смешанных растворителях при различных температурах позволяет получить важные термодинамические характеристики процесса растворения и по характеру изменения их с изменением состава смешанного растворителя судить о его структурных особенностях. Наиболее изучены соли, содержащие простые неорганические ионы. Представляет интерес поведение солей со сложными органическими ионами в различных растворителях, в том числе и в смешанных. Объектом исследования нами избран тетрафенилборат цезия. Благодаря малой растворимости этой соли как в ацетонитриле, так и в метаноле можно рассчитать термодинамические характеристики процесса растворения, не прибегая к экспериментальному определению концентрационных коэффициентов активности. Кроме того, малая растворимость соли позволяет исключать искажение собственной структуры смешанного растворителя растворяемыми ионами. Растворимость тетрафенилбората цезия в ацетонитриле и метаноле, а также их смесях определена методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа цезия 137 при 15; 25; 35; 45° С. Ошибка при определении растворимости — не более 2%. Исследуемая соль лучше растворяется в ацетонитриле, чем в метаноле (табл. 1). С повышением температуры растворимость возрастает как в чистых, так и в смешанных растворителях, но влияние температуры на растворимость соли в различных по составу смесях не одинаково. Согласно работе [1] специфика температурных изменений растворимости электролитов определяется молекулярными взаимодействиями ближайших частиц

Таблица 1

Растворимость тетрафенилбората цезия в смесях ацетонитрила с метанолом (S моль/1000 г растворителя)

Молярное содержание спирта, %	15°	25°	35°	45°
	$S \cdot 10^3$	$S \cdot 10^3$	$S \cdot 10^3$	$S \cdot 10^3$
0,00	12,90	14,06	15,28	16,61
0,74	13,07	14,15	15,70	16,84
3,89	13,91	14,91	15,99	17,19
8,01	14,27	15,38	16,57	17,84
15,68	13,81	14,82	16,10	17,01
23,64	13,67	14,30	15,05	15,80
34,19	11,30	11,74	12,40	13,10
54,02	8,34	9,18	10,10	11,13
65,93	5,78	6,51	7,33	7,93
82,27	2,40	2,85	3,57	4,46
90,21	1,51	1,95	2,52	3,27
93,86	1,37	1,71	2,12	2,63
98,81	0,75	0,97	1,23	1,56
99,40	0,70	0,85	1,04	1,26
100,00	0,67	0,78	0,92	1,07

Растворимость тетрафенилбората цезия в ацетонитриле и метаноле, а также их смесях определена методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа цезия 137 при 15; 25; 35; 45° С. Ошибка при определении растворимости — не более 2%. Исследуемая соль лучше растворяется в ацетонитриле, чем в метаноле (табл. 1). С повышением температуры растворимость возрастает как в чистых, так и в смешанных растворителях, но влияние температуры на растворимость соли в различных по составу смесях не одинаково. Согласно работе [1] специфика температурных изменений растворимости электролитов определяется молекулярными взаимодействиями ближайших частиц

в растворе и, в первую очередь, ближней сольватацией ионов и структурными изменениями растворителя. Таким образом, взаимная упорядоченность молекул растворителя, прочность их связей и изменение этих параметров под влиянием температуры должны отражаться на температурных коэффициентах растворимости. Чем упорядоченнее структура, тем больше влияет

Т а б л и ц а 2

Термодинамические характеристики
растворения тетрафенилбората цезия
в системе ацетонитрил — метанол
при 25° С

Молярное содержание спирта, %	ΔG° раств ккал/моль	ΔH° раств ккал/моль	ΔS° раств ккал/моль
0	5,43	2,65	9,30
0,74	5,42	2,44	10
3,89	5,36	2,35	10,10
8,01	5,32	2,11	10,79
15,68	5,37	1,80	12,28
23,64	5,41	1,45	13,51
34,19	5,52	1,65	13,20
54,02	5,89	2,87	10,24
65,93	6,26	3,58	9,14
82,27	6,72	5,19	6,58
90,21	7,58	8,27	-2,35
93,86	7,97	7,28	2,42
98,81	8,37	6,48	6,45
99,40	8,50	6,23	7,62
100	8,60	4,93	12,31

на нее повышение температуры, поэтому можно ожидать, что температурные коэффициенты растворимости в такой жидкости больше для одной и той же соли чем в жидкости с разупорядоченной структурой. Незначительные добавки ацетонитрила к метанолу (при молярном содержании до 10%) приводят к повышению температурных коэффициентов растворимости тетрафенилбората цезия, а добавки метанола к ацетонитрилу к их уменьшению. Вероятно, в первом случае молекулы ацетонитрила упрочняют структуру метанола, а молекулы метанола разрушают первоначальную структуру ацетонитрила.

Температурные коэффициенты растворимости тесно связаны с термодинамическими характеристиками растворения соли (табл. 2, рассчитано авт.). Значения $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{раств}}$ изменяются с изменением состава растворителя немонотонно. Добавки ацетонитрила до 10% к метанолу вызывают появление максимума эндотермичности процесса растворения, добавки метанола до 25% — минимума. Такой же характер носит зависимость $\Delta S^\circ_{\text{раств}}$ от состава растворителя. Немонотонность хода изменения рассматриваемых значений свидетельствует о различном характере взаимодействия компонентов смеси при разных их концентрациях. Возникновение экстремумов на зависимостях энтальпий и энтропий растворения согласуется с представлениями о структуре жидкости и влиянии на нее добавок второго компонента, развитыми в работах О. Я. Самойлова с сотр. [2—4]. Согласно этим представлениям молекулы второго компонента могут упрочнять структуру жидкости и разрушать ее. Упрочнению структуры растворителя соответствует максимум эндотермичности, а разрушению — минимум. В первом случае это происходит в результате упрочнения связей между молекулами растворителя и затруднения вступления их в сольватные оболочки ионов.

Во втором случае молекулы второго компонента ослабляют связи между молекулами растворителя, что облегчает вступление их в сольватные оболочки. Исходя из сказанного, предполагаем, что при добавлении ацетонитрила (молярная доля до 10%) структура метанола упрочняется, а при введении метилового спирта (до 25%) разрушается структура ацетонитрила. Так как геометрические размеры молекул ацетонитрила больше молекул метилового спирта, можно допустить, что структура спирта вблизи молекул ацетонитрила перестраивается, в результате чего образуются полости, соответствующие размеру молекул ацетонитрила. Физическая картина стабилизации структуры метилового спирта сводится к увеличению степени ассоциации его молекул. Вероятно, вследствие возрастания числа циклических ассоциатов. Дальнейшие добавки ацетонитрила вызывают рост разупорядоченной фазы и образование смешанных структур метанола и ацетонитрила. В этой промежуточной области концентраций осуществляется постепенный переход от структуры метанола к структуре ацетонитрила. Процесс растворения становится менее эндотермичным и проходит через минимум при молярном содержании метанола около 25%. В области малых концентраций метанола в ацетонитриле обнаружен минимум вязкости [5] и максимум диэлектрической проницаемости [6]. Эти данные также подтверждают предположение о том, что добавки метанола разупорядочивают структуру ацетонитрила. Так как чистый ацетонитрил большей частью димеризован, вероятно, молекулы метанола частично разрушают димеры. Физическая картина разрушения структуры ацетонитрила сводится к уменьшению степени ассоциации его молекул.

Сравнивая ход зависимостей $\Delta H_{\text{раств}}^0$ и $\Delta S_{\text{раств}}^0$ от состава растворителя для тетрафенилбората цезия и хлорида цезия, изученного нами в этой же системе [7], можно сделать вывод, что они однотипны и определяются структурными особенностями смешанного растворителя. Природа соли сказывается на смещении экстремумов относительно осей координат. Так, для тетрафенилбората цезия максимум эндотермичности процесса растворения на 1,5 ккал/моль выше, чем для хлорида цезия, а минимум — на 4,8 ккал/моль ниже и смещен в сторону больших концентраций метанола. Это свидетельствует о разнице эффектов, вызываемых присутствием в растворе различных по своей природе ионов. Присутствие в растворе тетрафенилбората иона увеличивает эффект стабилизации структуры метанола и уменьшает эффект разрушения структуры ацетонитрила.

Список литературы: 1. Лященко А. К. Температурный коэффициент растворимости электролитов и молекулярные взаимодействия в водном растворе. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 701—705. 2. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 182 с. 3. Григорьев З. И., Самойлов О. Я. Стабилизация структуры

воды молекулами неэлектролитов и растворимость.—Журн. структ. химии, 1962, т. 3, с. 464—466. 4. Самойлов О. Я., Рабинович И. Б., Дудникова К. Т. О влиянии малых добавок второго компонента на структуру жидкостей.—Журн. структ. химии, 1965, т. 5, с. 768—770. 5. Coplan M. A., Fuoss R. M. Elektrolite-solvent interaction. XV. The isodielectric systems methanol-acetonitrile-nitromethane.—J. phys. chem., 1964, v. 68, p. 1181—1185. 6. Dielectric constants of acetonitrile-methanol mixtures/E. A. Gavell, H. G. Jerrard, B. A. W. Simmond, J. A. Speed.—J. phys. chem., 1965, v. 69, p. 3657—3658. 7. Красноперова А. П., Коваленко Л. С., Грачева Е. Н. Исследование структурных особенностей системы ацетонитрил—метанол методом растворимости.—Журн. структ. химии, 1978, т. 19, с. 82—85.

УДК 541.11+541.8

Г. М. ПОЛТОРАЦКИЙ, д-р хим. наук, Г. В. КАРПЕНКО,
канд. хим. наук

ЭНЕРГЕТИКА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

Термохимические исследования растворов солей тетрабутиламмония (ТБА) в воде, ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и в их смесях с водой показали, что энтальпии растворения только в воде при малых концентрациях солей экзотермичны; во всех остальных случаях — эндотермичны. Следовательно, суммарная теплота сольватации ионов ТБА и иодида (или бромида, или нитрата) по абсолютной величине меньше энергии кристаллической решетки солей $\Delta H_{\text{реш}}$, в то время как суммарная теплота гидратации этих ионов по абсолютной величине больше $\Delta H_{\text{реш}}$.

Для водных растворов ТБА общепринятой является концепция гидрофобной гидратации с упрочнением структуры воды. В дальнейшей детализации модели имеются, по крайней мере, три не противоречащие опыту предположения: наличие клатратных структур, образование ионных пар и мицеллярное строение этих растворов. Ход изотерм $\Delta H_m = f(m)$ свидетельствует о различном механизме сольватации ионов ТБА и натрия. Крутое падение экзотермичности ΔH_m с увеличением концентрации соли является следствием энергетической дегидратации гидрофобно гидратированного иона ТБА или гидрофобного образования из ионов. При сравнении энтальпий растворения солей ТБА в исследованных растворителях и в воде видно, что основной вклад в суммарную теплоту сольватации вносит, несомненно, большой по объему ион ТБА, который и определяет знак теплоты растворения.

Из данных о первых теплотах растворения иодида ТБА в воде, диметилформамиде (ДМФ), диметилсульфоксиде (ДМСО), бромида ТБА в воде, ацетонитриле (АН), а также из данных о химических теплотах гидратации и сольватации иодид и бромид ионов определены разницы химических теплот гидратации и сольватации иона ТБА, ккал/моль. Для иона $(C_4H_9)_4N^+$ получены следующие результаты: вода — АН = —9,9; вода — ДМФ = —12,8; вода —

ДМСО = -15,1. Полученные значения $\delta\Delta H_0$ свидетельствуют о том, что энтальпии переноса солей ТБА из воды в органические растворители являются положительными.

В смешанных растворителях сольватация солей ТБА имеет некоторые особенности, обусловленные строением компонентов растворителя и присутствием крупного иона ТБА. Внесение соли ТБА в растворитель даже с малым содержанием неэлектролита (АН, ДМФ, ДМСО, ацетона) резко смещает энтальпии растворения в эндообласть. По-видимому, присутствие уже незначительных количеств органического компонента сильно затрудняет образование построек из молекул воды и соли ТБА, являющихся результатом гидрофобной гидратации.

УДК 539.171

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук, Н. Н. ГРИЦЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ К ПОЛЯРИЗАЦИИ

Поляризуемость частиц, являясь количественной характеристикой их способности к поляризации, зависит от окружения и

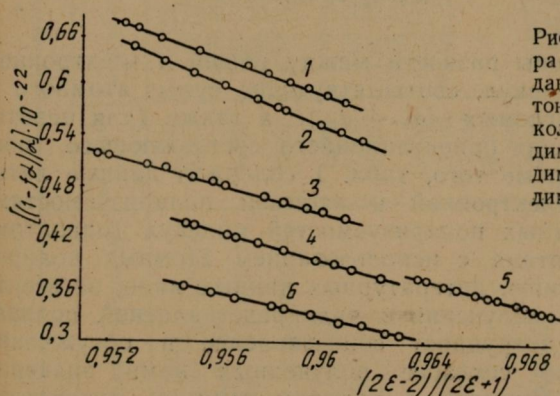


Рис. 1. Функция Беттхера по диэлектрическим данным для молекул ацетонитрила (1), этиленгликоля (2), нитрометана (3), диметилформаида (4), диметилсульфоксида (5), диметилацетаида (6).

определяет многие свойства растворов, например, силу электролита, энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию взаимодействия ион—растворитель и т. д. [1]. Нами в качестве объектов исследования выбраны жидкости, широко применяемые на практике как растворители. Плотности, показатели преломления, диэлектрические проницаемости чистых жидкостей измеряли в интервале температур 15—60° С, как это описано в работе [2]. Для расчета поляризуемости молекул использован метод Беттхера [3].

На рис. 1, 2 в качестве примера представлены функции Беттхера для молекул некоторых чистых жидкостей. Как видно, зависимости линейные. Такая зависимость наблюдается для

всех изученных веществ. По методу наименьших квадратов рассчитаны значения общей (диэлькометрические измерения) и электронной (рефрактометрические измерения) поляризуемости молекул. Для молекул гексилового, гептилового, нонилового, децилового спиртов, этиленгликоля, диэтиленгликоля, диметилсульфоксида, диметилформамида, диметилацетамида, ацетонитрила, бутилацетата поляризуемости получены впервые.

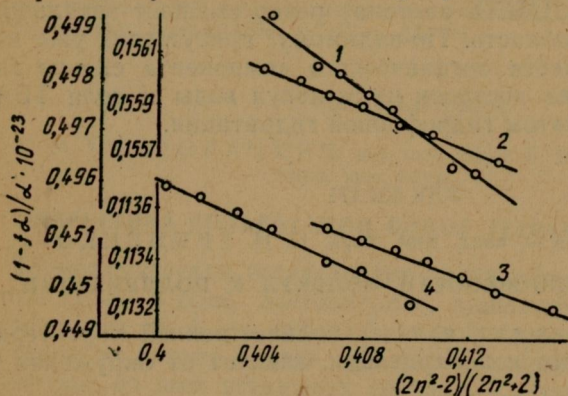


Рис. 2. Функция Беттера по рефрактометрическим данным для молекул этиленгликоля (1), нонанола (2), децинола (3), диметилформамида (4).

Здесь же представлены разности между общей и электронной поляризуемостью молекул, соответствующие сумме атомного и ориентационного слагаемых ($\alpha_{ат} + \alpha_{ор}$), а также (для некоторых веществ) значения ориентационного составляющего (последняя колонка). Кроме того, табл. 1 содержит данные литературы по общей, электронной и атомной поляризуемостям. Большая часть атомных поляризуемостей молекул (одноатомные спирты) рассчитана с использованием атомных поляризаций [4]. К сожалению, литературных данных мало, не всегда указаны методы их получения и вид представленной поляризуемости. Все это затрудняет сопоставление и обсуждение результатов. Однако согласие полученных нами значений электронной поляризуемости с приведенными в литературе вполне удовлетворительно, значения общей поляризуемости несколько выше литературных.

В ряду изученных алифатических спиртов в среднем на гомологическую разность для общей поляризуемости приходится $1,68\text{Å}^3$, для электронной $1,73\text{Å}^3$. Установленная закономерность позволяет оценивать поляризуемость членов гомологического ряда, для которых нет экспериментальных данных.

При переходе от метанола к этиленгликолю и глицерину также наблюдается увеличение поляризуемости молекул, причем на каждую группу $-\text{CH}_2-\text{OH}$ приходится в среднем $2,5\text{Å}^3$ как для общей, так и для электронной поляризуемости.

Таблица 1

Вещество	Экспериментальные данные	α общ $\text{\AA}^3$	Экспериментальные данные	α эл $\text{\AA}^3$	$\begin{pmatrix} \alpha_{\text{оп}} \\ + \alpha_{\text{ат}} \end{pmatrix} \text{\AA}^3$	α ат $\text{\AA}^3$	$\alpha_{\text{оп}} \text{\AA}^3$
		Данные литературы		Данные литературы		Данные литературы	
Ацетон	12,326	6,6 [5]	6,532	6,3 [5]; 6,26 [9]	5,794	0,3 [5]; 1,54 [15]; 1,10 [13]	4,254
Метанол	6,432	3,90 [5]; 3,76 [6]	3,002	3,20 [5,9]; 3,02 [7]	3,432	0,7 [5]; 2,657 [4]; 0,751 [10]	0,775
		3,48 [16]		3,00 [8]			
Этанол	8,552	5,60 [5]; 5,62 [6]	4,882	5,07 [9]; 5,14 [9];	3,670	0,7 [5,15]; 2,560 [4]; 1,507 [10]	1,013
				4,90 [5]; 4,58 [8]			
Пропанол	10,815	7,30 [5]; 7,32 [6]	6,067	6,70 [5]; 6,58 [7]	4,748	0,6 [5]; 2,463 [4]	2,285
		7,01 [19]					
Изопропанол	10,211	8,40 [5]	6,554	6,70 [5]	3,657	1,7 [5]; 2,463 [4]; 1,705 [15]	1,194
Бутанол	11,303	9,50 [5]	7,688	8,60 [5]; 8,80 [19]	3,615	0,9 [5]; 0,952 [15]; 2,367 [4]	1,248
Пентанол	13,968	13,40 [5]	9,967	11,60 [5]; 11,58 [9]	4,001	1,8 [5]; 2,270 [4]; 1,82 [15]	1,730
				10,65 [19]			
Гексанол	15,152		12,087	12,50 [19]	3,065	2,173 [4]	0,892
Гептанол	16,231		13,885	14,50 [19]	2,376	2,076 [4]	0,300
Нонанол	18,671		17,528		1,143	1,883 [4]	-0,740
Децинол	19,534		19,201		0,333	1,786 [4]	-1,453
Этиленгликоль	8,638		5,242		3,396	0,560 [13]	2,836
Глицерин	11,472	9,90 [5]	7,851	7,80 [5]; 7,022 [14]	3,621	2,10 [13]; 4,64 [10]	1,519
				7,856 [10]			
Диэтиленгликоль	12,902		8,985		3,919		
Диоксан	7,660	9,60 [5]; 9,47 [16]	7,595	8,50 [5]; 8,43 [13]	0,065	1,1 [5]; 1,03 [13; 15]; 1,15 [9]	-1,035
				8,41 [16]			
ДМСО	13,404		7,032		6,374		
ДМФА	11,022		7,516	7,41 [12]	3,506		
ДМАА	12,460		9,446		3,010		
Ацетонитрил	8,190		3,789		4,401		
Нитрометан	12,254		6,391	4,73 [19]	5,863	2,40 [5]; 2,419 [15]	3,444
Бутилацетат	13,568		12,589		0,979		
Пиридин	11,826	11,10 [5]; 11,126 [18]	8,943	9,13 [13]; 9,10 [5];	2,883	2,0 [5]; 3,252 [9]	1,883
				9,20 [17]			
Гексан	11,347	11,90 [5]; 11,95 [19]	11,299	11,60 [5]; 11,58 [13]	0,048	0,266 [9; 15]; 0,234 [13]	-0,218
				11,63 [9]			

Интерес представляет сравнение поляризуемостей молекул этиленгликоля, диэтиленгликоля и диоксана. Как известно, отщепление от двух молекул этиленгликоля молекулы воды приводит к образованию молекулы диэтиленгликоля. При этом наблюдается уменьшение общей поляризуемости на $4,4\text{\AA}^3$, электронной — на $1,5\text{\AA}^3$ (разность между удвоенной поляризуемостью молекулы этиленгликоля и поляризуемостью молекулы диэтиленгликоля). При отщеплении второй молекулы образуется диоксан. При этом уменьшение общей поляризуемости равно $5,2\text{\AA}^3$, электронной $1,4\text{\AA}^3$ (разность между поляризуемостью молекул диэтиленгликоля и диоксана). Если предположить, что потеря каждой молекулы воды вызывает одинаковое уменьшение поляризуемости, то уменьшением общей поляризуемости на $0,8\text{\AA}^3$ будет обусловлено замыкание цикла. Это уменьшение связано не с электронной или атомной поляризуемостями, а с ориентационным слагаемым, которое у диоксана отсутствует, так как его дипольный момент практически равен 0. Не случайно поэтому у диоксана (а также у гексана) значения общей и электронной поляризуемостей близки.

Отметим, что некоторые молекулы с различным строением обладают одинаковой общей поляризуемостью, например, молекулы бутилового спирта, глицерина, гексана, пиридина, диметилформамида. Однако значения отдельных слагаемых различны, в частности заметно отличаются электронные поляризуемости молекул, что, вероятно, объясняет различие в химических свойствах веществ.

Сравнение суммарных величин ($\alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{ор}}$) со значениями дипольных моментов молекул определенных закономерностей не выявляет. Но если дипольный момент близок к 0, эта сумма очень мала (диоксан, гексан). Она оказалась самой большой для молекул диметилсульфоксида с наибольшим дипольным моментом.

Нами предпринята попытка разделить сумму ($\alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{ор}}$) на отдельные слагаемые. Сведения об атомной поляризуемости молекул в литературе довольно противоречивы (см. данные об алифатических спиртах). Авторы, как правило, не указывают условий и методов определения. Поскольку исследования атомных поляризаций обычно проводят для веществ, находящихся в паробразном состоянии, можно предположить, что большая часть приведенных данных относится к этому состоянию. В работе [10] атомные поляризуемости получены на основании измерений показателя преломления для $\lambda = 192 \div 60 \text{ см}^{-1}$, что соответствует области их дисперсии. Нет единой точки зрения относительно того увеличивается или уменьшается атомная поляризуемость при переходе от газообразного к жидкому состоянию. Все это затрудняет расчеты и сопоставления. Наиболее

систематические данные получены из работ Боровикова и Егорова [4] для алифатических спиртов. Наблюдаемая закономерность — уменьшение атомной поляризуемости с увеличением углеводородной цепи — довольно правдоподобна. Так как атомная поляризуемость связана со смещением атомных ядер или их групп в молекуле, вероятно, с увеличением углеводородной цепи способность к смещению затрудняется вследствие увеличения энергии связи молекул (или в молекулах) [11]. Но тогда должна затрудняться и ориентация молекул, а следовательно, и ориентационная поляризуемость молекул спиртов должна уменьшаться в гомологическом ряду. Данные последней колонки табл. 1 показывают явную тенденцию к этому. Создается впечатление, что начиная с нонилового, спирты ведут себя в смысле ориентационной поляризуемости как вещества, у которых дипольный момент близок к 0, т. е. ориентационное слагаемое практически отсутствует (отрицательные значения $\alpha_{ор}$ для молекул нонилового, децилового спиртов и диоксана, гексана). Данные спектроскопических [20] и акустических измерений [21] показали, что молекулам нонилового и децилового спиртов характерна плотная упаковка, затрудняющая ориентационную поляризацию. Таким образом, в рассмотренном ряду алифатических спиртов электронная поляризуемость увеличивается, а атомная и ориентационная уменьшаются. Для других гомологических рядов данных пока еще недостаточно, хотя установление подобных закономерностей представляет несомненный интерес.

Полученные значения поляризуемостей молекул были использованы нами для сопоставлений с другими свойствами, для проведения некоторых расчетов. Наибольшего внимания заслуживает обнаруженная связь между поляризуемостью молекул растворителей и константами ионизации электролитов.

В литературе имеются сведения о том, что от поляризуемости частиц зависит их химическая энергия сольватации [1], причем в случае кислот, чем больше поляризуемость аниона, тем меньше его сродство к протону, тем сильнее кислота. С другой стороны, чем поляризуемость аниона больше, тем меньше локализован заряд аниона и тем меньше энергия взаимодействия иона с дипольными молекулами растворителя, тем мень-

Таблица 2

Вещество	a	b
Диэтиламмония пикрат	0,17	0,96
Натрия пикрат	0,75	—4,44
Лития пикрат	0,01	2,84
Калия йодид	0,15	0,01
Серебра нитрат	0,19	0,84
Тетраэтиламмония бромид	0,39	—1,25
Тетраэтиламмония йодид	0,26	—0,37
Тетраэтиламмония хлорат	0,20	0,21
Тетраэтиламмония хлорид	0,21	0,38
Этиламмония пикрат	0,17	1,10
Бромфеноловый синий	0,11	7,43
Бензойная кислота	0,43	6,58
Салициловая кислота	0,25	6,38

ше ее изменение при переходе от растворителя к растворителю. Рассмотрим влияние на эти явления способности молекул растворителя поляризоваться и поляризовать окружающие его частицы. Проведенное нами сопоставление констант ионизации некоторых кислот и солей (pK взяты из работы [22]) в разных растворителях с поляризуемостью молекул растворителей показало, что с ростом поляризуемости молекул растворителя pK кислот и солей растет линейно, т. е. сила электролита падает. Как известно, чем поляризуемость молекулы меньше, тем больше ее поляризующее действие. Следовательно, молекулы растворителя, имеющие меньшую поляризуемость, сильнее поляризуют электролит, способствуя его ионизации. Зависимость обнаружена впервые и заслуживает, несомненно, внимания. Для ряда веществ, растворенных в воде, метаноле, этаноле, пропаноле, ацетоне и диметилацетамиде коэффициенты корреляций между pK и общей поляризуемостью равны 0,97, что говорит о хорошем подчинении прямолинейной зависимости. В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения

$$pK = ax_{\text{общ}} + b,$$

вычисленные по методу наименьших квадратов.

Список литературы: 1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с. 2. Хименко М. Т. Исследование рефрактометрических данных для расчета поляризуемости и радиуса частиц в растворе. — Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1861—1864. 3. Böttcher C. J. F. Theory of electric polarisation. Amsterdam, etc., Elsevier, 1952. 832 p. 4. Боровиков Ю. Я., Егоров Ю. П. Атомные поляризации и физические свойства органических соединений. — Физика жидкого состояния, 1974, № 2, с. 87—94. 5. Справочник химика, т. 1. М.—Л., Госхимиздат, 1963. 1072 с. 6. Reed T. U. Ionized potential and polarisation of molecules. — J. Phys. chem., 1955, v. 59, p. 428—435. 7. Минц С. Взаимодействие протона с молекулами. — В кн.: Термодинамика и строение растворов/АН СССР. М., 1959, с. 152—155. 8. Хименко М. Т., Мельник В. В. Концентрационная зависимость рефракции метилового, этилового, пропилового спиртов в воде и четыреххлористом углеороде. — Укр. хим. журнал, 1970, т. 36, с. 429—431. 9. Смайс Ч. Ф. Диэлектрическая постоянная и структура молекул. М., ОНТИ, 1937. 303 с. 10. Картрайт С., Эррера Ж. Атомная поляризация и адсорбция жидкостей в далекой инфракрасной области. — Журн. физ. химии, 1936, т. 7, с. 830—834. 11. Панченков Г. М. Теория вязкости жидкостей. М.—Л., Госопттехиздат, 1947. 156 с. 12. Шахпаронов М. И., Райхе Б., Ланшина Л. В. Строение жидкого диметилформамида и его растворов в воде. — Физика и физико-химия жидкостей. М., 1973, вып. 2, с. 127—135. 13. Стюарт Г. Структура молекул, физические методы изучения. Харьков — Киев, ОНТИ—ДНТБУ — НКТП, 1937. 353 с. 14. Böttcher C. J. F. Polarizability and radius of ions in solution. — Rec. trav. chim., 1951, v. 70, p. 209—220. 15. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., Высш. школа, 1971. 414 с. 16. Lippincott E. R., Stutmann J. M. Polarizability from δ -function potentials. — J. phys. chem., 1964, v. 68, p. 2926—2930. 17. Уманский В. Э., Лузанов А. В., Кривошей И. В. Расчет поляризуемости доноров и акцепторов в комплексах с переносом заряда. — Журн. структ. химии, 1974, т. 15, с. 1024—1028. 18. Фан Льюнг. Квантовохимический расчет молекулярных характеристик доноров и акцепторов комплексов с переносом заряда. Дис... канд. хим. наук/ХГУ. Харьков, 1976. 145 с. 19. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., Физматгиз, 1961. 231 с. 20. Голик А. З.,

Скрышевский А. Ф., Адаменко И. И. Молекулярное строение жидких и *n*-парафинов и *n*-спиртов.— Журн. структ. химии, 1967, т. 8, с. 1015—1020. 21. Малышев В. И., Шишкина М. В. Изучение ассоциации ряда предельных одноатомных спиртов методом комбинационного рассеяния света.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1950, т. 20, с. 297—303. 22. Справочник химика, т. 3. М.—Л., 1964. 1006 с.

УДК 541.128+541.18

В. И. ПАНТИН, А. В. ЛЕВАШОВ, канд. хим. наук, К. МАРТИНЕК,
д-р хим. наук, И. В. БЕРЕЗИН, чл.-кор. АН СССР

ОБРАЩЕННЫЕ МИЦЕЛЛЫ АОТ В ОКТАНЕ. ИЗУЧЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ВОДЫ ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ

Системы обращенных мицелл поверхностно-активных веществ в неводных растворителях могут служить удобными моделями для выяснения состояния, функции и реакционной способности воды в биомембранах и поверхностных слоях белков (активных центрах ферментов).

Термин «обращенные мицеллы» отражает их принципиальное отличие от обычных мицелл ПАВ в воде: гидрофобные «хвосты» молекул ПАВ контактируют с органическим растворителем, а заряженные или «полярные» головы образуют ядро мицеллы, способное солюбилизовать воду и полярные вещества. Это создает уникальную возможность образовать в неводных средах микроскопические включения, содержащие очень малые и, что важно, точно фиксируемые количества молекул воды. Для изучения свойств микроскопических включений воды как среды и ее влияния на кислотно-основные равновесия в качестве ПАВ была выбрана натриевая соль ди-(2-этилгексил)-ового эфира сульфоянтарной кислоты (АОТ), анионного детергента, обращенные мицеллы которого в октано способны солюбилизовать до 50 молекул воды на молекулу ПАВ [1]. Очистку ПАВ производили по методу, близкому к описанному в работе [2]. При добавлении в раствор 2,4-динитрофенола в октано ПАВ в количестве, достаточном для образования обращенных мицелл, спектр индикатора резко изменяется: появляется новая полоса поглощения с разрешенным максимумом на 405 нм, причем краситель полностью находится в мицеллярной фазе. Этот спектр идентичен спектру 2, 4-динитрофенолята натрия в той же системе, что и свидетельствует об образовании в обращенных мицеллах аниона красителя (или ионной пары). Оказалось, что удается полностью оттитровать анион красителя сильной (трихлоруксусной или трифторуксусной) кислотой без изменения способности мицелл солюбилизовать воду, причем кривые титрования имеют классический вид (рис. 1, а). Было обнаружено, что количество кислоты, затрачиваемое на титрование аниона красителя не зависит от весьма малой концентрации

красителя, но пропорционально концентрации АОТ, выступающего в роли акцептора протона. Такой механизм ионизации индикатора при связывании его в мицеллах вероятен также и

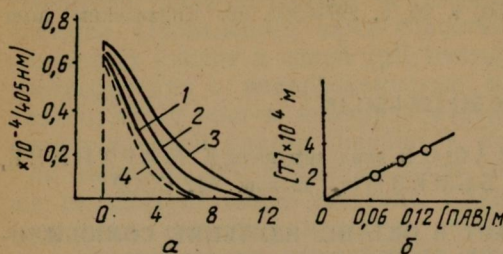


Рис. 1. Зависимость:

a — молярного поглощения (405 нм) 2,4-динитрофенола в системе обращенных мицелл АОТ в октаноле от концентрации добавленной трихлоруксусной кислоты при различных концентрациях ПАВ и воды (последнее значение дано в скобках в виде отношения $[H_2O]/[ПАВ]$): 1 — 0,066 М (3, 5), 2 — 0,066 М (0), 3 — 0,1 М (0), 4 — 0,132 М (0); *б* — концентрации трихлоруксусной кислоты, соответствующей половине максимального молярного поглощения (405 нм), от концентрации ПАВ. Условия: 25°, $5 \cdot 10^{-5}$ М индикатора.

раций $[A]_0$ и $[T]_0$ при условии $[A]_0 \gg [D]_0$ и $[A]_0 \gg [T]_0$ и $K_3 \gg K_1, K_2$ можно получить выражение для зависимости концентрации кислоты, соответствующей двухкратному падению оптической плотности раствора от общей концентрации акцептора

$$[T]' = K_1 + \frac{K_1}{K_2} [A]_0. \quad (1)$$

Использование уравнения (1) для анализа экспериментальных зависимостей (рис. 1, *a*) позволяет заключить, что в исследуемой системе константа диссоциации красителя $K_1 < 10^{-5}$ М и $K_1/K_2 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$. При помощи этих данных можно проанализировать экспериментальные зависимости степени ионизации красителя от рН водного буферного раствора, солюбилизированного мицеллами (рис. 2), имеющими достаточно сложный вид. Учитывая, что $K_2 \gg K_1$ (см. выше), можно полагать, что отклонения от классического вида кривых титрования присущи лишь нижним ветвям (заштрихованная область на рис. 2), а верхний участок ($pH \geq 6$) должен соответствовать неосложненному титрованию одного индикатора. Отсюда из расчета верхних участков

потому, что донорно-акцепторные взаимодействия в неводных средах усилены [3].

Определение pK_a индикатора в «сухих» гидратированных мицеллах АОТ.

Для того чтобы проанализировать приведенные выше кривые титрования, нужно рассмотреть диссоциацию красителя (ДН), акцептора (АН) и добавленной кислоты (ТН) с константами диссоциации K_1, K_2 и K_3 соответственно. Отсюда с учетом уравнений материального баланса для общих концент-

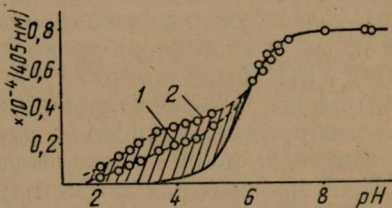


Рис. 2. рН — Зависимость молярного поглощения (405 нм) 2,4-динитрофенола в системе обращенных мицелл АОТ в октаноле при различном содержании воды ($H_2O/ПАВ$):

1—7, 2—14. Сплошная линия получена теоретически исходя из значения рН $pK_a = 5,8$. Условия: 25°, $5 \cdot 10^{-5}$ М индикатора, 0,1 М АОТ; 0,01 М ацетатно-фосфатно-боратный буфер.

кривых на рис. 2 была найдена величина pK_a индикатора, равная $5,8 \pm 0,2$. Это значение слабо изменяется при варьировании количества солюбилизированной воды. Наблюдаемый сдвиг pK_a 2,4-динитрофенола по характеру согласуется с представлениями об уменьшении полярности среды мицелл по сравнению с водой (pK_a красителя в воде равно 4,1 [4]). Найденное значение приближается к значению pK_a красителя в 80% водно-метанольной смеси, равному 5,1, что согласуется с данными [5].

Влияние солюбилизированной воды на спектральные характеристики индикатора. Зависимости молярного поглощения индикатора в мицеллах АОТ от количества солюбилизированной воды обнаруживают три области (рис. 3). Добавление первых порций воды (2 молекулы воды на молекулу ПАВ) или почти не влияет на спектр, или вызывает рН-независимые изменения. Эта область соответствует, по-видимому, гидратации катионов мицелл [6]. При дальнейшем введении воды (до 10—15 молей воды на моль ПАВ) происходят сильные рН-зависимые изменения в спектре, поглощение уменьшается, что соответствует, по-видимому, гидратации анионов сульфогрупп. При добавлении значительных количеств воды (свыше 15 молей воды на моль ПАВ) спектр по форме начинает приближаться к спектру красителя в воде, поглощение возрастает. Вероятно, это связано с образованием и ростом самостоятельной водной фазы внутри мицелл.

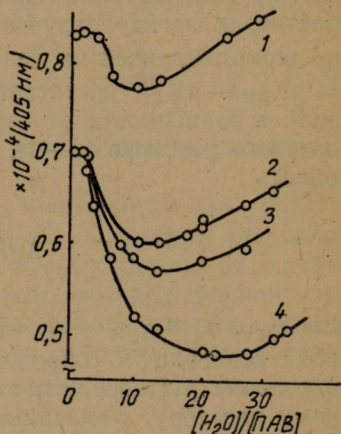


Рис. 3. Зависимость молярного поглощения (405 нм) 2,4-динитрофенола в системе обращенных мицелл АОТ в октане от соотношения $[H_2O]/[ПАВ]$ при различных значениях рН солюбилизованного водного буфера: 1 — 11,5 и 12; 2 — 6,7; 3 — 6,3; 4 — 6,1. Условия см. в подписи к рис. 2.

Список литературы: 1. Higuchi W. I., Misra I. Influence of the chain length of solvent on the solubilization of water by Dioctyl sodium sulfosuccinate.— J. pharm. sci., 1965, v. 51, N 5, p. 455—458. 2. Мартинек К., Левашов А. В., Пантин В. И., Березин И. В. Модель биомембран или поверхностного слоя (активного центра) белковых глобул (ферментов).— Докл. АН СССР, 1978, т. 237, № 1, с. 920—923. 3. Шварц З. М. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М., Мир, 1975, с. 13. 4. Справочник химика, т. 3. Л., Химия, 1965. 384 с. 5. Menger F. M., Donohue J. A., Williams R. F. Catalysis in water pools.— J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 286-288. 6. Ekwall P., Mandell L., Fontell K. System of AOT-p-xylene-water.— J. colloid interface sci., 1970, v. 33, p. 215—220.

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СИЛУ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Показатели констант диссоциации кислот (ВН), находящихся в микроконцентрации ($<0,1$ М) в концентрированных (>2 М) растворах негидролизующихся солей, $pK_{ВН}$, сильно отличаются от термодинамических величин в воде, $pK_{ВН}^{H_2O}$. Значение $\Delta pK_{ВН} = pK_{ВН} - pK_{ВН}^{H_2O}$ достигает 3—4 единиц и может иметь различный знак в зависимости от зарядного типа кислоты [1, 2] и природы солевого раствора [1—4], а также его концентрации. Можно записать

$$\Delta pK_{ВН} = \lg \gamma_{H^+} + \frac{\gamma_B}{\gamma_{ВН}}, \quad (1)$$

где γ_{H^+} , γ_B и $\gamma_{ВН}$ — коэффициенты активности соответственно иона водорода и сопряженных основания (В) и кислоты (ВН) в солевом растворе, отнесенные к бесконечно разбавленному водному раствору. Указанные коэффициенты не зависят от концентрации микрокомпонента, и следовательно, могут быть мерой измерения энергии частиц при переносе их из воды в солевой раствор [1]. С этой точки зрения концентрированный раствор сильного электролита данного состава и концентрации можно рассматривать как ионизирующий растворитель для слабых электролитов, а состояние последних характеризовать аддитивными величинами $\lg \gamma_i$ частиц [5]. Экспериментально определимы $\lg \gamma$ молекулярных форм.

Очевидно, влияние солевых растворов на силу кислоты обусловлено прежде всего выбором параметров солевых растворов, учитывающих как природу ионов соли, так и их концентрацию, и однозначно связанных с величинами $\Delta pK_{ВН}$ или $\lg \gamma_i$.

В условиях дефицита воды, что характерно для солевых растворов с концентрацией более 3М, основную роль играют процессы перераспределения воды между частицами. Термодинамической характеристикой состояния воды в таких растворах является активность воды a_{H_2O} . В концентрированных растворах солей a_{H_2O} изменяется в пределах 0,9—0,1.

Для специфической гидратации частиц, состоящей в реакции присоединения к данной частице n молекул воды, справедливо следующее соотношение [6]:

$$\frac{d \lg \gamma_i}{d \lg a_{H_2O}} = -n. \quad (2)$$

Уравнение применено для характеристики гидратации оснований и сопряженных катионных кислот в сильнокислых водных растворах с переменной активностью воды [6]. Можно предположить, что между n и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ существует зависимость, в первом приближении — пропорциональная:

$$n = k' a_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3)$$

После совместного решения уравнений (2) и (3) при условии, что при $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ $\lg \gamma_i = 0$ получаем

$$\lg \gamma_i = k(1 - a_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4)$$

где $k' = 2,303k$.

Для проверки уравнения (4) были использованы следующие независимые данные:

1. Значения $\Delta p\text{H} = p\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} - p\text{H}_{\text{сол.р.}}$, измеренные для разбавленных ($\leq 0,1\text{M}$) растворов сильных кислот в солевых растворах различного состава с использованием цепей с переносом и стандартных буферных растворов для калибровки электродной системы [1; 2; 7]. Потенциалом на границе солевой раствор — насыщенный раствор KCl согласно [7] можно пренебречь. В этом случае $\Delta p\text{H} = \lg \gamma_{\text{H}^+}$ (при условии, что в стандартном буферном растворе $\gamma_{\text{H}^+} = 1$).

2. Значения ΔpK_{BH} катионных кислот, в частности *o*- и *n*-нитроанилинов по данным работ [1—3]. В работе [3] было установлено, что для *o*-нитроанилина в растворах хлоридов, бромидов и перхлоратов лития, натрия, магния и кальция зависимость $\Delta pK_{\text{BH}} = f(a_{\text{H}_2\text{O}})$ хорошо передается соотношением [3]

$$\Delta pK_{\text{BH}} = 4,0(1 - a_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (5)$$

В солевых растворах, содержащих ионы Cs^+ и R_4N^+ , зависимость нарушается. Если $\lg \gamma_{\text{B}} - \lg \gamma_{\text{BH}} = 0$, что предполагается для H_0 -индикаторов типа *o*-нитроанилина, тогда

$$\Delta pK_{\text{BH}} = \lg \gamma_{\text{H}^+} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}}} = \lg \gamma_{\text{H}^+}. \quad (6)$$

Следовательно, если справедливо уравнение (4), то зависимости $\Delta p\text{H}$ и ΔpK_{BH} от $1 - a_{\text{H}_2\text{O}}$ должны быть линейными и совпадать друг с другом.

3. Значения $p[\text{H}^+] - \text{H}_0$ в растворах сильных кислот ($p[\text{H}^+]$ — показатель концентрации ионов водорода), рассчитанные на основании данных работ [8—10] для растворов сильных кислот (соляной, хлорной и серной) различной концентрации. Эти величины, согласно определению H_0 , равны ΔpK_{BH} и для H_0 -индикаторов должны быть близки к $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ при том же условии стандартизации коэффициентов активности. Следует заметить, что шкала кислотности H_0 , в отличие от других индикаторных шкал, в ряде

работ [11; 12] признана уникальной и отражающей термодинамическую активность a_{H^+} протона в растворе и, следовательно,

$$p[H^+] - H_0 = p[H^+] - p a_{H^+} = \lg \gamma_{H^+}. \quad (7)$$

В таблице приведены параметры линейных уравнений типа $y = a + b(1 - a_{H_2O})$, где $y = \Delta pH$, ΔpK_{BH} и $p[H^+] - H_0$, рассчитанные МНК для указанных выше систем.

Параметры уравнений типа $y = a + b(1 - a_{H_2O})$, где $y = \Delta pH$; $p[H^+] - pH$; ΔpK_{BH} ; $p[H^+] - H_0$; для «кислых» солевых растворов и растворов минеральных кислот, рассчитанные по данным [1; 3; 7—10]

y	Среда	Раст- ворен- ный элект- ролит	n	Интервал a_{H_2O}	r	s_y^2	$a \pm \varepsilon_a^{0,95}$	$b \pm \varepsilon_b^{0,95}$	Источ- ник
ΔpH	Хлорид Ca^{2+} ; бро- миды Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} ; перхлораты Na^+ , Sr^{2+} $LiCl$ 2—8M	HCl HBr $HClO_4$ $C \leq$ $\leq 0,1M$	26	0,902—0,124	0,991	0,0140	$0,173 \pm$ $\pm 0,102$	$3,874 \pm$ $\pm 0,220$	[7]
$p[H^+] -$ $-pH$		HCl $C \leq$ $\leq 0,1M$	7	0,917—0,435	0,999	0,0014	$0,068 \pm$ $\pm 0,056$	$3,986 \pm$ $\pm 0,162$	[1]
ΔpK_{BH}	Хлориды Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , бромид Li^+ , перхлораты Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}	о-нит- роани- лин	25	0,918—0,120	0,982	0,027	$0,373 \pm$ $\pm 0,152$	$3,687 \pm$ $\pm 0,307$	[3]
ΔpK_{BH}	$LiCl$ 2—9 M	о- и п- Нит- роани- лин	8	0,917—0,350	0,998	0,0033	$0,145 \pm$ $\pm 0,100$	$4,075 \pm$ $\pm 0,253$	[1]
$p[H^+] -$ $-H_0$	NaI , $MgCl_2$, $CaCl_2$	H_0 -ин- дика- торы	7	0,860—0,508	0,993	0,028	$0,360 \pm$ $\pm 0,154$	$3,586 \pm$ $\pm 0,481$	[8]
$p[H^+] -$ $-H_0$	H_2SO_4	»	9	0,924—0,162	0,967	0,0109	$0,200 \pm$ $\pm 0,144$	$3,850 \pm$ $\pm 0,321$	[9]
$p[H^+] -$ $-H_0$	H_2SO_4	»	8	0,928—0,190	0,997	0,0081	$0,406 \pm$ $\pm 0,105$	$3,705 \pm$ $\pm 0,256$	[10]
$-H_0$	HCl	»	9	0,924—0,257	0,998	0,0033	$0,391 \pm$ $\pm 0,085$	$3,812 \pm$ $\pm 0,194$	

Из полученных результатов следует, что в растворах солей, содержащих катионы Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , а также в растворах минеральных кислот соблюдается соотношение

$$\lg \gamma_{H^+} = k(1 - a_{H_2O}) + c. \quad (8)$$

Следствием этого уравнения являются аналогичные соотношения для $\Delta pK_{\text{ВН}}$ H_0 -индикаторов и величин $p[\text{H}^+] - \text{H}_0$.

Для солевых растворов, содержащих крупные ионы Cs^+ и R_4N^+ , зависимость (8) не выполняется: значения $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ уменьшаются с ростом концентрации (уменьшением $a_{\text{H}_2\text{O}}$) растворов солей, что наблюдается как в H_0 -, так и в $p\text{H}$ -метрических измерениях, не зависящих от влияния среды на коэффициенты активности H_0 -индикаторов.

Таким образом, растворы негидролизующихся солей, в зависимости от их состава могут быть кислыми, основными (растворы солей с большими катионами) и нейтральными (например, NH_4SCN [7]).

Уравнение (8) универсально только для растворов сильных электролитов, содержащих положительно гидратирующиеся катионы. Для крупных ионов Cs^+ , R_4N^+ $k < 0$, причем $\Delta pK_{\text{ВН}} < 0$. Знак k определяет принадлежность солевых растворов к кислым или основным и тем самым их возможность применения, например в титрометрическом анализе. Увеличение $pK_{\text{ВН}}$ катионных кислот в кислых солевых растворах (LiCl , NaI) применено для титрования слабого основания анилина [13].

С использованием определенных по уравнению (8) значений $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ и данных литературы о $pK_{\text{ВН}}$ рассчитаны значения $\lg \gamma_{\text{В}} - \lg \gamma_{\text{ВН}}$ и, если известны $\lg \gamma_{\text{В}}$, — значения $\lg \gamma_{\text{ВН}}$ некоторых кислот, что позволило оценить изменение силы кислоты под влиянием солевых растворов по сравнению с водой (дифференцирующее действие среды [5]).

На рис. 1 приведены зависимости значений $\Delta pK_{\text{ВН}} - \lg \gamma_{\text{H}^+} = \lg \gamma_{\text{В}} - \lg \gamma_{\text{ВН}}$ кислот различного зарядного типа (ВН , ВН^+ , ВН^{2+} , ВН^{3+} и ВН^-) от $1 - a_{\text{H}_2\text{O}}$ [1; 2]. Принимая $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ в качестве меры основности среды, значения $\Delta pK_{\text{ВН}} - \lg \gamma_{\text{H}^+}$ можно, в соответствии со взглядами Н. А. Измайлова [5], считать характеристикой влияния среды на силу кислот, связанного с различной сольватацией В и ВН , а также эффектами неполярных взаимодействий. Как видно из рисунка, начиная с $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9$ зависимости близки к линейным, что, учитывая уравнение (8), можно объяснить применимостью принципа линейности свободных энергий в форме $\Delta pK_{\text{ВН}_1} = \alpha \Delta pK_{\text{ВН}_2}$ или вытекающего из него уравнения Баннета — Олсена, связывающего между собой различные функции кислотности [14]. С уменьшением активности воды существенно увеличиваются значения $\Delta pK_{\text{ВН}} - \lg \gamma_{\text{H}^+}$ для катионных и уменьшаются для анионных и незаряженных кислот, что можно объяснить более сильным влиянием среды на коэффициенты активности ионных форм по сравнению с молекулярными. Следствием этого является и отчетливо выраженное влияние зарядного типа кислоты на $\Delta pK_{\text{ВН}}$. В то же время влияние со-

левого раствора с уменьшающейся α_{H_2O} на коэффициенты активности отдельных форм кислот различно: увеличение $\lg \gamma$ для молекулярных форм и катионов с небольшими аполярными группами и резкое уменьшение для анионов карбоновых кислот (муравьиная, уксусная). Это свидетельствует о значительно большем вкладе в изменение энергии ионов эффектов специфической гидратации в случае катионов замещенных аммония, чем в случае низкомолекулярных анионов карбоновых кислот, где основной

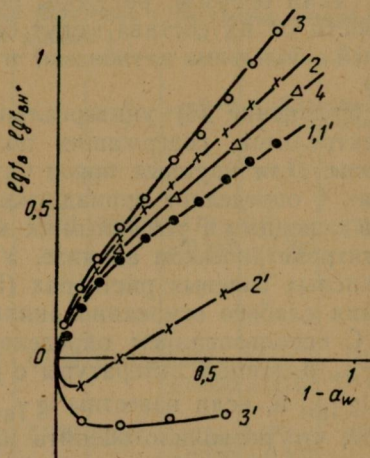
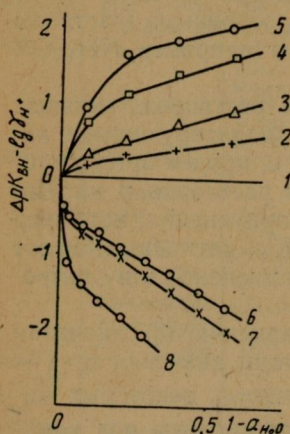


Рис. 1. Зависимость $\lg \gamma_B - \lg \gamma_{BN}$ от $1 - \alpha_{H_2O}$ кислот различного зарядного типа в растворах LiCl по данным [1; 2]:

1 — о и *p*-нитроанилины; 2 — *n*-метил-нитроанилин; 3 — *n*, *n*-диметил-нитроанилин; 4 — двухзарядный катион пентаметил-*p*-фенилендиамина; 5 — трехзарядный катион пентаметил-диэтил-3-азапентил-1,5-диаммония; 6 — уксусная кислота; 7 — муравьиная кислота; 8 — анион хлорофосфата ($ClCH_2PO_3^{2-}$).

Рис. 2. Зависимость логарифмов коэффициентов активности молекул (1—4) и катионов (1'—3') оснований от $1 - \alpha_{H_2O}$ в растворах LiCl (ΔK_{BN} и γ_B из [2]): 1, 1' — *p*-нитроанилин; 2, 2' — *n*-метил-нитроанилин; 3, 3' — *n*, *n*-диметил-*p*-нитроанилин; 4 — анилин.

составляющей энергии гидратации являются ион-дипольные взаимодействия. Об этом можно судить и по результатам расчетов $\lg \gamma_{Ac}$ — с применением электростатической модели Н. Е. Хомутова [15] (радиус ацетат-иона принят равным $2,97 \text{ \AA}$) для растворов LiCl до 2М, в которых диэлектрическая проницаемость равна 50,6, и значениям ΔK_{BN} в этих растворах по данным работы [2].

Характерным для солевых растворов является сильное дифференцирование кислот с различными аполярными группами, в частности, гомологов кислот. Введение аполярных групп сильнее влияет на коэффициенты активности ионных форм кислот, чем молекулярных (рис. 2).

Дифференцирование силы н-алкилкарбоновых кислот, одинаково сильных в воде, в солевых растворах было также объяснено преимущественным влиянием среды на коэффициенты активности ионных форм [16].

Список литературы: 1. *Rosenthal D., Dwyer J. S.* Acid-base equilibria in concentrated salt solutions. I. Potentiometric measurements, indicator measurements, and uncharged bases in dilute acid solutions.—*Journ. phys. chem.*, 1962, v. 66, N 12, p. 2687-2691. 2. *Rosenthal D., Ojawa J. F., Saxton A. D., Lieto L. R.* Acid-base equilibria in concentrated salt solutions. IV. Some bases of various charge types in dilute acid solutions.—*Journ. phys. chem.*, 1965, v. 69, № 5, p. 1588—1595. 3. *Lucas M.* Propriétés acides-bases en solution saline concentrée.—*Bull. Soc. chim. France*, 1966, № 9, p. 2767-2775. 4. *Proudlock W., Rosenthal D.* Acid-base equilibria in concentrated salt solutions. V. Activity coefficients of nonelectrolytes and equilibria involving some uncharged bases in lithium chloride solutions.—*Journ. phys. chem.*, 1969, v. 73, № 6, p. 1695-1701. 5. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. М., Химия, 1976. 488 с. 6. *Carpentier J.-M., Fleury M.-B.* Fonctions d'acidité.—*Bull. Soc. chim. France*, 1973, № 11, p. 2941-2958. 7. *Schwabe K.* Azidität konzentrierter electrolytlösungen.—*Electrochimica acta*, 1967, v. 12, s. 67-93. 8. *Ojeda M., Wyatt P. A. H.* The effects of neutral salts on the Hammett acidity function.—*Journ. phys. chem.*, 1964, v. 68, p. 1857—1862. 9. *Либрович Н. Б., Винник М. И.* Гидролиз н-бутилацетата в водных растворах хлористоводородной и серной кислот.—*Журн. физ. химии*, т. 50, № 1, с. 150—154. 10. *Горощенко Я. Г.* Концепция состояния и описание химических равновесий в гомогенных системах.—*Термодинамика и строение растворов*/Ивановск. хим.-технол. ин-т, 1976, вып. 5, с. 28—38. 11. *Винник М. И.* Функция кислотности водных растворов сильных кислот.—*Усп. химии*, 1966, № 9, с. 1922—1938. 12. *Рыбкин Ю. Ф., Заславский Б. Г., Карпенко М. Г.* Вольта-эффект и кислотность сильных минеральных кислот и оснований.—*Теория растворов*. Алма-Ата, 1971, с. 352—359. 13. *Rosenthal D., Dwyer J. S.* Acid-base equilibria in concentrated salt solution. Acid-base titrations and measurements of pH and H_0 .—*Analyst. chem.*, 1963, v. 35, N 2, p. 161-166. 14. *Гаммет Л.* Основы физической и органической химии. М., Мир, 1972. 543 с. 15. *Хомутов Н. Е.* Коэффициенты активности ионов и их сольватация.—*Журн. физ. химии*, 1967, т. 41, № 9, с. 2258—2265. 16. *Кремер В. А.* О количественной характеристике состояния флотационных реагентов кислотно-основного характера в солевых растворах.—*Растворы флотационных реагентов*. М., Недра, 1973, с. 4—34.

УДК 628.337

С. Г. ТЕЛЕТОВ, канд. хим. наук, А. И. КАШУБА, канд. техн. наук,
М. А. КАЛМЫКОВ

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО КОАГУЛИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ И СУСПЕНДИРОВАННЫХ ВЗВЕСЕЙ ГИДРООКИСИ ЖЕЛЕЗА

Сообщение II

Стремление применить электрический ток для очистки сточных вод насчитывает уже ряд десятилетий. Анализ данных [1] показал, что несмотря на интерес к вопросам очистки реч-

ной воды для питьевых и промышленных целей, а также санитарно-технической очистки сточных вод, сведения о промышленных стоках со взвесями окислов металлов отсутствуют.

В электрических способах очистки предусмотрено использование растворяющихся анодов и постоянного тока, поэтому на анодах из алюминия или железа идет гидролитическое образование * активных гидроокисей алюминия или железа. С целью усилить эффект осаждения авторы работы [2] предлагают воспользоваться свойствами образующихся осадков карбоната кальция и гидроокиси магния. Как известно, подобную смесь реагентов предложил А. Д. Чириков для просветления и очистки разных жидкостей (без применения электрического тока) в разработанном им способе [3].

Использование этих методов в крупных масштабах мало перспективно [1] из-за большого расхода электроэнергии и ее высокой стоимости, большого расхода металла. Однако определенный интерес представляет изучение условий электрокоагулирования и техническая разработка стационарных и передвижных установок малой производительности [4]. Основные характеристики одной из них, предназначенной для обработки природной воды с цветностью до 680 град: производительность 200—250 м³/сут; антрацитовый фильтр; на аноде используются отходы алюминия.

Метод, разработанный группой Л. А. Кульского [1] в 1945 г., позволивший намного улучшить технологию очистки днепровской воды, широко внедрен в практику. Режим действия установки характеризуется следующим: 1) слабый электроток постоянного или переменного напряжения при потенциале ниже потенциала разложения воды; 2) электроток совместно с коагулянтом, что снижает потребление электролита до 50% и создает для гидролиза солей такие условия, которые стабильно (в присутствии бикарбонатов) обеспечивают образование крупных адсорбционно-активных хлопьев со значительным эффектом скорости осаждения; 3) расход электроэнергии составляет от 3 до 15 Вт/м³ для днепровской воды различного времени года.

В последнее время возрос интерес к явлению электрокоагуляции [5]. Часть авторов находит объяснение этому процессу в действии продуктов электролиза (Фрейндлих), концентрирующихся в электродном пространстве и вызывающих коагуляцию по типу электролитной. Ряд авторов причиной процесса считает поляризационные явления и деформацию ДЭС [6] и даже непосредственную разрядку дисперсных частиц [7]. Известны многочисленные попытки воздействия постоянным электрическим полем на эмульсии и суспензии [8] как средство разруше-

* Поэтому данный метод вряд ли можно назвать безреагентным (в чистом виде).

ния, например, масляных эмульсий в процессах очистки промышленных стоков [9]. В нашем примере с золом [10] электроды погружены непосредственно в боковую жидкость, следовательно, разрядка исключается. Платина в качестве электрода исключает возможность образования (действия) побочных продуктов, химический состав и концентрация электролита в боковой жидкости — образование продуктов электролиза, нарушающих устойчивость золя.

Положительные результаты, полученные нами в лабораторных условиях на золе и суспензиях гидроокиси железа [10; 11], позволили перейти к изучению влияния электрообработки на шламах окислов металлов в промышленных стоках*. Сведений об обработке электрическим током промышленных стоков с окислами металлов нами в литературе не обнаружено. В разрабатываемом нами методе электростатической коагуляции (интенсификации осаждения суспензий окислов металлов) в силу ряда соображений материалом электродов служит медь [13]. По нашему мнению, предлагаемый метод относится к безреагентным, поскольку анод не вырабатывает коагулянта. При обработке электротоком промышленного стока, проходящего через лоток-коагулятор, частицы шламов испытывают электростатическое действие поля. По нашим данным, в зависимости от удельной затраченной мощности электрического тока скорость процесса осаждения в промышленном стоке увеличивается в 2—3 раза.

Опыты на лабораторном коагуляторе. Экспериментальная часть лабораторного исследования метода электростатической коагуляции проводилась на НЛМЗ в условиях электросталеплавильного цеха.

Сточные воды газоочистки ЭСПЦ забирали из лотка, подающего стоки в горизонтальный отстойник, насосом КАМА-3 производительностью 1,5 м³/ч при напоре 20 м. Из насоса по напорному трубопроводу воду подавали в электрокоагулятор. Он представляет собой цилиндр из оргстекла, внутри которого расположены медные электроды.

При прохождении тока через жидкость, движущуюся по электрокоагулятору, происходит обработка сточных вод. Наблюдается увеличение скорости осаждения взвешенных частиц, что возможно при изменении их размера — флокуляции (агломерации) [14].

Полупроизводственные испытания метода электростатической коагуляции. Для полупроизводственных испытаний был изготовлен электрокоагулятор из меди. Конструкция анода из ряда стержней позволяет регулировать подводимую мощность. Для обработки сточных вод электрокоагулятор помещали в лоток, подающий воду для осветления в отстойник. Конструкция коагу-

* Получена их коллоидно-химическая характеристика [12].

лятора и полупроизводственные испытания описаны в работе [15].

Исследования в условиях НЛМЗ показали, что в результате воздействия на сточные воды газоочисток электросталеплавильных печей электрического поля увеличивается скорость осаждения взвешенных веществ. Из данных изучения условий обработки сточных вод газоочисток ЭСПП следует, что на эффективность и скорость процесса укрупнения взвеси влияют напря-

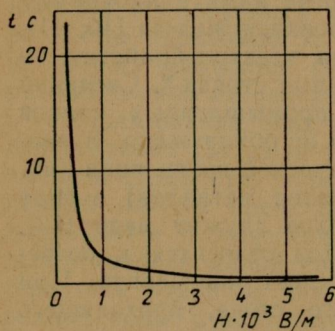


Рис. 1. Зависимость времени t электростатической коагуляции от напряженности H приложенного поля.

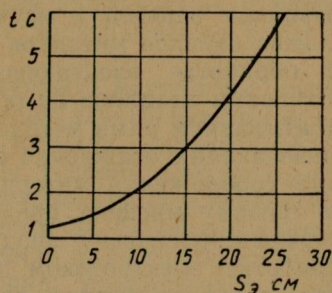


Рис. 2. Влияние расстояния между электродами $S_{\text{э}}$ на время t электростатической коагуляции (приложенное напряжение $U = 100 \text{ В}$).

женность приложенного поля и время обработки стоков. Результаты лабораторных исследований представлены на рис. 1, 2.

На основании обобщения результатов производственных исследований мы сделали вывод о том, что для обработки рассматриваемых стоков в электрическом поле оптимальными являются параметры:

Напряженность электрического поля	$1 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^3 \text{ В/м}$
Расстояние между электродами	0,1 м
Время обработки	2 с

Указанные параметры определены как оптимальные на основании следующих соображений: 1) воздействие на сточные воды электрического поля напряженностью выше $1,2 \cdot 10^3 \text{ В/м}$ практически не сокращает время эффективного воздействия, увеличивающего скорость осаждения взвеси; 2) уменьшение расстояния между электродами менее 0,1 м неизбежно приводит к усложнению конструкции электрокоагулятора, связанному с предотвращением замыкания электродов; 3) увеличение расстояния между электродами обуславливает снижение напряженности поля до значений, меньших оптимального, и вызывает необходимость повышения питающего напряжения.

Учитывая условия электробезопасности эксплуатации установок электростатической коагуляции и то, что промышлен-

ностью выпускаются источники постоянного тока (выпрямители), обеспечивающие стабильное напряжение 110—125 В, считаем это напряжение оптимальным для осуществления разработанного нами способа интенсификации процесса осаждения взвеси.

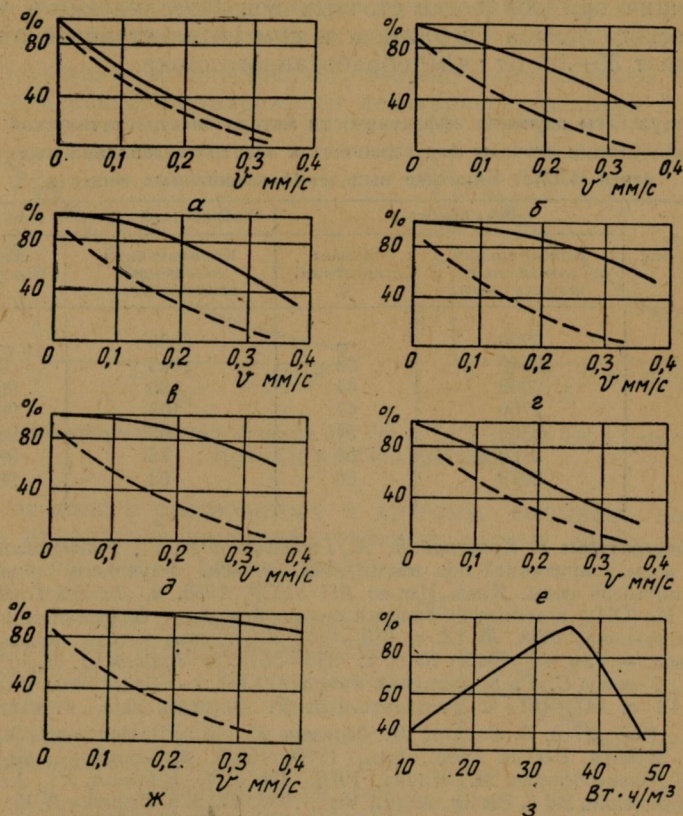


Рис. 3. Зависимость гидравлической крупности и эффективности осветления сточных вод газоочисток электросталеплавильных печей от затраченной электроэнергии, Вт · ч на 1 м³:

а — 22; б — 25; в — 26,9; г — 27,7; д — 34,5; е — 44; ж — 35; з — зависимость осветления от удельного расхода электроэнергии ($u_0 = 0,2$ мм/с).

Предлагаемый метод обработки сточных вод путем воздействия электрического поля интенсифицирует процесс осаждения взвеси в 2—3 раза по сравнению с существующими химическими методами. Результаты проведенных исследований приведены в таблице и на рис. 3.

Критерием сравнения эффективности воздействия электрического поля на скорость осаждения взвешенных веществ нами принят расход электроэнергии, затраченной на обработку одного

кубометра сточных вод, обеспечивающий максимальную скорость осаждения взвеси. При найденных нами условиях можно получить флоккулы частиц взвеси до 2—3 мм в поперечнике, максимальный размер отдельных хлопьев достигает 8—10 мм.

Наибольшая эффективность процесса электростатической коагуляции при обработке сточных вод Новолипецкого металлургического завода (и близких к ним по электропроводности) составляет 35—36 Вт · ч/м³ обработанного стока.

Результаты изучения эффективности метода электростатической коагуляции сточных вод газоочисток электросталеплавильных печей НЛМЗ. Кинетика выпадения взвешенных веществ

Время от начала опыта, мин	Без обработки		С обработкой: $I=18$ А; $E=1,25$ кВ/м	
	Концентрация взвешенных веществ, мг/л	Эффект осветления, %	Концентрация взвешенных веществ, мг/л	Эффект осветления, %
0	5200	—	5200	—
3	3840	26	2345	55
5	2902	44	185	96,5
10	2760	47	103	98,1
30	2388	54	90	98,3
45	2180	58	75	98,6
60	2079	60	63	98,8

Список литературы: 1. Кульский Л. А., Гороновский И. Т., Рыбинский М. И. Очистка воды коагуляцией под током. Отд. оттиск. Улучшение технологий очистки питьевой воды. Киев, Изд-во АН УССР, 1955. 2. Лебедев Г. И. Роль CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в процессах очистки питьевой воды. — Водоснабжение и санитарная техника, 1938, № 12, с. 688—692; Улучшение метода очистки природных вод. — Там же, 1946, № 9, с. 556—561. 3. Грицан Д. Н., Симонова В. М., Телетов С. Г. Коллоидная химия в ХГУ. — Труды хим. ф-та ХГУ, 1955, т. 13, с. 147—161. 4. Ярославский З. Я. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1965. 27 с. 5. Sonntag H., Strenge K. Koagulation und Stabilität disperser Systeme. Berlin, Acad., Ver., 1970. 155 S. 6. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. М., Наука, 1976. 328 с. 7. Edelman K. Lehrbuch der Kolloidchemie, Bd 1. Berlin, Acad., Ver., 1968. 400 S. 8. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л., Химия, 1971. 68 с. 9. Панченко Г. М., Цабек Л. К. Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле. М., Химия, 1969. 126 с. 10. Телетов С. Г., Виноградская Р. Г., Кашуба А. И. Коагуляция золя гидрооксида железа в поле электрофореза. — Коллоид. журн., 1976, т. 38, с. 1198—1200. 11. Кашуба В. Д., Кашуба А. И., Телетов С. Г. Интенсификация процесса осаждения суспензий окислов металлов в промстоках (электрофоретическая задача). — В кн.: Новейшие методы очистки и использования промышленных и коммунально-бытовых сточных вод. Баку, 1972, с. 46. 12. Телетов С. Г., Калмыков М. А., Шильце Б. Изучение коллоидно-химической характеристики шламов из окислов металлов в промстоках. — Вестн. Харьков. ун-та. Вопросы электрохимии, 1976, № 39, с. 73—77. 13. Новые вопросы современной электрохимии/Под ред. Дж. Бокриса. М., ИЛ, 1968. 328 с. 14. Кашуба А. И., Мишина Г. П. Лабораторные исследования метода электростатической коагуляции. — Тр. ВНИИВодгео. М., 1973, вып. 40, ч. 1, с. 112—124. 15. Кашуба А. И. Исследование методов подготовки воды в системах водоснабжения газоочисток электросталеплавильных печей. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1975. 21 с.

А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук, В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук,
Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук, О. В. КОСТИЦИНА,
Т. Н. СВЯТСКАЯ

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ВОДОЙ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Отсутствие количественной теории, позволяющей предсказать изменение растворимости неорганических солей при пере-

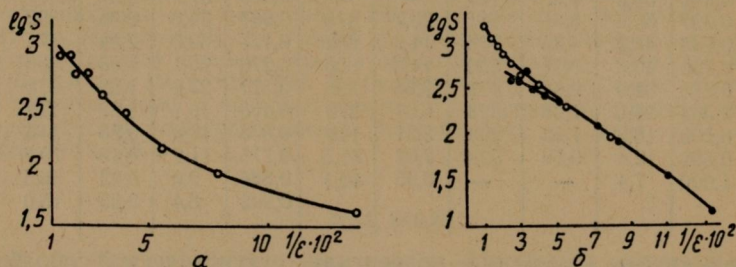


Рис. 1. Зависимость растворимости KI (а) и LiCl (б) от $1/\epsilon$ в смесях ТГФ — H_2O (○) и ТГФ — ЭГ (●).

ходе от одного растворителя к другому, вызывает необходимость накопления экспериментальных данных об их растворимости в различных растворителях и их смесях.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования растворимости солей LiCl и KI марки «особо чистые» в бинарных смесях тетрагидрофурана (ТГФ) с водой и этиленгликолем (ЭГ) при 25°C (таблица, рис. 1, 2). Растворители очищали по известным методикам [1; 2]. Насыщенные растворы, приготовленные растворением точной навески соли в определенном объеме смешанного растворителя, выдерживали в воздушном термостате при $25 \pm 0,05^\circ C$ в течение 24 ч. Концентрации исследуемых солей в насыщенных растворах определяли весовым методом и методом пламенной фотометрии на приборе ФПЛ-1 после достижения фазового равновесия. Для выделения спектральных линий калия применяли интерференционные светофильтры шириной пропускания в середине максимума $\Delta\lambda \leq 13$ нм, максимум пропускания

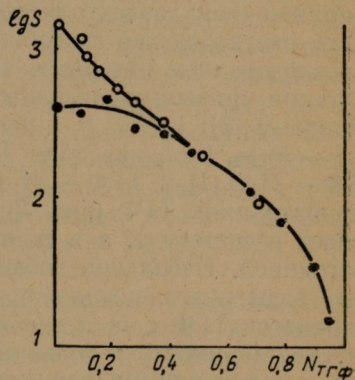


Рис. 2. Зависимость растворимости KI от содержания ТГФ в смесях ТГФ — H_2O (○) и ТГФ — ЭГ (●).

для измерения эмиссии калия соответствовал длине волны $\lambda = 768 \pm 5$ нм.

Растворимость LiCl и KI в смесях ТГФ — H₂O и
ТГФ — ЭГ при 25° С

ТГФ — H ₂ O						ТГФ — ЭГ			
N _{ТГФ}	ε	KI		LiCl		N _{ТГФ}	ε	KI	
		S м/л	S г/л	S м/л	S г/л			S м/л	S г/л
0,042	68,0	6,87	1141	—	—	0,000	37,7	2,27	377
0,097	56,6	5,31	881	20,7	878	0,087	34,6	2,36	392
0,143	48,2	4,45	738	14,9	632	0,177	30,5	2,84	471
0,200	40,0	3,35	556	14,3	606	0,270	26,1	1,86	308
0,273	32,0	2,64	429	9,35	396	0,371	22,6	1,62	270
0,368	24,6	1,98	328	6,37	270	0,463	19,1	1,28	212
0,500	18,3	1,22	203	3,31	140	0,668	13,8	0,88	146
0,692	12,6	0,56	92,4	2,02	85,5	0,775	11,2	0,48	79,7
1,000	7,4	—	—	0,95	40,1	0,886	9,0	0,22	36,5
						0,942	8,4	0,09	15,0

Результаты измерений подвергали статистической обработке. Сходимость результатов, полученных весовым методом и методом пламенной фотометрии, была в пределах ошибки измерения (3—5 %), определенной статистически при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

Согласно рис. 1, по мере увеличения содержания ТГФ в смешанном растворителе растворимость LiCl и KI резко уменьшается с понижением диэлектрической проницаемости, а следовательно, и его растворяющей способности. Зависимость $\lg S$ солей от $1/\epsilon$ в исследованном интервале нелинейны; между тем, для отдельных участков кривых справедливо уравнение, предложенное Н. А. Измайловым [3]: $\lg S = A + B/\epsilon$, где A , B — постоянные. Кривые $\lg S - N_{\text{ТГФ}}$ (мольная доля ТГФ) для смешанных растворителей ТГФ — H₂O (I) и ТГФ — ЭГ (II) имеют различный ход при малых концентрациях ТГФ (рис. 2): растворимость соли довольно резко падает в системе I, а в смесях ТГФ — ЭГ остается практически постоянной. Небольшие добавки ТГФ по разному влияют на структуру воды и этиленгликоля: в системе I возможно образование ассоциатов ТГФ с H₂O в области небольших концентраций ТГФ [4]. Растворимость в большой мере зависит от степени сольватации ионов и ионных пар растворенного вещества, поэтому естественным следствием различного изменения сольватирующей способности смешанных растворителей в этом интервале состава ($N_{\text{ТГФ}} \leq 0,2$) является, по нашему мнению, такой характер изменения растворимости. Для $N_{\text{ТГФ}} > 0,5$ растворимость становится практически одинаковой в обеих системах, т. е. растворяющая способность изодиэлектрических и изомольных смесей ($\epsilon < 18 \div 20$), богатых ТГФ, определяется в основном содержанием тетрагидрофурана.

Таким образом, структурные особенности смешанных растворителей ТГФ — H_2O и ТГФ — ЭГ проявляются не только на свойствах разбавленных растворов, что было показано ранее [5; 6], но влияют и на свойства насыщенных растворов электролитов.

Список литературы: 1. Органические растворители/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др. М., ИЛ, 1958. 518 с. 2. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Б. Кейла. М., Мир, 1966. 751 с. 3. Измайлов Н. А., Красовский И. В., Вайль Е. И. Закономерности при растворении солей сильных электролитов в неводных растворителях. — Докл. АН СССР, 1950, т. 74, с. 91—94. 4. Baumgarther E. K., Atkinson Z. Ultrasonic velocity in nonelectrolyte-water mixtures. — J. phys. chem., 1971, v. 75, № 15, p. 2336-2340. 5. Шкодин А. М., Подоляно В. А., Грицан Л. Д. Інверсія рухливості іонів в розчинах солей літію в сумішах води з тетрагідрофураном. — Доп. АН УРСР. Серія Б, 1974, т. 19, с. 820—823. 6. Грицан Л. Д. Исследование растворов солей лития и натрия в бинарных смесях тетрагидрофурана с водой и этиленгликолем методом электропроводности. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 1974. 30 с.

УДК 546.88

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук, А. В. КАШОЛКИН,
В. Н. БАУМЕР

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИСЕЛЕНИДА НИОБИЯ

Дихалькогениды переходных металлов имеют слоистую структуру и обладают значительной анизотропией, иногда определяемой как квазидвумерность свойств монокристалла. Двумерность электронных свойств еще ярче проявляется после интеркалирования, т. е. введения в вандерваальсовы промежутки между слоями MX_2 молекул органических веществ или других частиц [1]. Интерес к исследованию интеркалированных материалов — новому классу веществ с необычными свойствами объясняется перспективами их применения. В частности, установлено, что с помощью интеркалирования можно изменять температуру сверхпроводящего перехода у NbSe_2 , TaS_2 и др. [1; 2].

Получение кристаллов NbSe_2 и некоторые их свойства. Сырьем для выращивания монокристаллов служит шихта и кристаллический иод марки осч. Для получения шихты навески ниобия и селена марки о.с.ч. в отпаянной эвакуированной ($5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.) кварцевой ампуле нагревали со скоростью 50 град/ч до $750-800^\circ\text{C}$, после чего ампулу выдерживали при этой температуре в течение 30 ч. Получали мелкокристаллический порошок шихты черного цвета, идентифицируемый рентгенографически как NbSe_2 . Выращивали монокристаллы методом химического транспорта, основанном на реакции $\text{NbSe}_2(\text{кр}) + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{NbI}_4(\text{г}) + \text{Se}_2(\text{г})$. Равновесие обратимой реакции сдвинуто вправо при $T > 770^\circ\text{C}$ и влево при более низкой температуре. Для проведения реакции

растворения шихты выбрана температура 800° , а для выращивания монокристаллов — 725°C , хотя из-за медленного снижения температуры от зоны реакции к зоне роста кристаллы обычно растут при температуре $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$. Выращивание проводили в трехзонной печи по следующей технологии. Эвакуированную ($5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) кварцевую ампулу длиной 30 см и диаметром 1,5 см с навеской шихты и иода (из расчета 5 мг/см^3) помещали в печь. Сначала в течение 24 ч температура в зоне роста и запорной зоне поддерживалась около 875° , а в зоне реакции примерно 300° вследствие подогрева от соседней зоны. После растворения в зоне роста всех зародышей кристаллизации температура в зоне реакции, где расположена шихта, поднималась до 800° , а в зоне роста снижалась со скоростью $1\text{--}2$ град/ч до 725°C . Стационарный режим роста (800° в зоне реакции, 725° в зоне роста и 875° в запорной зоне) поддерживался в течение 120 часов. В результате вырастают монокристаллы размером до $10 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$, темно-зеленого цвета, ограниченные блестящими гранями. Габитус кристаллов: тонкие пластинки прямоугольной формы или в виде правильных шестиугольников.

Кристаллы диселенида ниобия имеют металлический тип проводимости с удельной электропроводностью $2 \cdot 10^4 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ и температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 7,3\text{K}$. Параметр кристаллической решетки $C = 12,54 \text{ \AA}$. Методом Фудживары [6] было найдено, что величина ОКР равна $1\text{--}2 \text{ мм}$, а их разориентировка — $10\text{--}15'$.

Интеркалирование образцов. Известно два способа введения атомов и молекул в структуру кристаллов дихалькогенидов переходных металлов: термический и электрохимический. В первом [4] кристалл погружается в жидкий интеркалянт и выдерживается в нем при определенной температуре, во втором [5] интеркалянт вводится при разряде соответствующего иона на кристалле как на катоде. Почти всегда внедрение частиц сопровождается изменением объема кристалла и его электрофизических свойств. Интересно проследить за изменением электросопротивления и структуры кристалла при интеркалировании. Мы использовали второй способ интеркалирования образцов, на которые подпаяны с помощью индия контакты для измерения электросопротивления четырехзондовым методом. Пластинку из кристаллов размером $3 \times 2 \times 0,01 \text{ мм}^3$, получаемую скалыванием тонких слоев липкой лентой, укрепляли на покровном стекле, контактные участки покрывали лаком. При скалывании блоки в отдельной пластинке уменьшались от $1\text{--}2$ до $0,2\text{--}1 \text{ мм}$.

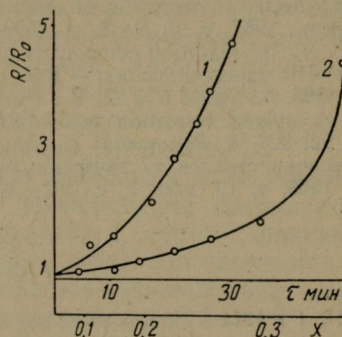
Интеркалирование водородом проводили в $0,1 \text{ н.}$ водном растворе HCl при токе через ячейку $5 \cdot 10^{-5} \text{ А}$. На катоде осуществлялся процесс $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Анодом служит платиновая пластинка. В процессе электролиза образец разбухает, причем наблюдались случаи увеличения его толщины до 100 раз.

Увеличение массы образца, в отдельных случаях в десятки раз, по-видимому, указывает на то, что кроме водорода в этих условиях внедряются молекулы воды [2].

На рисунке приведена зависимость электросопротивления образцов вдоль слоев ($R_{||}$) и перпендикулярно им ($R_{\perp}$) от продолжительности интеркалирования и количества внедренного водорода x , где x — стехиометрический коэффициент в условной формуле H_xNbSe_2 . Этот коэффициент рассчитывали по количеству электронов, прошедших

Некоторые данные об изменении структуры кристаллов $2H-NbSe_2$ при интеркалировании (режим: 0,1 н. водный раствор HCl , ток $50 \cdot 10^{-6}$ А)

Номер образца	$R_{ }/R_0$	Параметр C , Å	Характеристика изменений
1	2	12,65	Образец увеличился по толщине в 5 раз. На рентгенограмме присутствуют точечные фрагментированные пятна
2	4	12,84 13,30	Присутствуют две фазы с разным параметром, структура текстурирована
3	8	13,40	Образец увеличился по толщине в 50 раз, на рентгенограмме текстурированные кольца



Зависимость отношения R/R_0 от продолжительности интеркалирования:

1 — для сопротивления вдоль слоев $R_{||}/R_0$; 2 — перпендикулярно к слоям $R_{\perp}/R_0$.

через ячейку, при допущении, что каждый электрон разряжает один ион водорода [2]. По оси ординат отложено отношение сопротивления образца к начальному R/R_0 . Из графиков видно, что сопротивление в обоих направлениях сильно возрастает. Причиной увеличения $R_{||}$ служит, по-видимому, заполнение зоны проводимости носителями, поставляемыми водородом. Определенный вклад вносят и нарушения совершенства кристалла, возникающие при интеркалировании. Съемка лауэграмм показывает что уже на начальной стадии интеркалирования, когда $x \leq 0,1$, наблюдается фрагментация блоков, усиливающаяся с увеличением R/R_0 . По достижении $R/R_0 \geq 4$ происходит расслоение разбухшего кристалла, а лауэграмма представляет собой рентгенограмму от текстурированного поликристалла. Одновременно увеличивается параметр C . Рост $R_{\perp}$ является, по-видимому, след-

ствием раздвижения слоев MX_2 , т. е. увеличения вандерваальсова промежутка. Анализ данных об изменении структуры образцов при интеркалировании показывает, что интеркалирование водородом в 0,1 н. соляной кислоте сопровождается существенным изменением кристаллической структуры и электропроводности образцов.

Список литературы: 1. *Wilson J. A., Yoffe A. D.* The transition metal dichalcogenides. — *Advances in physics*, 1960 v. 18, No 73, p. 193-335. 2. *Murphy D. M., Disalvo F. J.* Properties of H_xTaS_2 correlation between the superconducting T_c and an electronic instability in layer compounds. — *J. chem. phys.*, 1975, v. 62, No 3, p. 967-972. 3. *Kershaw R., Vlasse M., Wold A.* The preparation and electrical properties of niobium selenide and tungsten selenide. — *Inorg. chem.*, 1967, v. 6, No 8, p. 1599-1602. 4. *Gamble F. R., Klemm R. A., Osiecki J. H.* Intercalation compounds of layer structure crystal. A. Class of organometallic superconductors. — *Bul. of the Am. Phys. Soc.*, 1970, v. 15, No 3, p. 395. 5. *Subba Rao G. V., Tsang T. C.* Electrolysis method of intercalation of layered transition metal dichalcogenides. — *Mat. res. bul.*, 1974, v. 9, p. 921-926. 6. *Ровинский Б. М., Костюкова Е. П.* Количественная оценка монокристаллов по лауэграммам высокого разрешения. — *Кристаллография*, 1968, т. 13, вып. 2, с. 302—306.

УДК 632.952

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, В. Х. ДАНГ, канд. хим. наук,
В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДОМ И 2,4,5-ТРИХЛОРФЕНОЛЯТОМ МЕДИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) и 2, 4, 5-трихлорфенолят меди (ТХФМ), являющиеся высокоактивными пестицидами, в смеси с γ -изомером гексахлорциклогексана составляют основу комбинированного протравителя семян фентиурама. В процессе прогрессивного диспергирования и тщательного перемешивания порошков в струйных мельницах и в смесителях уже при средних размерах частиц (3—5 мкм) наблюдаются случаи саморазогрева, залипание и другие нежелательные явления.

Анализ физико-химических данных этой сложной системы показал, что перечисленные явления возникают в результате химического взаимодействия между ТМТД и ТХФМ под влиянием сильного механического воздействия на смесь порошков [1; 2].

Изучение механизма этой реакции позволило установить, что ТМТД и ТХФМ вступают в реакцию в эквимольном соотношении, а в качестве ее продуктов при этом образуются 2, 4, 5-трихлорфенол, хелатные комплексы меди и сероводород. В результате реакции из одного моля ТМТД образуется один моль

сероводорода, а из одного моля ТХФМ — два моля 2, 4, 5-трихлорфенола. Экспериментальные данные, полученные при определении степени превращения по количеству выделившегося сероводорода и образовавшегося трихлорфенола, удовлетворительно совпадают (разница между ними составляет в среднем 2—3%).

Кинетику реакции между ТМТД и ТХФМ изучали, определяя количество выделившегося сероводорода на специально собранной для этой цели установке, состоящей из реакционного сосуда и ряда склянок, заполненных насыщенным подкисленным раствором хлористого кадмия. Наличие двухтрехходовых кранов позволяло подключить склянки-поглотители группами в определенной последовательности и в нужный момент времени переключить их. За основными поглотителями стояли контрольные: слабый подкисленный раствор KMnO_4 в них никогда не обесцвечивался, что гарантировало полное поглощение сероводорода раствором в первых поглотителях.

Процесс протекал непрерывно с полным поглощением выделяющегося сероводорода при переключении потока последовательно через группы поглотителей в строго фиксируемые моменты времени (обычно через 10 мин). По окончании опыта определяли количество выделившегося сероводорода в каждой группе склянок йодометрическим титрованием.

Изучив зависимости количества выделившегося сероводорода от времени удалось установить, что после индукционного периода скорость выделения его сравнительно быстро возрастает, достигая максимума, затем также быстро падает.

Известно, что кинетика различных топохимических процессов хорошо описывается уравнением Колмогорова—Ерофеева [3]. $\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n)$, где $n \leq 4$, или в логарифмической форме: $\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg k + n \lg \tau$.

Представляло интерес изучить применимость этого уравнения к описанию кинетики твердофазной реакции между ТМТД и ТХФМ. В качестве исходных служили количества выделившегося сероводорода за время, прошедшее с начала опыта τ . Эти данные использованы для расчета скорости реакции, степени превращения реагентов и логарифмической функции $\lg[-\lg(1 - \alpha)]$ (табл. 1).

По расчетным данным (табл. 1) построены графики скорость — время, α — время и $\lg[-\lg(1 - \alpha)] - \lg \tau$ (рис. 1). Ход кривой скорость — время совпадает с характером зависимости количества выделившегося сероводорода от времени. Интегральная кривая α — время имеет S-образную форму. На графике в координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)] - \lg \tau$ можно выделить три прямых участка, которые описываются топкинетическим уравнением Колмогорова—Ерофеева или в его логарифмической форме. Границы этих участков принимаем за пределы применимости этого уравнения реакции между ТМТД и ТХФМ, протекающей в твердом состоянии.

Получены данные о влиянии степени измельчения исходных компонентов на кинетику процесса (табл. 2, рис. 2).

Смеси составлены из узких фракций реагирующих веществ. Сравнение между собой кривых 1, 2 и 3 показывает различие

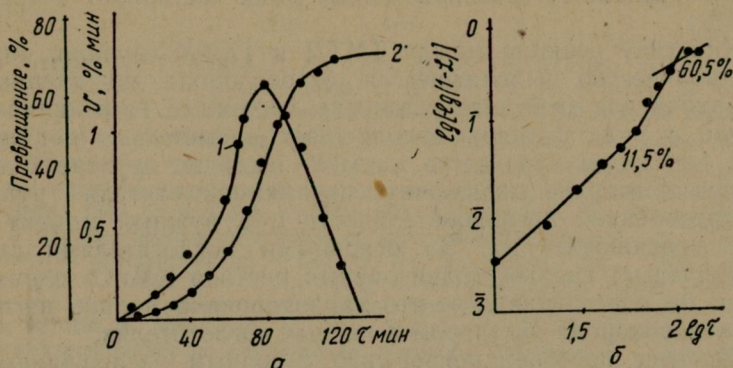


Рис. 1. Кинетика твердофазной реакции между ТМТД и ТХФМ: а) зависимость от времени τ , скорости v (1) и процента превращения (2); б) применимость уравнения Колмогорова—Ерофеева в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ и $\lg \tau$.

в скорости процесса, происходящее изменение размера исходных частиц тетраметилтиурамсульфида, а сравнение кривых 2, 4 — различие вследствие разного размера исходных частиц 2, 4, 5-трихлорфенолята меди. Судя по этим данным, скорость

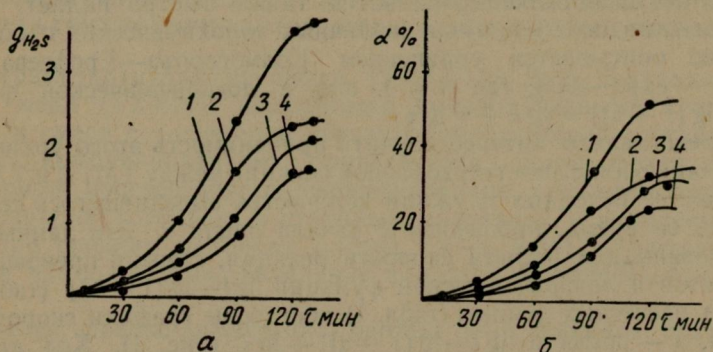


Рис. 2. Влияние степени измельчения на процесс химического взаимодействия между ТМТД и ТХФМ. Средний размер частиц ТХФМ и ТМТД соответственно, мкм:

1 — 54; 90; 2 — 90; 54; 3 — 90; 90; 4 — 90; 125.

процесса зависит от степени измельчения обоих компонентов смеси. Существенную роль играет при этом крупность частиц ТХФМ. Так, при постоянном размере частиц ТМТД уменьшение среднего размера частиц ТХФМ в 1,7 раза приводит к уве-

личению степени превращения реагентов в 1,74 раза. Размер частиц ТМТД меньше сказывается на скорости процесса. Уменьшение в 2,3 раза среднего размера его частиц при неизменном размере частиц ТХФМ ведет к повышению степени превращения компонентов всего в 1,37 раза.

Таблица 1

Реакция между ТМТД и ТХФМ в твердом состоянии

τ , мин	$g_{H_2S}^r$	$\frac{\Delta g}{\Delta \tau} 10^2$	Степень пре- вращения α_1 , %	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \tau}$	$\lg [-\lg (1-\alpha)]$	$\lg \tau$
10	0,050	0,50	0,73	0,073	3,5051	1,0000
20	0,135	0,85	1,98	0,125	3,9395	1,3010
30	0,285	1,50	4,18	0,220	2,2672	1,4771
40	0,510	2,25	7,48	0,330	2,5289	1,6021
50	0,782	2,72	11,47	0,399	2,7243	1,6990
60	1,223	4,41	17,94	0,602	2,9340	1,7782
70	1,935	7,12	28,39	1,045	1,1614	1,8451
80	2,773	8,38	40,68	1,229	1,3556	1,9031
90	3,506	7,33	51,44	1,076	1,4966	1,9542
100	4,122	6,16	60,48	0,904	1,6055	2,0000
110	4,492	3,70	65,90	0,542	1,6695	2,0414
120	4,659	1,67	68,88	0,298	1,7050	2,0792
130	4,740	0,81	69,54	0,066	1,7128	2,139

Таблица 2

Влияние степени измельчения компонентов смеси на процесс химического взаимодействия между ними

τ , мин	Средний размер частиц ТХФМ, мкм							
	90		90		90		54	
	Средний размер частиц ТМТД, мкм							
	125		90		54		90	
	g	α	g	α	g	α	g	α
10	0,020	0,30	0,023	0,33	0,062	0,93	0,110	1,62
30	0,094	1,38	0,116	1,70	0,22	3,4	0,332	4,37
60	0,284	4,17	0,451	6,62	0,625	9,18	1,023	15,01
90	0,844	12,39	1,092	16,03	1,692	24,83	2,356	34,57
120	1,706	25,03	2,094	30,73	2,331	34,20	3,623	53,23
130	1,736	25,47	2,160	31,69	2,388	35,04	3,701	54,30

Примечание: τ — время, прошедшее с начала опыта, мин;
 g — количество выделившегося H_2S с начала опыта, г; α — степень превращения, %.

Известно, что реакционная способность твердых тел во времени зависит от продолжительности хранения после получения. Явление старения было обнаружено и изучено многими авторами [4] при исследовании кинетики термического разложения твердых веществ. Оно заключается в устранении обратимых дефектов и деформаций в решетке и уменьшении избыточной

энергии твердого вещества. Проявление процесса старения имело место и в случае реакции между ТМТД и ТХФМ. Наибольшая степень превращения (70%) наблюдается при использовании в опытах свежемельченных препаратов. По истечении суток она значительно уменьшается и составляет всего 1,6%. Дальнейшее увеличение продолжительности хранения приводит к тому, что взаимодействие между компонентами не наблюдается.

Список литературы: 1. Грицан Д. Н., Данг В. Х., Ларин В. И. Калориметрическое и термометрическое исследование твердофазной реакции между тетраметилтиурамдисульфидом и 2,4,5-трихлорфенолятом меди. — В кн.: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по калориметрии. Черноголовка, 1977, с. 144—145. 2. Грицан Д. Н., Данг В. Х., Ларин В. И. Исследование физико-химических превращений, протекающих в твердофазной системе тетраметилтиурамдисульфид — 2, 4, 5-трихлорфенолят меди при диспергировании. Депон. ВИНТИ, № 365—77, 1977, 31 янв. 3. Ерофеев Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ. — Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 4, с. 515—518. 4. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1958. 280 с.

УДК 543.422.4.5.6+547.73.77

Л. А. ПРАВОТОРОВА, Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУРАНОВЫХ И ТИОФЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА-5

Продолжая поиски соединений с высокой биологической активностью [1], мы получили продукты конденсации 1-фенил-3-метилпиразолон-5 с фурфуролом, тиофеновым альдегидом и их винилогами в концентрированной уксусной кислоте при комнатной температуре. Выпадающие в течение суток из раствора красно-фиолетовые кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из смеси метанол-диоксан. Не описанные в литературе соединения идентифицированы с помощью элементного анализа, ЯМР-, ИК- и электронных спектров поглощения. Характеристика свойств исследуемых соединений приведена в таблице.

В ИК-спектрах кристаллических образцов для всех соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы циклических амидов, азометиновой группы и т. д. Для тиофеновых производных отмечена полоса поглощения, характерная для поглощения тиофенового кольца, полоса в области 1000 см^{-1} является аналитическим признаком транс-расположения двойных связей по отношению к карбонильной группе. Поглощение в области $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ отсутствует.

Физико-химические характеристики исследуемых пиразолонов-5

Соединение	Выход, %	$t_{пл}$	ИКС, см ⁻¹				ЭСП		
			$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	ν_{ph-N}	$\gamma_{C=N}$	нм/lg ϵ		
1-Фенил-3-метил-4-тиенилиденпиразолон-5	55	120	1676	1606	1300	996	250 355 455		
							4,29 4,48 3,11		
1-Фенил-3-метил-4-фурилиденпиразолон-5	43	108 [2]	1682	1620	1316	1000	250 355 460		
							4,31 4,57 3,11		
1-Фенил-3-метил-4-(2-тиенилпропенилен)пиразолон-5	42	132	1681	1613	1328	984	252 395 490		
							4,42 4,62 3,30		
1-Фенил-3-метил-4-(2-фурилпропенилен)пиразолон-5	64	140 [3]	1669	1609	1328	983	250 393 490		
							4,41 4,68 3,31		

В электронных спектрах поглощения (спектрофотометр СФ-4А, растворитель циклогексан, концентрация веществ 10^{-3} м/л в разборных цилиндрических кюветах) выделены три полосы поглощения. Первая, практически не изменяющаяся полоса поглощения, отнесена нами к пиразолоновому циклу, вторая, более длинноволновая и интенсивная, — к полосе «внутримолекулярного переноса заряда» от фурановых и тиофеновых колец к карбонильной группе пиразолонового цикла. Аналогичная полоса наблюдалась для гетероциклических аналогов и винилогов α , β -ненасыщенных кетонов. Выделенная нами графическим методом третья, длинноволновая, средней интенсивности полоса поглощения отнесена нами к $l \rightarrow a_{\pi}$ переходу всей молекулы в целом, так как, несомненно, существует сопряжение между азотами amino- и иминогруппы и гетероциклическими фрагментами.

Список литературы: 1. Pat. 3865825 (USA). Pyrimidinyl — pyrazolone derivative and process of preparing the same/T. Hirayama, K. Nakagawa. — РЖ Хим., 1976, № 5 О 106 П. 2. *Tambor J. Ueber einige Indogenide der Pyrazolreihe.* — Ber., 1900, Bd 331, S. 870. 3. *Пономарев А. А.* Конденсация некоторых альдегидов с 1-фенил-3-метил-пиразолоном. — Учен. зап. Саратовск. ун-та, 1955, т. 42, с. 37—43.

УДК 547.772

Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук, В. М. ВЕРХОВОД,
Р. И. ПОГОНИНА, канд. хим. наук

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ И ИХ СОЛЕЙ*

Продолжая исследования по изучению ИК-спектров комплексов α , β -ненасыщенных кетонов с протонными [1] и апротонными кислотами [2], мы измеряли колебательные спектры комплексов

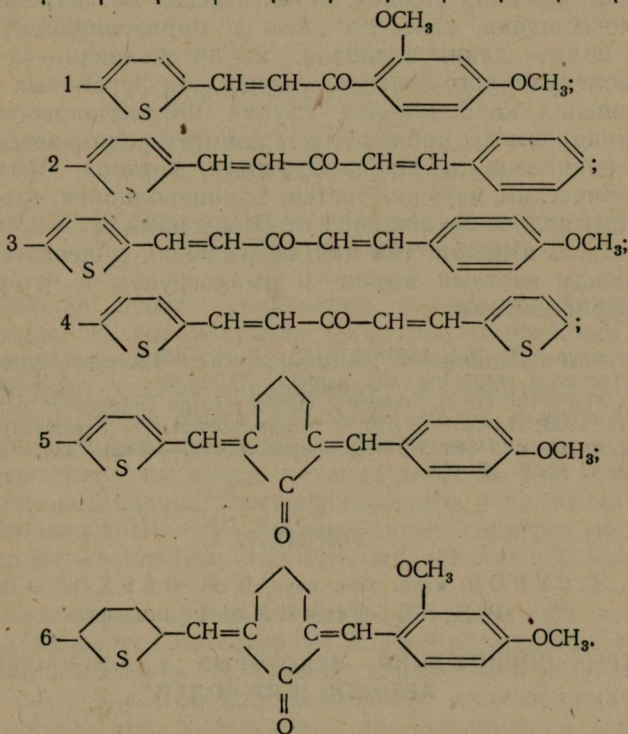
* Работа выполнена под руководством В. Ф. Лаврушина.

тиофеновых аналогов халкона с HBr , HSbCl_6 , DSbCl_6 , DBr , SbCl_5 с целью выяснить их тонкое химическое строение.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

Частоты валентных и деформационных колебаний кетонов и солей, см^{-1}

№ формулы кетона	HBr				DBr			HSbCl_6			DSbCl_6			SbCl_5
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C...O}}$	δ_{OH}	γ_{OH}	$\nu_{\text{C...O}}$	δ_{OH}	γ_{OH}	$\nu_{\text{C...O}}$	δ_{OH}	γ_{OH}	$\nu_{\text{C...O}}$	δ_{OD}	γ_{OD}	$\nu_{\text{C...O}}$
1	1646	1358	1235	1048	1355	988	805	1355	1224	1042	1355	1224	832	1358
2	1643	1396	1255	1055	1392	1252	1052	1405	1230	1055	1400	1253	1063	1405
3	1642	1315	1250	1056	1315	1250	843	1310	1258	1060	1310	1018	840	1310
4	1655	1343	1252	1050	1342	980	1050	1336	1230	1055	1336	1250	1060	1350
5	1658	1530	1261	1068	1530	1262	836	1530	1234	1065	1530	1230	850	1536— 1550
6	1663	1505	1278	1080	1505	1278	840	—	—	—	—	—	—	1505— 1515



На ИК-спектрограммах кетонов в области $1642\text{--}1663\text{ см}^{-1}$ проявляется полоса средней интенсивности, относящаяся к валентным колебаниям карбонильной группы, в области 1600--

1615 см^{-1} — интенсивная полоса алифатической двойной связи. При этом интенсивность карбонильного поглощения всегда ниже интенсивности двойной связи, что говорит об их *s-цис*-расположении.

В области 960—987 см^{-1} у всех изученных кетонов проявляется узкая полоса поглощения внеплоскостных деформационных колебаний атомов водорода трансовиниленовой группы.

Характеристические частоты для метоксигрупп проявляются в области 1000—1300 см^{-1} , что согласуется с литературными данными. Бензольное и тиофеновые кольца лежат в области 1580, 1500, 1450, 830 см^{-1} .

Известно, что в ИК-спектрах при образовании бромистоводородных солей происходит исчезновение полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы и появление полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ и OH -групп. Так, методами УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии определено, что 2, 3, 4, 5, 6, 6- и 2, 3, 4, 4, 5, 6-гексаметилциклогексадиеноны в сильных кислотах протонируются по карбонильной группе с образованием соответствующих оксигексаметилбензолониевых ионов [3].

В серии работ Кука [4—6] рассматривается вопрос о месте протонирования органических оснований по ИК-спектрам на примере пиринов и пиридонов. Показано, что взаимодействие происходит по карбонильной группе и что полоса в области 2270 см^{-1} связана с OH -колебаниями.

При изучении ИК-спектров бромистоводяных солей тропона установлено, что полоса при 1855 см^{-1} , характерная для валентных колебаний карбонильной группы в дифенилциклопропене, исчезает, а появляется интенсивная широкая полоса 2976 см^{-1} , обусловленная гидроксильной группой, образующей в твердой фазе весьма прочные водородные связи [7]. Однако в работе [8] отмечено, что при определении места протонирования ИК-полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями образующейся $\text{O}-\text{H}$ -связи, не представляют большой ценности с диагностической точки зрения, тогда как ее деформационные колебания являются характерными для данного типа реакционного центра.

Согласно измерениям ИК-спектров солей протонирование в нашем случае привело к исчезновению полосы валентных колебаний карбонильной группы, сдвигу $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в область низких частот на 10—20 см^{-1} и появлению в области 1310—1530, 1224—1278, 1042—1080 см^{-1} новых, достаточно интенсивных полос поглощения.

Первые полосы мы отнесли к валентным колебаниям протонированной карбонильной группы ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), вторые, в области 1224—1278 см^{-1} , — к плоскостным деформационным колебаниям гидроксильной группы (δ_{OH}) и низкочастотные — к внеплоскостным деформационным колебаниям группы OH (γ_{OH}).

Валентным колебаниям образующейся гидроксильной группы ввиду прочной водородной связи соответствуют полосы сильно уширяющиеся, и их трудно идентифицировать. Для подтверждения отнесения указанных деформационных колебаний гидроксильной группы проведено также исследование дейтерированных аналогов изучаемых солей, для которых изотопное соотношение оказалось равным 1,25—1,30, что согласуется с данными для солей галогеноводородов [4].

Интенсивное поглощение в области 1310—1530 см^{-1} , отсутствующее в спектрах кетонов, остается без изменений при замене водорода на дейтерий, поэтому его можно отнести к колебаниям протонированной карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$. Для солей кетонов с открытой цепью (I—IV) понижение частоты колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ (по сравнению с $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ кетона) равно 243—332 см^{-1} , тогда как для циклических кетонов (V, VI)—128; 158 см^{-1} . Это связано с понижением прочности комплексов ввиду более низкой основности циклических кетонов. Аналогичная закономерность отмечена при исследовании протонирования аналогичных кетонов трифторуксусной кислотой [1].

Процесс солеобразования в ИК-спектрах проявляется не только в изменении частоты поглощения карбонильной группы, но и в низкочастотном смещении валентных колебаний алифатической двойной связи, что связано с делокализацией зарядов и некоторым выравниванием порядков связей.

Образование комплексов кетонов с галогенидами металлов также сопровождается понижением кратности связи карбонильной группы, причем понижение частоты поглощения $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ для исследуемых комплексов кетонов с пятихлористой сурьмой то же, что и для соответствующих протонированных кетонов. Это говорит о родственной природе образующихся соединений.

Экспериментальная часть. Соли кетонов получали пропусканием сухого бромистого водорода в раствор кетона в бензоле в течение 0,5—1 часа. Выпавший осадок красного или темного цвета отфильтровывался, промывали сухим бензолом или эфиром. Дейтерированные соли получали аналогичным образом пропуская бромистый дейтерий. ИК-спектры снимали в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-20 в области 700—3700 см^{-1} .

Список литературы: 1. Водородные связи и перенос протона в системе α , β -ненасыщенный кетон — CF_3COOH — CCl_4 / С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин. — Журн. общ. химии, 1971, т. 41, с. 639—646. 2. Юшко В. К., Толмачев В. Н., Лаврушин В. Ф. Синтез и исследование ИК-спектров комплексов, образующихся при взаимодействии замещенных халконов и метоксихалконов с пятихлористой сурьмой. — Журн. общ. химии, 1970, т. 40, с. 5118—1522. 3. УФ-ИК- и ПМР-спектры оксигексаметилбензолониевых ионов / В. Г. Шубин, В. П. Чжу, И. К. Коробейничева и др. — Изв. АН СССР. Химия, 1970, с. 1742—1748. 4. Cook D. Protonization of the carbonyl group. I. — Can. J. chem., 1963, v. 41, p. 505-515. 5. Cook D. Protonization of the carbonyl group. V. — Can. j. chem., 1965, v. 43 p. 749-758. 6.

Cook D. Protonization of the carbonyl group IV.— Can. j. chem., 1964, v. 42, p. 2721-2730. 7. О строении солей дифенилциклопропенона и тропона / Б. Е. Зайцев, Ю. Д. Корешков, М. Е. Вольпин, Ю. Н. Шейнкер.— Докл. АН СССР, 1961, т. 139, с. 1107—1109. 8. Cook D. Protonization of the carbonyl group. III.— Can. j. chem., 1964, v. 42, p. 2292-2301.

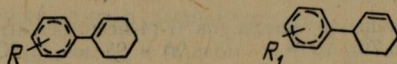
УДК 547.541.651.7

В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук, З. Н. ТАРАХНО, канд. хим. наук, С. НЕВИАК, Ф. НЕВИАК, Д. А. ПИСАНЕНКО, канд. хим. наук, С. А. НЕСТЕРЕНКО, канд. хим. наук, Я. Б. КОЗЛИКОВСКИЙ, канд. хим. наук

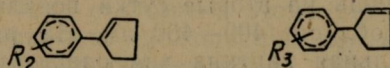
К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОНОАРИЛКАРБОНИЕВЫХ ИОНОВ

Сведения о характере электронных спектров поглощения моноарилкарбониевых ионов в литературе [1—8] противоречивы. В связи с тем, что отнесение экспериментально наблюдаемых полос поглощения затруднено, представляет интерес изучение особенностей спектров поглощения кислотных растворов более широкого круга веществ, способных превращаться в такого рода карбкатионы.

Нами изучены спектры поглощения растворов в серной кислоте различной концентрации ряда 1- и 3-арилциклоалкенов:



$R = \text{H}; 4-\text{CH}_3; 4-\text{CH}_3\text{O}; 2-\text{CH}_3\text{O}; 4-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}; 4-\text{HO}; 4-\text{Br};$
 $R_1 = \text{H}; 4-\text{CH}_3\text{O}; 3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2; 2,4-(\text{CH}_3\text{O})_2; 2,4-(\text{HO})_2;$



$R_2 = \text{H}; 4-\text{CH}_3; 4-\text{CH}_3\text{O}; 2-\text{CH}_3\text{O}; 4-\text{HO}; 4-\text{Br};$
 $R_3 = \text{H}; 4-\text{CH}_3\text{O}; 2-\text{CH}_3\text{O}; 4-\text{HO}; 2-\text{HO}; 2-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}; 2,4-(\text{HO})_2.$

Исследованные вещества бесцветны, но растворяются в серной кислоте с образованием интенсивно окрашенных растворов. В электронных спектрах этих растворов в видимой области и ближнем ультрафиолете появляются полосы поглощения, отсутствующие на спектральных кривых арилциклоалкенов в нейтральных растворителях. При разбавлении кислотных растворов водой или спиртом эти полосы исчезают, что характерно для явления галохромии.

Для большинства 1-арилциклоалкенов наблюдается разное соотношение интенсивности двух самых длинноволновых полос поглощения в спектрах растворов одного и того же соединения

с изменением концентрации кислоты, температуры раствора и времени его приготовления. Сразу после приготовления растворов 4-CH₃-, 4-HO-, 4-CH₃O- и 4-C₂H₅O-производных в 80—90%-ной серной кислоте возникает интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 350—370 нм. Со временем интенсивность ее уменьшается, появляется более длинноволновая полоса с максимумом при 400—500 нм. Спектры охлажденных ледяной водой растворов с концентрацией серной кислоты более 90% в основном характеризуются полосой с максимумом

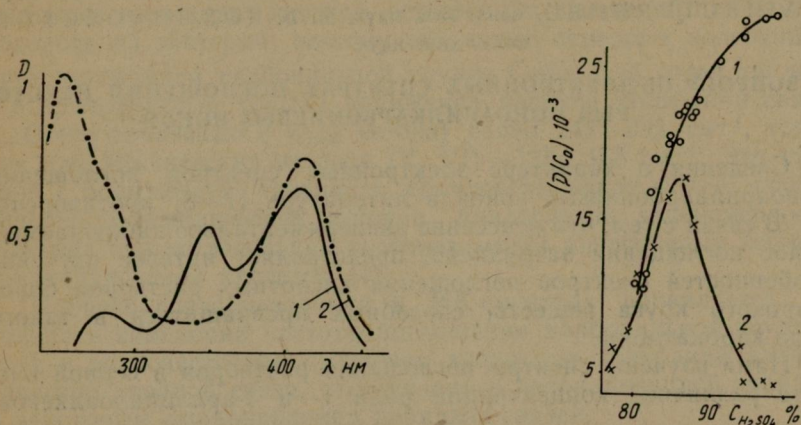


Рис. 1. Кривые поглощения растворов 1-(4-метилфенил)-циклогексена ($C_0 = 3,76 \cdot 10^{-4}$ г · моль/л) в 98-ной H₂SO₄:
1 — через 24 ч после приготовления раствора; 2 — через 10 мин.

Рис. 2. Зависимость удельной оптической плотности от концентрации H₂SO₄ для 1-(4-метоксифенил)-циклогексена ($\lambda_{\text{HМ}}$: 1 — 365; 2 — 430).

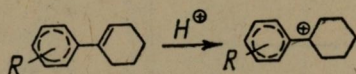
350—370 нм, и лишь на вторые сутки появляется малоинтенсивная полоса в области 400—450 нм. На рис. 1 приведена типичная спектральная картина для одного из изученных веществ. При концентрации кислоты ниже 80% четко проявляется лишь интенсивная полоса при 400—450 нм.

В случае же 1-фенилциклоалкенов и их 4-бромпроизводных удается зафиксировать аналогичные две полосы лишь в 100%-ной H₂SO₄ при охлаждении. Для спектров этих веществ в более разбавленной серной кислоте при комнатной температуре в видимой области характерна одна более длинноволновая полоса поглощения.

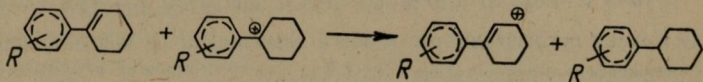
Выбрав в качестве аналитической длины волны $\lambda_{1 \text{ макс}}$ более коротковолновой полосы поглощения, возникающей сразу после приготовления растворов, и $\lambda_{2 \text{ макс}}$, возникающей со временем самой длинноволновой полосы, мы изучили для 4-HO- и 4-CH₃O-производных изменение удельной оптической плотности с ростом концентрации кислоты. Удельная оптическая плотность для λ_1

возрастала с увеличением концентрации кислоты до 95% и далее не изменялась. Удельная оптическая плотность для λ_2 вначале также возрастала, а затем, в отличие от первой кривой титрования, падала вплоть до нуля в 100%-ной серной кислоте. Удельная оптическая плотность для λ_1 рассчитывалась из значений оптических плотностей, найденных экстраполяцией кинетических кривых на начальный момент времени. Для расчета удельной оптической плотности при использовании в качестве аналитической λ_2 по кинетическим кривым находились максимальные значения оптических плотностей. На рис. 2 представлены кривые титрования, на рис. 3 — кинетические кривые для одного из изученных веществ.

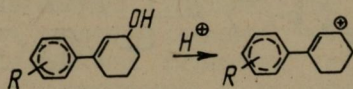
Проанализировав полученные результаты, мы предположили, что лишь первоначальный спектр, по крайней мере окси- и алкоксипроизводных 1-фенилциклоалкенов, обусловлен карбкатионом, образующимся при их протонировании по двойной алкеновой связи, как и в других хорошо известных случаях [4; 7; 8]:



Наблюдаемые же изменения спектральной картины связаны с дальнейшими превращениями карбониевого иона. Не исключена возможность возникновения арилциклоалкенильного катиона в реакции гидридного перемещения:



В таком случае появляющаяся во времени самая длинноволновая полоса должна быть отнесена к этому катиону. Для подтверждения мы сопоставили наблюдаемый при комнатной температуре спектр 1-фенилциклогексена в 86%-ной H_2SO_4 со спектром поглощения 1-фенилциклогексенола-3 в 80—100%-ной H_2SO_4 , ионизация которого должна привести к образованию фенилциклогексенильного катиона:



Оказалось, что оба эти спектра полностью идентичны по своему характеру.

При таком течении процесса максимальный выход арилциклоалкенильного катиона следует ожидать в условиях 50%-ного протонирования арилциклоалкенов. Этому соответствуют полученные кривые титрования. Реакция гидридного перемещения подтверждается также выделением из кислотных раство-

ров большинства 1-арилциклоалкенов арилциклоалканов [6; 9]. Для 1-(2-метоксифенил)-циклоалкенов реакция гидридного перемещения идет очень медленно, по-видимому, вследствие пространственных препятствий со стороны орто-заместителя. Такое поведение дает возможность фиксировать для кислотных растворов соединений практически спектр только арилциклоалкильного катиона (рис. 4). Ранее при циклоалкилировании арилциклоалкенами фенолов и их эфиров не наблюдалось образование продуктов гидридного перемещения в случае 1-(4-бромфенил)-циклогексена, по-видимому, из-за более быстрой конкурирующей реакции алкилирования.

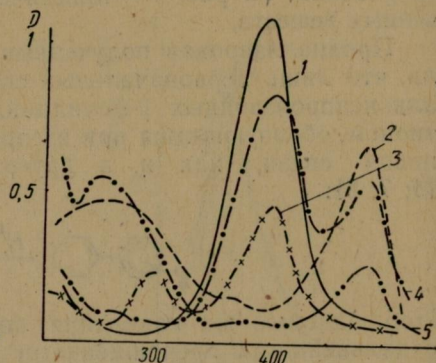
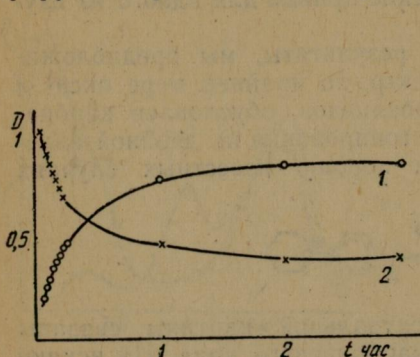
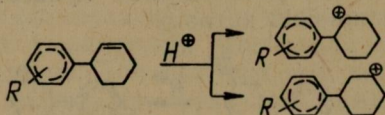


Рис. 3. Изменение во времени оптической плотности длинноволновых полос поглощения для растворов 1-(4-метоксифенил)-циклогексена ($C_0 = 5,28 \times 10^{-5}$ г · моль/л) в 87%-ной H_2SO_4 при λ_{HM} : 1 — 430; 2 — 365.

Рис. 4. Кривые поглощения растворов в зависимости от концентрации H_2SO_4 : 1 — 1-(4-метоксифенил)-циклогексена ($C_0 = 4,14 \cdot 10^{-5}$ г · моль/л) в 100%-ной H_2SO_4 ; 2 — 1-(4-метоксифенил)-циклогексена ($C_0 = 4,14 \cdot 10^{-5}$) в 90%-ной; 3 — 2-(2-метоксифенил)-циклогексена ($C_0 = 5,34 \cdot 10^{-5}$) в 82%-ной; 4 — 3-(4-метоксифенил)-циклогексена ($C_0 = 1,11 \cdot 10^{-4}$) в 84%-ной.

Представляло интерес изучить поведение в серной кислоте 3-арилциклоалкенов, при протонировании которых ожидается образование несопряженных арилциклоалкильных катионов:



Действительно, в спектрах поглощения свежеприготовленных растворов 3-арилциклоалкенов появляются интенсивные полосы в области 300—340 нм, которые можно отнести к катионам такого типа. Однако интерпретация поглощения в этой и более коротковолновой области затруднена из-за наложения собственного поглощения катионов, непротонированных арилциклоалкенов и продуктов их превращений.

Для несопряженных карбониевых ионов естественна изомеризация в более стабильные сопряженные арилциклоалкильные катионы, а также дальнейшее их превращение в реакции гидридного перемещения. Это подтверждается появлением на спектральных кривых растворов в серной кислоте 3-арилциклоалкенов спустя некоторое время таких же полос поглощения, как и в случае соответствующих 1-арилциклоалкенов (рис. 4).

Для отнесения полос поглощения в спектрах кислотных растворов арилциклоалкенов мы использовали также возможности корреляционного анализа. Оказалось, что $\Delta\nu$ максимумов самых длинноволновых полос в одном случае и более коротковолновых в другом для незамещенного и содержащего электронодонорный заместитель арилциклоалкена удовлетворительно коррелирует с электрофильными константами Брауна и Окамото [10]. В табл. 1—3 приведены максимумы соответствующих полос и параметры такой корреляции.

В спектрах 2,4-диокси- и 2,4-диметоксифенилциклоалкенов в серной кислоте мы не обнаружили поглощения, характерного для арилциклоалкенильных катионов. Судя по корреляционным данным, для таких катионов следовало ожидать появления полос в области 530—540 нм. Вероятно, гидридное перемещение в этом случае мало осуществимо из-за понижения реакционной способности стабилизированного двумя электронодонорными заместителями карбкатиона, высокой степени протонирования соответствующего арилциклоалкена и пространственных препятствий со стороны орто-заместителя. Принимая это во внимание, мы создали благоприятные условия гидридному перемещению для этих соединений. В специально поставленных опытах в ледяной уксусной кислоте, содержащей следы серной, нам

Таблица 1
Положение полос поглощения арилциклогексильных и арилциклогексенильных катионов в 75-100%-ной H_2SO_4

№ п/п	Арилциклоалкен	λ_1 макс (нм) иона	λ_2 макс (нм) иона
1	 $R = H$	335	395
2	$4-CH_3$	350	410
3	$4-OCH_3$	365	430
4	$2-OCH_3$	365	430
5	$4-OC_2H_5$	366	435
6	$4-OH$	367	435
7	$4-Br$	355	420
8	$R = H$	335	395
9	$4-OCH_3$	365	430
10	$3,4-(CH_3O)_2$	355	425
11	$2,4-(CH_3O)_2$	395	530*
12	$2,4-(OH)_2$	405	540*

* Измерено в ледяной уксусной кислоте с небольшими добавками серной.

удалось получить малиново-красные растворы для 2,4-дизамещенных в отличие от оранжево-красных в самой серной кислоте. $\Delta\nu_{(H-R)_{\text{макс}}}$ длинноволновых полос таких растворов удовлетворительно укладываются на корреляционную прямую для $\Delta\nu_{(H-R)_{\text{макс}}}$ приписываемых нами соответствующим арилциклоалкильным катионам.

Сопоставление полученных результатов показало, что способность арилциклоалкильных катионов к гидридному перемещению изменяется в ряду:

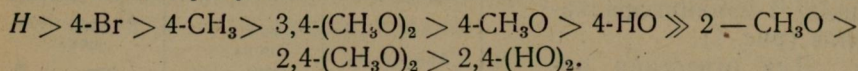


Таблица 2

Положение полос поглощения арилциклопентильных и арилциклопентильных катионов в 75—100%-ной H_2SO_4

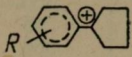
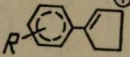
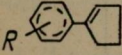
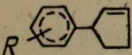
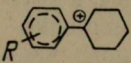
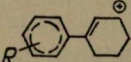
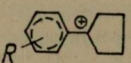
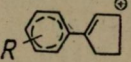
№ п/п	Арилциклоалкен	λ_1 макс (нм) иона	λ_2 макс (нм) иона
			
1	 $R = H$	334	375
2	4-CH_3	348	395
3	4-OCH_3	365	430
4	2-OCH_3	363	430
5	4-OH	370	435
6	4-Br	350	415
			
7	$R = H$	335	375
8	4-OCH_3	365	430
9	2-OCH_3	363	430
10	$2\text{-OC}_2\text{H}_5$	360	440
11	4-OH	370	435
12	2-OH	365	435
13	$2,4\text{-(OH)}_2$	407	535*

Таблица 3

Параметры корреляции $(\Delta\nu_{H-R}) \frac{Nhc}{2, 3RT} = \rho\sigma^+$ максимумов полос поглощения ионов с σ^+ -константами Брауна и Окамото

Ион	$\rho \pm S$	r
	$0,60 \pm 0,19$	0,989
	$0,86 \pm 0,31$	0,973
	$0,60 \pm 0,22$	0,983
	$0,91 \pm 0,33$	0,987

* Измерено в ледяной уксусной кислоте с небольшими добавками серной.

Экспериментальная часть. Необходимые для исследования вещества получали и очищали известными в литературе методами. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4 при концентрации арилциклоалкена 10^{-4} — 10^{-5} г · моль/л.

Для проведения спектрофотометрических измерений готовили стабильный раствор исследуемого вещества в ледяной уксусной кислоте или спирте. Аликвотную часть этого раствора вносили в мерную колбу с заранее приготовленным водным раствором серной кислоты известной концентрации. Время сливания растворов отмечали по секундомеру и принимали за начало реакции.

Список литературы: 1. Лаврушин В. Ф. Ацидохромия четырехзамещенных метана. — Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 309—312. 2. Лаврушин В. Ф. Спектры и галохромия. 1. Галохромия ароматических карбинолов. — Журн. общ. химии, 1956, т. 26, с. 2697—2704. 3. Лаврушин В. Ф., Верховод Н. Н., Мовчан П. Н. Галохромия третичных алициклических и алифатических карбинолов. — Докл. АН СССР, 1955, т. 105, с. 723—726. 4. Grace J. A.; Symons M. C. R. Unstable intermediates, part 4. Spectra of certain aryl carbinols and olefins in strongly acidic media. — J. Chem. Soc., 1959, v. 3, p. 958—962. 5. Hanazaki J., Nagakura S. Elektronik spectra and electronic structures of the benzyl cation and its methyl derivatives. — Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 2441—2452. 6. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. О взаимодействии с серной кислотой некоторых гемдиарилциклоалканов. — Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 906—911. 7. Ола Г. А., Путтмач Ч. Спектроскопические свойства алкилкарбониевых ионов. — В кн.: Новые проблемы физической органической химии / Под ред. И. П. Белецкой. М., Мир, 1969, с. 338—368. 8. Дено Н. К. Ионы карбония. — В кн.: Современные проблемы физической органической химии / Под ред. И. Е. Вольнина. М., Мир, 1967, с. 393—443. 9. Писаненко Д. А., Козликовский Я. Б., Тихонов В. П. Арилциклоалкилирование ароматических соединений арилциклоолефинами. — Журн. орг. химии, 1973, т. 9, вып. 4, с. 764—767. 10. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д. 1966. 470 с.

УДК 547.568+541.651

В. М. НИКИТЧЕНКО, канд. хим. наук, В. П. ЧУЕВ

СИНТЕЗ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ И ДИКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛСУЛЬФИДА *

В последние годы нами опубликован ряд работ, посвященных взаимодействию двух сопряженных или формально несопряженных хромофоров через различные мостиковые системы на примерах ароматических [1; 2] или гетероциклических [3] α , β -ненасыщенных кетонов и дикетонов. В данной статье описано получение соответствующих непредельных кетонов и дикетонов, содержащих в качестве мостиковой системы дифенилсульфид. С этой целью мы ввели в реакцию кротоновой конденсации 4-ацетилдифенилсульфид и 4, 4'-диацетилдифенилсульфид с гетероциклическими и ароматическими альдегидами, содержащими в пара-положении ароматического кольца заместители различной электронной природы.

* Работа выполнена под руководством В. Ф. Лаврушина.

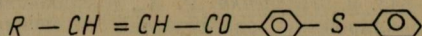
Дифенилсульфид получали по методике, описанной в работе [4], ацетильные производные последнего в условиях реакции Фриделя—Крафуса — по методике, приведенной в [5]. Реакции 4-ацетилдифенилсульфида и 4, 4'-диацетилдифенилсульфида с бензальдегидом протекали легко в спиртовой среде в присутствии небольших количеств едкого натра или метилата натрия при комнатной температуре. Аналогично протекали реакции с альдегидами, содержащими в пара-положении акцепторные заместители (хлор, бром, нитрогруппу).

Наоборот, донорные заместители (метокси- и диметиламино-группа) затрудняют протекание реакции кротоновой конденсации. Соответствующие кетоны и дикетоны были выделены лишь при нагревании реакционной смеси в течение 1—2 ч в присутствии в качестве конденсирующего агента метилата натрия. В аналогичных условиях протекала также реакция с участием 2-тиофенового альдегида и фурфурола.

Полученные α , β -ненасыщенные кетоны (табл. 1) и дикетоны (табл. 2) представляют собой бесцветные или желтоватые кристаллы, трудно растворимые в обычных органических растворителях.

Таблица 1

Ненасыщенные кетоны



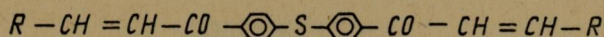
Соединение	R	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Брутто-формула	S, %		Характеристические частоты, см ⁻¹			Выход, %
				Найдено	Вычислено	C=O	C=C	транс CH=CH	
I	Фенил	92	—	—	—	1658	1602	981	78
II	4-Анизил	108	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ S	9,20	9,25	1654	1595	990	30
III	4-Диметиламинофенил	92	C ₂₃ H ₂₁ NOS	8,56	8,91	1654	1591	982	53
IV	4-Хлорфенил	125	C ₂₁ H ₁₅ ClOS	8,85	9,12	1669	1608	988	85
V	4-Бромфенил	115	C ₂₁ H ₁₅ BrOS	7,85	8,10	1658	1607	988	64
VI	4-Нитрофенил	134	C ₂₁ H ₁₅ NO ₂ S	8,80	8,87	1661	1610	990	38
VII	2-Фурил	80	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ N	10,68	10,45	1658	1596	988	82
VIII	2-Тиенил	80	C ₁₉ H ₁₄ OS ₂	19,78	19,88	1655	1595	983	53

На ИК-спектрограммах всех соединений довольно четко проявляются характерные для α , β -ненасыщенных кетонов

полосы. Например, полосы валентных колебаний карбонильных групп лежат в области 1654—1669 см⁻¹ частоты колебаний алифатических двойных связей в области 1590—1618 см⁻¹, частоты деформационных колебаний водородов трансовиниленовых групп в области 966—1012 см⁻¹. Характерно, что в случае дикетонов четко проявляется лишь одна полоса карбонильного поглощения (табл. 1 и 2).

Таблица 2

Ненасыщенные дикетоны



Соединение	R	t _{пл} , °C	Брутто-формула	S, %		Характеристические частоты, см ⁻¹			Выход, %
				Найдено	Вычислено	C=O	C=C	транс CH=CH	
IX	Фенил	150	—	—	—	1663	1617	984	58
X	4-Анизил	115	C ₃₂ H ₂₆ O ₄ S	6,08	6,32	1658	1599	990	73
XI	4-Хлорфенил	208	C ₃₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₂ S	5,88	6,21	1661	1618	982	80
XII	4-Бромфенил	210	C ₃₀ H ₂₀ Br ₂ O ₂ S	5,00	5,3	1660	1615	983	46
XIII	4-Нитрофенил	221	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₆ S	5,92	5,97	1658	1609	990	52
XIV	2-Фурил	140	C ₂₆ H ₁₈ O ₄ S	7,35	7,5	1656	1594	1012	59
XV	2-Тиенил	194	C ₂₆ H ₁₈ O ₂ S ₃	20,5	20,96	1659	1593	966	83

Экспериментальная часть. Кротоновая конденсация. Эквимолекулярные количества 4-ацетилдифенилсульфида или 4, 4'-диацетилдифенилсульфида (0,01 моль) и соответствующего альдегида (0,01 моль — при синтезе соединений I—VIII и 0,02 моль — при синтезе соединений IX—XV) растворяли в небольших количествах метанола (50—70 мл), добавляли 1—2 мл насыщенного спиртового раствора едкого натра или метилата натрия и оставляли до следующего дня. В некоторых случаях реакцию смесь нагревали на водяной бане в течение 1—2 ч. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты, толуола или других органических растворителей. ИК-спектры сканировали на приборе UR-20 в таблетках из бромистого калия.

Список литературы: 1. Цукерман С. В., Масленникова В. П., Никитченко В. М. Электронные спектры поглощения пара-диалконов и некоторых их аналогов.—

Журн. прикл. спектр., 1970, т. 12, вып. 1, с. 91—96. 2. Электронные спектры мета-дихалконов / В. М. Никитченко, В. М. Староверов, А. Н. Гусаров, В. Ф. Лаврушин — Укр. хим. журн., 1975, т. 41, вып. 5, с. 519—524. 3. Электронные спектры α , β -ненасыщенных дикетонов — производных тиофена / С. В. Цукерман, Тхием Лам Нгок, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин — Хим. гетероцикл. соединений, 1970, вып. 6, 744—749. 4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1969. 579 с. 5. Синтез жирно-ароматических кетонов / Е. Е. Сироткина, В. П. Лопатинский, В. Л. Ивасенко и др. — Изв. / Томск. политехн. ин-та, 1970, т. 185, с. 112—116.

СОДЕРЖАНИЕ

Александров В. В. Развитие физической химии растворов на химическом факультете Харьковского государственного университета им. А. М. Горького	3
Иванова Е. Ф. Развитие и экспериментальная проверка идей Н. А. Измайлова о координации растворителя ионами	8
Крестов Г. А. Химия растворителя в ионных процессах	12
Дулова В. И., Молчанова Н. Р., Гуреева Л. И., Гордиенко Н. С., Скидан Н. А., Калиниченко Л. Т., Бреже А. Л., Гребенкина В. Н. Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот и оснований различных классов и корреляция между характеристиками их силы и устойчивостью комплексов с некоторыми переходными металлами	21
Худякова Т. А. Критерии анализа электролитов в неводных растворах	27
Петров С. И., Быкова Л. Н. Роль неводных растворителей в развитии вольтамперометрических методов анализа	29
Крешков А. П., Милаев С. М. Применение протонно-электронно-гидридной концепции теории кислот и оснований в аналитической химии неводных растворов	33
Крешков А. П., Рогатинская С. Л., Эмирджанова Г. Н. Применение неводных растворителей в полярографии	36
Воробьев А. Ф. Калориметрические исследования растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях	39
Рабинович В. А. Реальные коэффициенты активности отдельных ионов и стандартизация ионометрических измерений	41
Груба В. Д., Кесслер Ю. М. Междучастичные взаимодействия и механизм ближней сольватации	46
Шостенко Ю. В. Основные идеи Н. А. Измайлова в области теории ионного обмена и ионообменной технологии и их дальнейшее развитие	51
Георгиевский В. П. Успехи применения хроматографии в тонких слоях сорбента в фармацевтическом анализе	54
Дзюба Н. П. Количественная оценка условий титрования кислот и оснований в неводных растворителях	56
Горбунова Т. В., Баталин Г. И. Влияние растворителя на характер ассоциации в уксусной кислоте	60
Ермаков В. И., Щербаков В. В. Высокочастотный физико-химический анализ в растворах	62
Сердюк В. В. Электропроводность и коэффициенты активности в трехкомпонентных растворах	66
Красноперова А. П., Коваленко Л. С., Иванова Е. Ф. Растворимость и термодинамика растворения тетрафенилбората цезия в смешанном растворителе ацетонитрил-метанол	69
Полторацкий Г. М., Карпенко Г. В. Энергетика сольватации ионов тетраалкиламмония	72
Хименко М. Т., Гриценко Н. Н. Исследование способности молекул к поляризации	73

Пантин В. И., Левашов А. В., Мартинек К., Березин И. В. Обращенные мицеллы АОТ в октане. Изучение сольбилизации воды индикаторным методом	79
Кремер В. А. Дифференцирующее действие сильных электролитов на силу кислот в водных растворах	82
Телетов С. Г., Кашуба А. И., Калмыков М. А. Изучение условий электрофоретического коагулирования коллоидных и суспендированных взвесей гидроокиси железа. Сообщение II	87
Шкодин А. М., Подолянко В. А., Грицан Л. Д., Костицина О. В., Святская Т. Н. Растворимость галогенидов лития и калия в бинарных смесях тетрагидрофурана с водой и этиленгликолем	93
Колесников В. Н., Кашолкин А. В., Баумер В. Н. Выращивание и интеркалирования монокристаллов диселенида ниобия	95
Грицан Д. Н., Данг В. Х., Ларин В. И. Изучение влияния механической активации на кинетику взаимодействия между тетраметилтиурамдисульфидом и 2, 4, 5-трихлорфенолятом меди в твердом состоянии	98
Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. Синтез и исследование фурановых и тиофеновых производных пиразолона-5	102
Суров Ю. Н., Верхунов В. М., Погонина Р. И. ИК-спектры поглощения некоторых α , β -ненасыщенных кетонов и их солей	103
Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н., Невивак С., Невивак Ф., Писаненко Д. А., Нестеренко С. А., Козловский Я. Б. К вопросу об электронных спектрах поглощения некоторых моноарилкарбониевых ионов	107
Никитченко В. М., Чуев В. П. Синтез и инфракрасные спектры ненасыщенных кетонов и diketонов на основе дифенилсульфида	113

Редактор *В. Н. Забелин*
Художественный редактор *В. Б. Мартыняк*
Технический редактор *Л. Т. Момот*
Корректор *Л. П. Пипенко*

Информ. бланк № 4080

Сдано в набор 15.02.79. Подп. в печать 24.10.79. БЦ 09234. Формат 60×90/16. Бумага
типогр. № 3. Лит. гарн. Выс. печать. 8 усл. печ. л. 10 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз.
Изд. № 720. Зак. 9-59. Цена 1 р. 40 к.

Издательство при Харьковском государственном университете издательского объедине-
ния «Вища школа». 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

Харьковская книжная фабрика «Коммунист» республиканского производственного объе-
динения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР. 310012, Харьков-12, Энгельса, 11

УДК 54

Развитие физической химии растворов на химическом факультете Харьковско-го государственного университета им. А. М. Горького. Александров В. В.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10.— Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 3—8.

Сделан обзор практических и теоретических исследований свойств водных и неводных растворов на химическом факультете ХГУ в послевоенный период.

УДК 541.13; 541.8

Развитие и экспериментальная проверка идей Н. А. Измайлова о координации растворителя ионами. Иванова Е. Ф.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10.— Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 8—12.

Рассмотрены экспериментальные данные сольватации ионов с SP-замкнутыми оболочками и установлено, что для одного и того же иона в ряду растворителей с одинаковым электроотрицательным атомом (вода — одно- и многоатомные спирты — карбоновые кислоты) наблюдается постоянство координационного числа сольватации, примерное постоянство расстояний ион — растворитель, примерное постоянство энтальпий сольватации. Эти данные подтверждают правильность идеи Измайлова о том, что при образовании первичного сольвата иона существенную роль играет донорно-акцепторный механизм.

Табл. 2. Ил. 1. Список лит.: 9 назв.

УДК 541.11+541.8

Химия растворителя в ионных процессах. Крестов Г. А.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 12—21.

Подробно изложена роль растворителя как одного из равноправных участников процесса сольватации ионов на основе количественных характеристик донорно-акцепторных и других взаимодействий между ионами и совокупностью связанных между собою силами короткодействия молекул растворителя. Во многих случаях термодинамические характеристики процессов зависят в основном от состояния растворителя, а не от свойств веществ, входящих в уравнение химической реакции. Химизм растворителя проявляется в его различном структурном состоянии до и после реакции. Количественно эти изменения состояния могут быть выражены при помощи энтропийных характеристик ранее предложенных автором. Предложено также в качестве характеристики донорно-акцепторной способности растворителей использовать стандартные термодинамические характеристики сольватации (или растворения) ионов вместо применяющихся донорных чисел, полученных с использованием чисто модельного соединения $SbCl_5$.

Табл. 4. Ил. 3. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.8—541.45—532.7

Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот и оснований различных классов и корреляция между характеристиками их силы и устойчивостью комплексов с некоторыми переходными металлами. Дулова В. И., Молчанова Н. Р., Гуреева Л. И. и др.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10.— Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 21—26.

Описано дифференцирующее действие неводных растворителей на силу карбоновых, фосфиновых, фосфиновых, фосфорных кислот и бензолсульфамидов, а также на силу оснований — алифатических аминов, анилина, пиридина и их замещенных. Обсуждено влияние неводных растворителей на комплексо-

образование как кислотно-основное взаимодействие соединений переходных металлов с основаниями-лигандами.

Табл. 3. Список лит.: 12 назв.

УДК 543.257.1 : 257.5

Критерии анализа электролитов в неводных растворах. Худякова Т. А.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 27—29.

Предложены критерии анализа кислот, оснований, солей, смесей кислот и смесей оснований в неводных растворах. Критериями могут служить суммы pK_a и pK_b взаимодействующих электролитов и разница между pK_S растворителя и этой суммой, универсальным критерием — степень полноты протекания реакции в точке эквивалентности S . Показано, что при потенциометрическом и кондуктометрическом методах анализа $S \geq 99\%$.

Критерии анализа устанавливаются при помощи теоретических кривых титрования, которые рассчитываются по разработанным авторами программам по ЭВМ.

Ил. 3. Список лит.: 4 назв.

УДК 543.253

Роль неводных растворителей в развитии вольтамперометрических методов анализа. Петров С. И., Быкова Л. Н.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 29—33.

Установлено, что в среде апротонных диполярных растворителей Pt—электрод дает возможность получить более отрицательный катодный предел разряда фона ($0,1 \text{ м LiClO}_4$), чем это возможно с помощью традиционно применяемого Hg-электрода. В этих условиях катодные и анодные пределы разряда фона на Pt-электроде обусловлены соответственно кислотными и основными свойствами растворителя.

Приведены примеры измерения шкал рабочих потенциалов для различных растворителей, электродов и фоновых электролитов, а также вольтамперометрических определений некоторых деполаризаторов (H_2O , As (III), Sn (II), Sb (III), Ca (II), Mg (II) в неводных средах.

Ил. 4. Список лит.: 9 назв.

УДК 543.257.1

Применение протонно-электронно-гидридной концепции теории кислот и оснований в аналитической химии неводных растворов. Крешков А. П., Милаев С. М.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 33—36.

Исследование кислотно-основных свойств катионов различных элементов в неводных растворах показало, что они ведут себя как кислоты разной силы. Кислотно-основные свойства катионов объясняются с позиций протонно-электронно-гидридной концепции теории кислот и оснований, главные положения которой опираются на реакции протонов с электронами и с носителями электронов — гибридами-ионами-антиподами ионов водорода.

Ил. 3. Список лит.: 5 назв.

УДК 543.253 : (547.461+54—145,4)

Применение неводных растворителей в полярографии. Крешков А. П., Рогатинская С. Л., Эмирджанова Г. Н.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 36—39.

Исследовано полярографическое поведение ряда насыщенных дикарбоновых кислот в среде апротонных диполярных растворителей — ацетона и ацетонитрила. Установлено, что восстановление кислот в этих условиях связано

с выделением водорода. Перенос электрона возложен на сольватированный протон либо на недиссоциированную молекулу. Дикарбоновые кислоты ведут себя как одноосновные. Значение $E_{1/2}$ коррелируется с pK_A кислот, рассчитанных для водных, ацетоновых и ацетонитрильных растворов. Показано, что процесс электрохимического восстановления H^+_{sol} осложнен кинетикой предшествующей реакции диссоциации кислот по первой ступени. Высота волны линейно зависит от концентрации кислот.

Ил. 3. Список лит.: 7 назв.

УДК 541.11+541.8

Калориметрические исследования растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях. Воробьев А. Ф.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10.—Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 39—41.

Приведены результаты систематического исследования термохимии растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях, а именно: в безводных — формамиде, метилформамиде, этилформамиде, диметилсульфоксиде, смесях диметилсульфоксид — вода, формамид — вода, этилформамид — вода, формамид — диметилформамид, формамид — этилформамид, формамид — диметилсульфоксид.

Список лит.: 17 назв.

УДК 541.135

Реальные коэффициенты активности отдельных ионов и стандартизация ионометрических измерений. Рабинович В. А.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10.—Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 41—46.

Показано, что химические коэффициенты активности γ_i ионов одного вида в растворе электролита могут быть вычислены на основании экспериментальных значений реальных коэффициентов активности γ_i^* этих ионов и изменения поверхностного потенциала $\Delta\chi$ исследуемого раствора, найденного из компенсирующих напряжений вольта-цепей с использованием тех или иных внутримолекулярных предположений. Соответствующие расчеты выполнены при 25° для водных растворов HCl (0,5—3 Мл), LiCl (1—3 Мл), NaCl (1—4 Мл), KCl (1—4 Мл) и KF (0,5—4 Мл). Показано, что в случае электролитов, составленных из заметно различающихся по размерам ионов HCl, LiCl сравнимые значения γ_i существенно различаются, что, вероятно, связано с различным влиянием этих ионов на диэлектрическую проницаемость растворителя и вследствие этого с неприменимостью метода Бейтса — Робинсона к растворам подобных электролитов. Найденные описанным методом значения γ_i предложено использовать в качестве основы для стандартизации соответствующих ионометрических измерений. Указаны возможности дальнейшего уточнения этих величин и оценки их корректности.

Табл. 2. Список лит.: 15 назв.

УДК 532.

Междучастичные взаимодействия и механизм ближней сольватации. Груба В. Д., Кесслер Ю. М.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10.—Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 46—50.

Дан критический анализ современных представлений о процессе взаимодействия частиц в растворах и его количественной оценке.

Рассмотрен механизм взаимодействия частиц и его математическая модель. Показано, что при надлежащем выборе потенциалов сферического взаимодействия $S-L$ и $L-L$ можно качественно правильно описать потенциал средней силы ион-ионного взаимодействия в растворителе и учесть эффекты сольватации ионов.

Ил. 4. Список лит.: 9 назв.

УДК 541.183.547.94

Основные идеи Н. А. Измайлова в области теории ионного обмена и ионообменной технологии и их дальнейшее развитие. Шостенко Ю. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 51—54.

Описан основной вклад Н. А. Измайлова в теорию и практику ионообменных процессов — установление гибридного характера сорбции органических ионов, вывод наиболее общего уравнения для константы ионного обмена, учитывающего основность, природу растворителя, молекулярно-сорбционные свойства ионитов и создание принципиальной схемы ионообменного метода выделения органических веществ из растворов. Результаты исследования новых объектов подтвердили высказанные Н. А. Измайловым положения, позволили их развить дальше и разработать условия, способствующие расширению раздельных возможностей ионообменных процессов, интенсификации их и увеличению селективности.

Список лит.: 13 назв.

УДК 615.322.074:543.544

Успехи применения хроматографии в тонких слоях сорбента в фармацевтическом анализе. Георгиевский В. П. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 54—56.

Рассмотрены результаты применения нового метода анализа хроматографии в тонких слоях сорбента на примере анализа фитохимических препаратов и растительного сырья, содержащих алкалоиды, карденолиды, флаванониды, производные кумарина и антрахиноона.

Список лит.: 16 назв.

УДК 532.77 + 541.8

Количественная оценка условий титрования кислот и оснований в неводных растворителях. Дзюба Н. П. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 56—60.

Обобщены экспериментальные и литературные данные о константах диссоциации катионных и незаряженных кислот и ионных производных различных растворителей, на основании которых рассчитаны константы титрования K_T^M по Н. А. Измайлову. Установлена линейная корреляция между pK_T^M кислот одной природы в данном растворителе M и их pH_T в воде типа $pK_T^M A + + BrK_T^{H_2O}$. Постоянные линейных уравнений зависят от зарядного типа и природы кислот и могут служить количественной характеристикой влияния среды на условия титрования и на дифференцирующее действие среды при раздельном титровании кислот с одинаковыми pK_T в воде. В случае катионных кислот постоянные A^M определяются основностью растворителя, тогда как B^M близки к единице. Для незаряженных кислот (карбоновые кислоты и фенолы) обе постоянные определяются природой как растворителя, так и растворенного вещества.

Табл. 2. Список лит.: 7 назв.

УДК 539.266

Влияние растворителя на характер ассоциации в уксусной кислоте. Горбунова Т. В., Баталин Г. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 60—62.

Проведено рентгенографическое исследование концентрированных растворов уксусной кислоты в бензоле и воде, а также чистых компонентов при 25° С. Экспериментальные данные по рассеянию рентгеновских лучей получены

в Мо — К₂-излучении. Статистическая ошибка счета полученных кривых интенсивности не превышает 6%. В результате анализа кривых интенсивности установлено наличие изменений в картине рассеяния уксусной кислоты при введении небольших количеств бензола в случае разведения кислоты водой. Рассчитаны кривые радиального распределения для водных растворов уксусной кислоты, проведен анализ КРР методом идеальных пиков. На основании сопоставления теоретических и экспериментальных КРР предложен один из возможных путей изменения характера ассоциации в уксусной кислоте при разбавлении ее водой по схеме кольцевой димеркомплекс (2НАС · Н₂О) — моногидрат (НАС · Н₂О).

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 5 назв.

УДК 541.8:537.226

Высокочастотный физико-химический анализ в растворах. Ермаков В. И., Щербakov В. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 62—66.

Рассмотрены основные положения высокочастотного химического анализа растворов электролитов. Особое внимание уделено анализу диаграмм высокочастотное свойство — состав, который проводится в рамках теории характеристических кривых. Показано, что спрямление характеристических кривых позволяет определить удельную электропроводность и диэлектрическую проницаемость, а также сделать вывод о структурных превращениях в растворах электролитов. Анализируются круговые диаграммы релаксации высокочастотной электропроводности воды и растворов электролитов. Установлено, что процесс электрической релаксации в растворах определяется прежде всего свойствами растворителя, в частности, низкочастотная электропроводность растворов зависит от предельной высокочастотной электропроводности растворителя.

Табл. 1. Ил. 3. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.11:541.133

Электропроводность и коэффициенты активности в трехкомпонентных растворах. Сердюк В. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 66—68.

Получены в дифференциальной форме уравнения для расчета коэффициентов активности y и электропроводности χ , даны уравнения для расчета y и χ в гомогенной области сложных диаграмм и уравнение связи между термодинамическими и кинетическими свойствами: $\chi/y = \chi_{10}/y_{10} \exp Sc_2$; $c\chi = c_{10} \cdot \chi_{10} \times \exp Sc_2$, где c — растворимость; индекс 10 относится к бинарному раствору. Уравнения проверены на сложных нитритных и нитратных системах.

Ил. 2. Список лит.: 5 назв.

УДК 532.77.1.541.8

Растворимость и термодинамика растворения тетрафенилбората цезия в смешанном растворителе ацетонитрил — метанол. Красноперова А. П., Коваленко Л. С., Иванова Е. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 69—72.

Методом радиоактивных индикаторов определена растворимость тетрафенилбората цезия в ацетонитриле, метаноле и смесях ацетонитрила с метанолом при 15, 25, 35, 45° С. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса растворения ΔG° ^{раств.}, ΔH° ^{раств.} и ΔS° ^{раств.}. Зависимости энтальпии и энтропии растворения от состава смешанного растворителя характеризуются наличием экстремумов, возникновение которых объяснено структурными особенностями растворителя.

Табл. 2. Список лит.: 7 назв.

УДК 541.11. + 541.8

Энергетика сольватации ионов тетраалкиламмония. Полторацкий Г. М., Карпенко Г. В. — Вест. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 72—73.

Исследованы энтальпии растворения солей тетрабутиламмония (ТБА) в воде, ацетонитриле, деметилформамиде, диметилсульфоксиде и их смесях с водой. Установлено, что процесс растворения солей экзотермичен только в области очень разбавленных растворов в воде. В остальных случаях процесс растворения эндотермичен. Особенности термохимического поведения солей ТБА в воде объяснены тремя не противоречащими опыту предположениями: наличием клатратных структур, образованием ионных пар и мицеллярным строением растворов. При переходе от воды к неводным растворителям энтальпии процесса положительны. В случае смешанных растворителей даже небольшая добавка неводного компонента приводит к резкому смещению теплот растворения в эндообласть.

УДК 539.171

Исследование способности молекул к поляризации. Хименко М. Т., Гриценко Н. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 73—79.

Измерены плотности, диэлектрические проницаемости, показатели преломления 23 жидкостей в интервале 15—60° С. По методу Бетгера рассчитаны общие, электронные поляризуемости, эффективные радиусы соответствующих молекул. Для ряда веществ данные получены впервые.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 22 назв.

УДК 541.128 + 541.18

Обращенные мицеллы АОТ в октане. Изучение сольubilизации воды индикаторным методом. Пантин В. И., Левашов А. В., Мартинек К., Березин И. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 79—81.

Методами спектрофотометрического титрования определено значение pK_a индикатора 2,4-динитрофенола, включенного в обращенные мицеллы натриевой соли ди-(2-этилгексил)ового эфила сульфоянтарной кислоты (АОТ) в октане. Найденное эффективное значение pK_a , равное $5,8 \pm 0,2$, превышает значение pK_a индикатора в воде примерно на 2 единицы и практически не зависит от содержания воды, сольubilизованной мицеллами. Из данных по зависимости УФ-видимого спектра поглощения индикатора от количества включенной обращенными мицеллами воды определены три ее различных состояния в мицеллах АОТ: первые 2—4 молекулы, по-видимому, гидратируют катион, следующие 8—10 молекул участвуют в гидратации аниона, а дальнейшая сольubilизация воды (свыше 20 молекул H_2O на молекулу АОТ) связана с образованием и ростом самостоятельной водной «микрофазы» в полярной полости мицелл.

Ил. 3. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.8 + 541.13

Дифференцирующее действие сильных электролитов на силу кислот в водных растворах. Кремер В. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 82—87.

Для оценки изменений pK кислот при переходе от воды к раствору сильного электролита в качестве среды (с активностью воды, a_{H_2O} менее 0,9) предложено уравнение типа $lg\gamma_i = c + k(1 - a_{H_2O})$. Установлено, что в растворах солей с положительно гидратируемыми катионами и кислот $lg\gamma_{H^+} = \Delta pN = \Delta pK_{BH} = p[H^+] - N_0 = c + k(1 - a_{H_2O})$, где средние значения постоянных:

$k = 3,86 \pm 0,28$; $c = 0,12 \pm 0,08$ для рН-метрических и $0,33 \pm 0,12$ для H_0 -данных. В растворах солей Cs^+ и R_4N^+ $\Delta pH \neq \Delta pK_{BH}$, $k < 0$ и зависит от природы соли.

Предложено деление водных солевых растворов на «кислые» ($k > 0$) и «основные» ($k < 0$). Установлена различная природа гидратации катионов замещенных нитроанилина и анионов карбоновых кислот и различное влияние (дифференцирование) солевых растворов на силу кислот одной природы, но с различными апольярными заместителями, связанное главным образом с влиянием последних на γ ионов кислот.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 16 назв.

УДК 628.337

Изучение условий электрофоретического коагулирования коллоидных и суспендированных взвесей гидроокиси железа. Сообщение II. Телетов С. Г., Кашуба А. И., Калмыков М. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 87—92.

Изучено воздействие постоянного электрического тока на суспензии шламов газоочистки электросталеплавильных печей Новолипецкого металлургического завода (НЛМЗ). Показано, что электрофоретическая обработка суспензии интенсифицирует процесс осаждения шлама. Определен оптимальный режим обработки промстока в условиях НЛМЗ.

Табл. 1. Ил. 3. Список лит.: 15 назв.

УДК 541.532.73

Растворимость галогенидов лития и калия в бинарных смесях тетрагидрофурана с водой и этиленгликолем Шкодин А. М., Подолянко В. А., Грицан Л. Д. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 93—95.

Исследована растворимость $LiCl$ и KI в бинарных смесях тетрагидрофурана (ТГФ) с водой и этиленгликолем (ЭГ) при $25^\circ C$ весовым методом и методом пламенной фотометрии. Построенные на основании экспериментальных данных зависимости логарифма растворимости lgS от состава и обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ смешанного растворителя нелинейны; для отдельных участков кривых справедливо уравнение, предложенное Н. А. Измайловым.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 6 назв.

УДК 546.88

Выращивание и интеркалирование монокристаллов диселенида ниобия. Колесников В. Н., Кашолкин А. В., Баумер В. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 95—98.

Изложена методика выращивания монокристаллов $2H$ - и изучены некоторые их свойства. Показано, что при интеркаливании водородом и водой в $0,1 M$ водном растворе наблюдается изменение структуры и электросопротивления параллельно и перпендикулярно слоям структуры.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 632.952

Изучение влияния механической активации на кинетику взаимодействия между тетраметилтиурамдисульфидом и 2, 4, 5-трихлорфенолятом меди в твердом состоянии. Грицан Л. Н., Данг В. Х., Ларин В. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 98—102.

Изучено влияние механической активации на кинетику взаимодействия между тетраметилтиурамдисульфидом и 2, 4, 5-трихлорфенолятом меди в твердом состоянии. Показана применимость толохимического уравнения Колмого-

рова — Ерофеева в определенных пределах для изучаемой химической реакции. Интенсивность и полнота протекания процесса зависят от степени измельчения порошков, продолжительности хранения после механической обработки и содержания воды в исходных веществах.

Ил. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 543.422.4.5.6 + 547.73.77

Синтез и исследование фурановых и тиофеновых производных пиразолона-5. Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10, — Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 102—103.

Конденсацией в уксусной кислоте были получены фурил- и тиенил-производные пиразолона-5. Обсуждена природа полос поглощения в электронных и ИК спектрах.

Табл. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 547.772

ИК-спектры поглощения некоторых α , β -ненасыщенных кетонов и их солей. Суров Ю. Н., Верховод В. М., Погонина Р. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 103—107.

Методом ИК-спектроскопии исследовано химическое строение солей некоторых тиофеновых аналогов халкона и их винилогов с протонными (HBr, HSb Cl₆) и апротонной (Sb Cl₅) кислотами. Показано, что протонирование и солеобразование происходит по карбонильной группе с образованием структуры типа оксикарбониевого иона. Этот вывод убедительно подтвержден исследованием дейтерированных аналогов солей.

Список лит.: 8 назв.

УДК 547.541.651.7

К вопросу об электронных спектрах поглощения некоторых моноарилкарбониевых ионов. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н., Невняк С. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 107—113.

Изучены спектры поглощения растворов в 70—100%-ной серной кислоте 1- и 3-арилциклоалкенов. Показано, что образование при протонировании арилциклоалкенов арилциклоалкильных катионов сопровождается появлением арилциклоалкильных карбониевых ионов вследствие реакции гидридного перемещения. Проведено отнесение полос в ЭСП соответствующим карбониевым ионам.

Табл. 3. Ил. 4. Список лит.: 10 назв.

УДК 547.568 + 541.651

Синтез и инфракрасные спектры ненасыщенных кетонов и дикетонов на основе дифенилсульфида. Никитченко В. М., Чуев В. П. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физической химии, вып. 10. — Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1979, с. 113—119.

Кротоновой конденсацией 4-ацетилдифенилсульфида, 4,4'-диацетил-дифенилсульфида с гетероциклическими и ароматическими альдегидами, содержащими в ароматическом ядре заместители различной электронной природы, получены соответствующие непредельные кетоны и дикетоны. Обсуждено влияние природы заместителя на ход реакции кротонизации. Изучены ИК-спектры синтезированных соединений, произведено отнесение частот. Полосы валентных колебаний карбонильных групп лежат в области 1654—1669 см⁻¹, частоты колебаний алифатических двойных связей — в области 1590—1618 см⁻¹, частоты деформационных колебаний водородов транс-виниленовых групп — в области 966—1012 см⁻¹. В случае дикетонов четко проявляется лишь одна полоса карбонильного поглощения.

Табл. 2. Список лит.: 5 назв.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

В Издательстве при Харьковском
государственном университете
издательского объединения «Вища школа»
в 1980 году

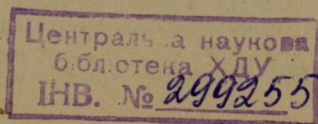
выходит в свет
монография А. А. Бугаевского

«Расчет химических равновесий в растворе».

В монографии впервые систематизирована группа новых методов расчета равновесного состава химических систем с произвольным количеством реакций любой стехиометрии. Подробно изложены многочисленные примеры расчетов гомогенных и гетерогенных систем в водных растворах с участием ионов. Методы основаны на последовательных приближениях, сводящихся к поочередному сдвигу химических реакций в сторону их равновесных состояний. Рассмотрены вопросы буферности систем, изложены методы расчета буферных свойств и условий маскировки. Расчеты не требуют обычных для других методов громоздких преобразований алгебраических уравнений, ведутся они при помощи логарифмической линейки. Приведены подробные примеры расчетов и задачи, способствующие развитию самостоятельных навыков.

Книга предназначена для специалистов, преподавателей и студентов химических, геологических и биологических специальностей.

Заказы на книгу просим присылать по адресу:
310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16,
Издательство при Харьковском университете.



уиВ-1