

К-141038

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
УКРАИНЫ

П 325804

ISSN 0453-8048



**ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

378 ' 93

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭКОЛОГИЯ

"ОСНОВА"

1.700-

"ОСНОВА"

V.N. Karazin Kharkiv National University



00296621

8

Харьк. ун-та. 1993. № 378. Хим. анализ и экология. 1—120.





ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 378

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭКОЛОГИЯ

Основан в 1970 г.

Харьков

Издательство «Основа» при Харьковском
государственном университете
1993

000-00000007071

08-000

Вестник содержит статьи о методах анализа объектов окружающей среды, а также об исследовании в растворах неэлектролитов и моделировании свойств систем, используемых для химического анализа водных и неводных растворов и для создания экологически чистых технологий.

Для специалистов и научных работников.

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

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

В 1707000000-069
226-93

Заказное

K-14038

© Харьковский государственный университет, 1993

Центральна наукова
бібліотека ХДУ

395804

**МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ И СОЗДАНИЕ
БЕЗОТХОДНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Несмотря на высокий уровень развития электрохимической теории ионизации металлов, механизм ионизации меди и алюминия в растворах различного состава удовлетворительно не объяснен. Отсутствие ясного понимания теории необратимых электродных процессов препятствует дальнейшему совершенствованию технологии размерного травления металлов и обеспечению экологической чистоты. Выбор объектов исследования обусловлен широким использованием изучаемых металлов в процессах химической обработки в отраслях машино- и приборостроения и сбросом больших объемов высококонцентрированных технологических растворов в промсток. В данном обзоре проанализированы успехи в этой области, рассмотрены нерешенные и спорные вопросы.

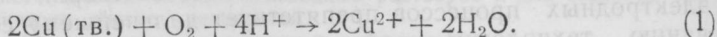
Ионизация меди в растворах хлоридов меди (II) и железа (III). На предприятиях приборостроения и радиотехнической промышленности широко используют травильные растворы на основе хлоридов меди (II) и железа (III). О механизме реакции невозможно сделать правильный вывод без достоверной информации о свойствах, составе и структуре форм комплексов в растворе, их превращениях и влиянии на скорость ионизации металла. В работах [1—3] показано, что ионы меди могут образовывать комплексы с различными неорганическими и органическими молекулами, в том числе и с хлорид-ионами. Однако единого мнения о составе комплексных соединений нет. Интересна работа [2], в которой определена стабильность хлоридных комплексов меди (II) в водных растворах при высоком значении ионной силы. В работе [3] показано, что в зависимости от ионной силы раствора и природы фонового электролита значения приведенных констант существенно различаются. Высшие хлоридные комплексы CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} преобладают в растворе лишь при концентрации Cl^- -ионов более 4,0 моль/л. В концентрированных растворах CuCl_2 отмечены полиядерные комплексы $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^{+}$ и $[\text{CuCl}_2]_n$. В работах [4, 5] предполагается ускоренный перенос электрона между Cu^+ и Cu^{2+} как внутренний перенос электрона в двухъядерном комплексе $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} > \text{Cu} - \text{Cl} - \text{Cu} < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$.

В растворе FeCl_3 преобладающим является комплекс FeCl_2^+ , меньшее количество FeCl_2^{2+} и совсем малая доля приходится на нейтральные и анионные комплексы FeCl_3 и FeCl_4^- [6]. Перенос электрона в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ подробно изучен Сильверманом,

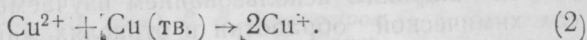
Додсоном и Либби [7, 8]. Установлена линейная зависимость скорости катализируемого хлорид-ионами электронного переноса в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ от их концентрации [8].

Вейсс [9] предположил, что обменная реакция в ферро-ферри системе катализируется молекулярным кислородом. Однако установлено [7] и экспериментально подтверждено [10], что скорость реакции обмена электроном превышает ожидаемую при катализе молекулярным кислородом по результатам работы [9].

Металлическая медь может растворяться лишь в присутствии окислителей, в том числе кислорода воздуха [11], с образованием в конечном итоге двухвалентных ионов

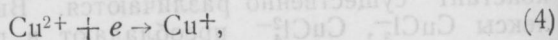
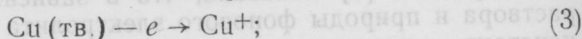


Авторы работы [11] считают, что ионизация металла облегчается за счет реакции

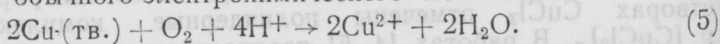


Ионы меди (II) выступают в роли катализатора, а механизм катализа заключается в катодной деполяризации меди ионами Cu^{2+} . Образующиеся по реакции (2) ионы Cu^+ затем окисляются в растворе кислородом или другим окислителем. При этом накапливается катодный деполяризатор медь (II), и как результат реакция самоускоряется. К сожалению, авторы [11, 12] не учитывали комплексообразование меди (II) с анионами, пренебрегая роль комплексов растворяющегося металла в автокаталитических процессах.

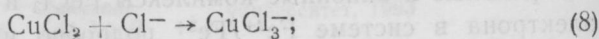
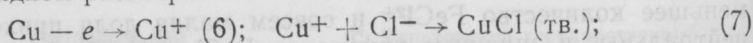
Используя метод меченых атомов, А. И. Молодов с сотрудниками [13, 14] определили основные критерии каталитического механизма: увеличение скорости саморастворения; сдвиг стационарного потенциала в катодную область; проявление автокаталитического эффекта при определенном накоплении Cu^{2+} -ионов в ограниченном объеме. Для упрощения механизма исследуемых процессов использована среда NaClO_4 , в которой ионы Cu^{2+} не образуют устойчивых комплексов. Растворение металла описывают двумя сопряженными электрохимическими реакциями:

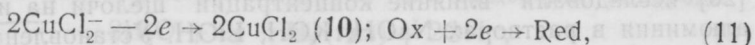
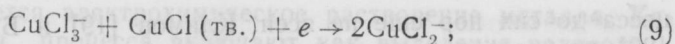


в отличие от обычного электрохимического механизма



Однако рассмотренные закономерности нельзя распространять на всю область концентраций медно-хлоридных растворов. Авторы [15, 16] учли многообразие форм комплексообразования меди с ионами хлорида и предложили схему ионизации меди в кислом хлоридном растворе



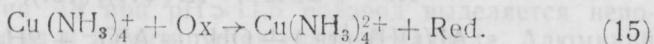
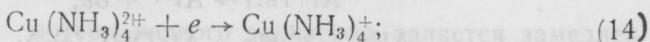
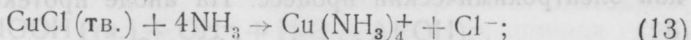
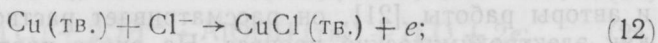


где Ox — окислитель; Red — его восстановленная форма.

Потеря атомом меди первого электрона происходит на межфазной границе электрод—раствор, потеря второго электрона — в объеме раствора.

Решающая роль хлорида меди (II) состоит в том, что при его участии растворяется пленка CuCl, образующаяся на поверхности меди в хлоридных растворах по реакции (7). Медь (I) переносится в объем раствора в виде нестойкого комплекса CuCl_2^- . Последний окисляется даже слабыми окислителями до меди (II) с регенерацией катализатора — CuCl₂ (10).

В аммиачных растворах [17] основными компонентами травильных составов являются CuCl₂, NH₃, NH₄Cl, NaCl. При этом концентрации комплексов CuCl₂, CuCl_3^- пренебрежимо малы и они не оказывают каталитического действия. Большую долю составляют комплексы меди (II) различной степени координационной насыщенности по аммиаку $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ (при $n \leq 6$). Предложена следующая схема ионизации меди в аммиачных растворах:



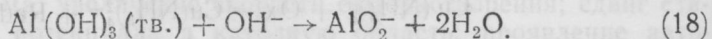
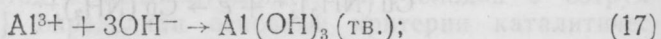
Следовательно, общая скорость ионизации меди как в кислых, так и в аммиачных хлоридных растворах лимитируется стадией обмена электроном между медью (I) и медью (II), включенными в различные комплексы [15—17].

Последовательность образования твердых фаз при анодировании меди в концентрированных хлоридных медно-аммиачных растворах с широким интервалом потенциалов (—0,20 ÷ +1,75 В) установлена в [18]: CuCl, Cu₂O, CuO, CuCl₂·3Cu(OH)₂ и CuCl₂·×2NH₄Cl·2H₂O либо их смесь. Сделан вывод, что ионизация меди протекает по смешанному электрохимическому и химическому механизмам.

Ионизация алюминия в растворах гидроксидов щелочных металлов. На авиационных заводах широко используются процессы размерного травления алюминия и его сплавов. В качестве травильного раствора обычно применяют концентрированный водный раствор NaOH. Несмотря на большое число работ, посвященных влиянию различных факторов на самопроизвольную ионизацию алюминия в щелочных растворах, механизм этого про-

цесса до сих пор еще не ясен. Климов [19] и Балезин, Климов [20] исследовали влияние концентрации щелочи на ионизацию алюминия в растворах NaOH, KOH, LiOH. Установлено наличие максимума на кривой зависимости скорости саморастворения алюминия от концентрации щелочи и зависимость скорости растворения металла от удельной электропроводности травильного раствора. Основными факторами, влияющими на скорость ионизации, являются концентрация ионов в растворе и их подвижность. Кузьмина и Кузьмин [21] также обнаружили максимум на кривой зависимости скорости ионизации металла от концентрации щелочи. Они предположили, что ионизация алюминия идет по электрохимическому механизму с водородной деполяризацией. Первоначально под действием щелочи с поверхности металла удаляется оксидная пленка, а затем алюминий с очищенной поверхностью интенсивно растворяется. Накопление в растворе алюминатов способствует возникновению защитных пленок на алюминии, снижающих скорость реакции. Это предположение подтвердилось замедлением реакции ионизации по мере увеличения концентрации алюминатов натрия или калия в растворе.

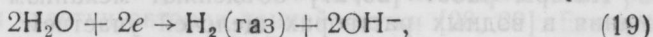
Гринберг [22] исследовал влияние ультразвука на скорость растворения омедненного алюминия в 7,5 моль/л NaOH. Как и авторы работы [21], он рассматривает растворение алюминия как электрохимический процесс. На аноде протекают реакции



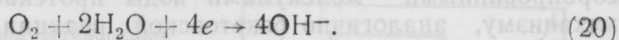
Образующийся на поверхности алюминия гидроксид препятствует диффузии щелочи к металлу, затрудняет или прекращает работу гальванического элемента, и образование алюмината является лимитирующей стадией процесса. При наложении ультразвукового поля возникающая кавитация легко удаляет пленку Al(OH)_3 с поверхности алюминия, растворение алюминия ускоряется.

Изучая зависимость скорости реакции и значения стационарного потенциала от pH, Фатеев, Вржосек и Антропов [23, 24] пришли к выводу, что в области pH 11—12 механизм ионизации алюминия меняется. Перенапряжение выделения водорода подчиняется уравнению Тафеля, причем для растворов с $\text{pH} \leq 11,5$ тафелевские коэффициенты a и b постоянны, а при более высоких концентрациях щелочи их значение зависит от pH среды. При $\text{pH} \leq 11,5$ замедленной стадией выделения водорода является рекомбинация атомов. В первый момент после погружения алюминия в раствор щелочи под действием гидроксид-ионов растворяется тонкая естественная пленка. После частичного удаления

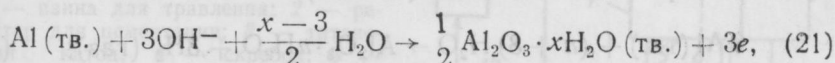
пленки начинается электрохимическое растворение металла. Катодные реакции процесса включают как выделение водорода



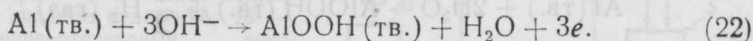
так и восстановление кислорода



Анодный процесс описывается уравнением

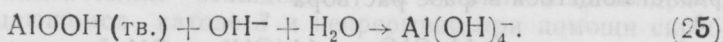
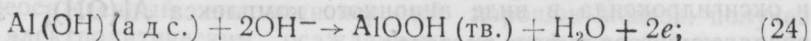
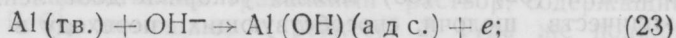


или, в случае образования бемита,

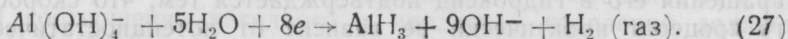
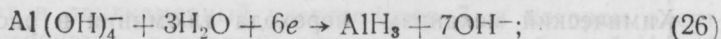


Пленка гидроксидов в дальнейшем взаимодействует с OH^- -ионами с образованием $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Стадия удаления с поверхности металла пленок гидроксидов является лимитирующей.

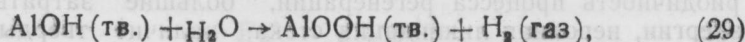
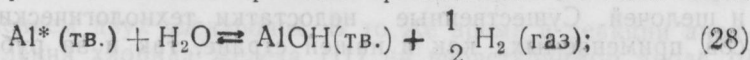
В растворе гидроксида калия с $\text{pH} \leq 11,5$ механизм растворения алюминия зависит от чистоты металла. Авторы предлагают следующую схему анодного процесса растворения алюминия А8:



При этом стадия потери первого электрона является замедленной. На алюминии А8 при $\text{pH} \geq 11,5$ водород выделяется непосредственно из воды и лимитируется стадией разряда. Алюминий марки А995 приобретает более отрицательный потенциал, чем А8, что объясняют образованием гидридных соединений на поверхности металла

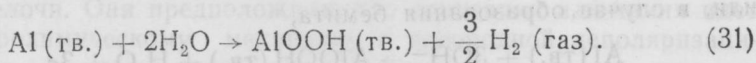
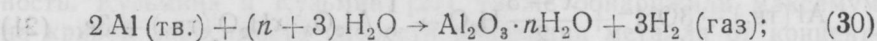


Козин и Сахаренко [25] исследовали кинетику взаимодействия сплавов алюминия, содержащих галлий и таллий, с водой. Кинетические кривые реакции между активированным алюминием и водой проходят через максимум, характерный для топочимических реакций. Чем выше температура и больше концентрация активированных добавок, тем больше скорость реакции. Авторы делают предположение, что в случае активированного алюминия образование гидридов в процессе растворения мало. Основная роль в механизме реакций принадлежит частицам AlOH

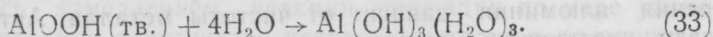
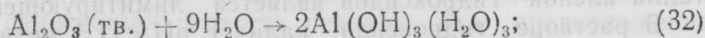


где Al^* — активированный алюминий.

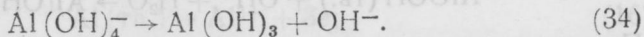
Авторы работ [26, 27] объясняют механизм ионизации алюминия в водных растворах щелочей участием растворителя — воды. Взаимодействие поверхностных атомов алюминия с адсорбированными молекулами воды протекает по химическому механизму, аналогично бекетовской реакции алюмотермии, с образованием газообразного водорода и гидратированного оксида или оксигидроксида алюминия (бемита)



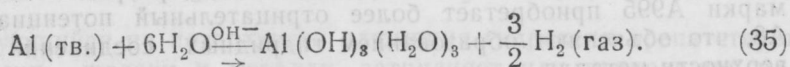
Продукты этих реакций химически инертны: в обычных условиях в отсутствие катализатора они практически не взаимодействуют с водой из-за высокого энергетического барьера реакций



Реакции (32) и (33) можно ускорить добавлением небольших количеств щелочи, способствующих переходу в раствор оксида и оксигидроксида в виде анионного комплекса $Al(OH)_4^-$ затем разлагающегося в фазе раствора



Суммарная реакция взаимодействия алюминия с водой может быть представлена в виде



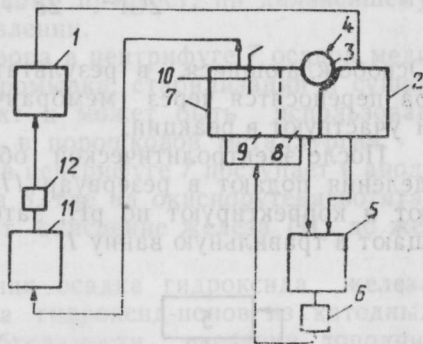
Химический механизм перехода алюминия в раствор и превращения его в гидроксид подтверждается тем, что скорость этого процесса практически не зависит от потенциостатически задаваемого потенциала в широком интервале его значений при отклонении от стационарного как в катодную, так и в анодную сторону.

Способы регенерации травильных растворов. Экологическая обстановка на машиностроительных и приборостроительных предприятиях ухудшается в связи со сбросом больших объемов высококонцентрированных технологических растворов в промышленные стоки: ежедневно по стране они составляют 10^9 м³, содержащих порядка $5 \cdot 10^4$ т тяжелых металлов, 10^6 т кислот и щелочей. Существенные недостатки технологических процессов, применяемых как в нашей стране, так и за рубежом: периодичность процесса регенерации, большие затраты электроэнергии, неполная ликвидация стока, наличие твердых отходов.

Эти недостатки устранены в способе регенерации железо-хлоридных травильных растворов производства печатных плат, разработанном при участии авторов данной статьи [28, 29]. Его сущность поясняется схемой рис. 1. Травление меди осуществляют

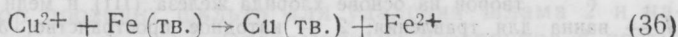
Рис. 1. Схема способа регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III):

1 — ванна для травления; 2 — реактор для цементации; 3 — титановый катод; 4 — скребок; 5 — фильтрующий узел; 6 — насос; 7 — электролизер; 8 — катодное отделение; 9 — анодное отделение; 10 — окиснорутениевотитановый анод; 11 — ванна для корректировки; 12 — насос



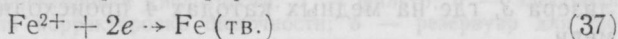
в ванне, либо — при изготовлении печатных плат — орошением меди раствором хлорида железа (III) при помощи распылителя в специальной установке. 1. Подлежащий регенерации частично или полностью отработанный травильный раствор, содержащий CuCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , помещают в реактор 2. Туда же подают свежесоаженный высокодисперсный порошок железа, полученный электролитическим осаждением на титановом цилиндрическом вращающемся катоде 3 и непрерывно при помощи скребка 4 сбрасываемый в реактор.

Образующийся при реакции контактного обмена

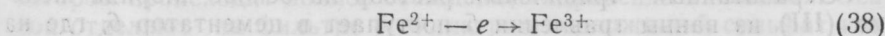


медный порошок отделяют от раствора в отстойнике или на фильтре 5. После отделения меди раствор смешивают с кислым раствором католита после электроосаждения железного порошка и подают в двухкамерный электролизер 7, в котором электродные пространства разделены анионитовой мембраной МА-40, причем соотношение катодного и анодного отделений должно быть 1:2. Катодом является титановый цилиндр, анодом — окиснорутениевотитановая сетка (ОРТА).

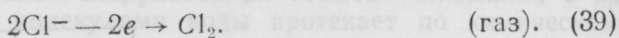
Раствор подают в электролитическую ванну 7 неравными частями: 1/3 — в катодное пространство и 2/3 — в анодное. Такое соотношение объемов католита и анолита диктуется следующими соображениями. При электролизе указанного раствора хлорид железа (II) восстанавливается на катоде до металла и выделяется в порошкообразной форме:



с потреблением двух электронов. В то же время в реакции анодного окисления хлорида железа (II) на нерастворимом аноде 10



участвует лишь один электрон. Поэтому при равных количествах железа в катодите и анолите вследствие дисбаланса электронов, участвующих в реакциях, протекает нежелательная реакция окисления Cl^- -ионов на аноде с выделением хлора



Освобождающиеся в результате катодной реакции ионы хлора переносятся через мембрану в анодное пространство 9, где и участвуют в реакции.

После электролитической обработки раствор из анодного отделения подают в резервуар 11, где его тщательно перемешивают и корректируют по pH, затем с помощью насоса 12 возвращают в травильную ванну 1.

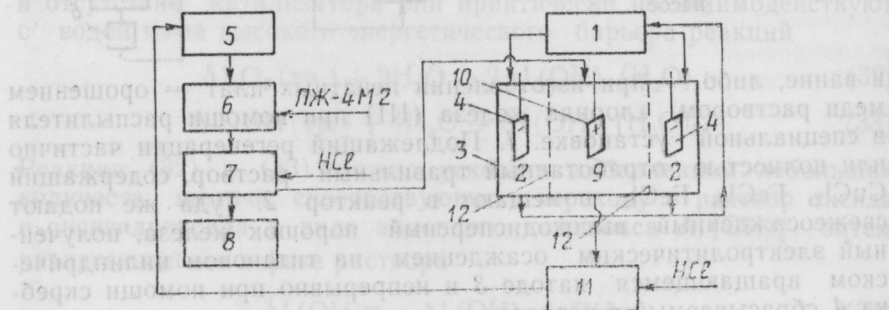
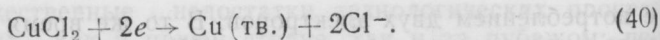


Рис. 2. Схема способа совместной регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III) и меди (II):

1 — ванна для травления; 2 — катодное пространство; 3 — электролизер; 4 — катоды; 5 — ванна для травления; 6 — цементатор; 7 — центрифуга; 8 — резервуар хранения меди; 9 — анодное пространство; 10 — анод окиснотитановый; 11 — резервуар корректировки; 12 — мембрана МА-40 л

Такое ведение процесса исключает выделение газообразного хлора в процессе и позволяет получать чистый порошок меди. Энергозатраты минимальны, так как расход энергии связан лишь с электролитическим получением высокодисперсного порошка железа, необходимого для контактного обмена в малом количестве 1 : 1.

В работе [30] приводятся результаты проведения совместной регенерации травильных растворов хлорида железа (III) и меди (II). Способ осуществляется следующим образом (рис. 2). Отработанный травильный раствор хлорида меди (II) из ванны травления 1 поступает в катодные пространства 2 электролизера 3, где на медных катодах 4 происходит электроосаждение меди



Отработанный травильный раствор на основе хлорида железа (III) из ванны травления 5 поступает в цементатор 6, где на

порошке железа ПЖ-4М 2 при интенсивном перемешивании происходит контактное вытеснение меди по реакции (36). В результате контактного обмена получаем отработанный травильный раствор на 85 % освобожденный от меди. Остаточное количество меди не мешает ни анодному процессу, ни дальнейшему использованию раствора при травлении.

После отделения меди от раствора в центрифуге 7 осадок меди собирают в резервуар 8, после промывки, стабилизации и сушки он представляет ценный продукт и может быть использован в качестве исходного вещества в порошковой металлургии.

Раствор после отделения меди в центрифуге 7 поступает в анодное пространство 9 электролизера 3, где на окисноруднотитановом аноде (ОРТА) 10 протекает окисление железа (II) до железа (III).

Для предотвращения выпадения осадка гидроксида железа вследствие возможного переноса гидроксид-ионов из катодных отделений и существования необходимости введения дополнительного количества ионов хлорида по реакции (38) в отработанный травильный раствор хлорида железа (III) до начала электролиза добавляют соляную кислоту до pH 1—0.

При окислении в анодном отделении раствор хлорида железа (III) корректируется по концентрации хлорид-ионов соляной кислотой в резервуаре 11 и вновь отправляется на травление в ванну травления 5.

Авторами [31] разработан способ регенерации щелочных растворов, используемых для травления алюминия (его сплавов), (рис. 3). Травление осуществляется в травильной ванне 1. Травильный раствор проходит фильтр для удаления шлама 2 и направляется в реактор 3, куда непрерывно из резервуара 4 посту-

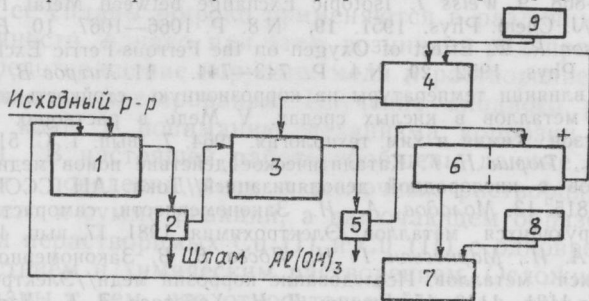


Рис. 3. Схема способа регенерации щелочных растворов для травления алюминия:

1 — ванна для травления; 2 — фильтр для удаления шлама; 3 — реактор; 4 — резервуар для корректировки кислотности; 5 — фильтр; 6 — электролизер; 7 — резервуар для корректировки щелочности; 8 — резервуар для щелочи; 9 — резервуар для кислоты

пает серная кислота. В реакторе поддерживают pH 7,5—8, при котором происходит полное осаждение гидроксида алюминия. Осадок отделяют на фильтре 5. Фильтрат, содержащий сульфат нат-

рия, поступает в анодное пространство двухкамерного электролизера 6, разделенного катионитовой мембраной МК-40. Катодное пространство заполняется 0,1 моль/л NaOH. Образующийся в катодите раствор гидроксида натрия направляется в резервуар для корректировки щелочности 7 и затем поступает в травильную ванну 1; серная кислота из анолита поступает в резервуар 4 и применяется снова для осаждения гидроксида алюминия в реакторе 3. Щелочь и кислота для корректировки поступают из резервуаров 8 и 9 соответственно.

Широкое внедрение разработанных безотходных экологических чистых технологий позволит повысить научно-технический уровень участка химической обработки металлов (сплавов) и культуру производства, будет способствовать решению народно-хозяйственных задач по экономии металла и защите окружающей среды.

Список литературы: 1. Bjerrum J., Skibsted L. H. Weak Chloro Complex Formation by Copper (II) in Aqueous Chloride//Inorg. Chem. 1986. 25, N 14. P. 2479—2481. 2. Khan M. A., Schuring-Weill M. J. Stability and Electronic Spectra of the Copper (II) Complexes in Aqueous Solutions//Inorg. Chem. 1976. 15, N 9. P. 2202—2205. 3. Evaluation of the CuCl^+ Stability Constant and Molar Absorptivity in Aqueous Media/R. H. Byrne, C. H. Weijden, D. R. Kest, R. W. Zuchlke//J. Solut. Chem. 1983. 12, № 8. P. 581—595. 4. Mc Connell H. M., Weaver H. E. Rate of Electron Exchange between Cuprous and Cupric Ions in Hydrochloric Acid Solutions by Nuclear Magnetic Resonance//J. Chem. Phys. 1956. 25, N 2. P. 304—312. 5. Современные аспекты электрохимии/Под ред. Д. Бокриса, Б. Конуэя. Пер. с англ. Г. Г. Косого. М., 1967. 509 с. 6. Luter N. D., Wertz D. L. Existence of Tetrachloroironate (III) in Hydrochloric Acid Solutions//J. Phys. Chem. 1981. 85, N 23. P. 3542—3543. 7. Silverman J., Dodson R. W. The exchange Reaction between the Two Oxidation States of Iron in Acid Solutions//J. Phys. Chem. 1952. 56, N 7. P. 846—852. 8. Libby W. F. Theory of Electron Exchange Reactions in Aqueous Solution//J. Phys. Chem. 1952. 56, N 7. P. 863—868. 9. Weiss J. Isotopic Exchange between Metal Ions of Different Valency//J. Chem. Phys. 1951. 19, N 8. P. 1066—1067. 10. Eimer L., Medalia A., Dodson R. W. Effect of Oxygen on the Ferrous-Ferric Exchange Reaction//J. Chem. Phys. 1952. 20, N 4. P. 743—744. 11. Хитров В. А., Смольянинов И. С. О влиянии температуры на коррозионную стойкость и электродные потенциалы металлов в кислых средах. V. Медь в растворах соляной кислоты//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1964. 7, вып. 1. С. 51—55. 12. Каковский И. А., Тюрин Н. Г. Каталитическое действие ионов меди при растворении металлов с кислородной деполаризацией//Докл. АН СССР. 1960. 130, № 4. С. 812—815. 13. Молодов А. И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов//Электрохимия. 1981. 17, вып. 4. С. 534—541. 14. Молодов А. И., Маркосян Г. Н., Лосев В. В. Закономерности стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди//Электрохимия. 1981. 17, вып. 8. С. 1131—1140. 15. Грицан Д. Н., Хоботова Э. Б., Ларин В. И. Каталитический механизм влияния CuCl_2 на ионизацию меди в растворах хлоридов//Докл. АН УССР. 1985. № 2. С. 38—41. 16. Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Горобец С. Д., Грицан Д. Н. Влияние межионного взаимодействия на скорость каталитического процесса растворения меди//Журн. прикл. химии. 1990. 63, № 3. С. 625—630. 17. Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Даченко В. В. Влияние природы лигандов в комплексах меди (II) на скорость растворения меди в аммиачных растворах ее солей//Журн. прикл. химии. 1990. 63, № 10. С. 2191—2195. 18. Изучение фазообразования на меди в аммиачных растворах/В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, С. Д. Горобец и др.//Электрохимия. 1990. 26, вып. 2. С. 165—170. 19. Климов И. И. О растворении алюминия в щелочах//Учен. зап. Моск. пед. ин-та, 1957. 99, вып. 6. С. 51—64. 20. Балезин С. А.,

Климов И. И. О растворении алюминия в щелочах//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1962. 5, № 1. С. 82—86. 21. Кузьмина А. В., Кузьмин Л. Л. Поведение алюминиевого анода в гальванических элементах со щелочным электролитом//Журн. прикл. химии. 1963. 36, вып. 2. С. 356—362. 22. Гринберг А. М. Растворение алюминия в кислотах и щелочах в ультразвуковом поле//Журн. прикл. химии. 1959. 32, вып. 3. С. 563—566. 23. Фатеев Ю. Ф., Вржосек Г. Г., Антропов Л. И. Перенапряжение выделения водорода на алюминии в растворах КОН//Электрохимия, 1971. 7, вып. 8. С. 128—133. 24. Фатеев Ю. Ф., Вржосек Г. Г., Антропов Л. И. О коррозии алюминия в растворах щелочей//Вестн. Киев. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностроения и технологии. 1979. Вып. 16. С. 60—63. 25. Козин Л. Ф., Сахаренко В. А. Кинетика и механизм взаимодействия сплавов на основе Al, Ga и Ti с водой//Укр. хим. журн. 1984. 50, № 1. С. 9—15. 26. Каталитический механизм влияния гидроксид-ионов на ионизацию алюминия в водных растворах/Д. Н. Грицан, Л. И. Чеканова, В. И. Ларин, Е. А. Самойлов, О. М. Власова//Докл. АН УССР, 1985. № 10. С. 38—41. 27. Влияние этиленгликоля на коррозионное и анодное поведение алюминия в растворах гидроксидов натрия/В. И. Ларин, О. М. Бакуменко, Л. И. Чеканова и др.//Журн. прикл. хим. 1989. 62, № 7. С. 1649—1651. 28. Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Горобец С. Д. Регенерация железо-медно-хлоридных растворов//Журн. прикл. химии. 1989. 62, № 9. С. 2074—2077. 29. А. с. 1258876 (СССР). Способ регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III)/Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова и др.//Б. И. 1986. № 30. 30. Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Горобец С. Д. Безотходная технология травления меди в рецикле с регенерацией//Журн. хим. пром-сть. 1990. № 5. С. 290—291. 31. А. с. 810854 (СССР). Способ регенерации щелочных растворов для травления алюминия/Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Н. Н. Степанов и др.//Б. И. 1981. № 9.

Поступила в редколлегию 20.01.91

УДК 546.56:621.794.42

Э. Б. ХОБОТОВА

АНОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Медь и ее сплавы широко применяются в различных отраслях промышленности, однако при этом возникает ряд проблем, в частности, предотвращение коррозии меди и растворение меди в виде травления и фрезерования. Изучение анодного растворения меди дает ключ к пониманию механизма коррозии и природы пассивации. В настоящей работе обобщены данные об электрохимическом поведении меди в щелочных растворах, не сводящемся просто к сумме реакций, а включающем образование растворимых и нерастворимых Cu (I) и Cu (II) с одновременным их взаимодействием и химическим растворением. Осложнения в описании связаны с тем, что относительный вклад каждой реакции зависит от области анодного потенциала и типа его развертки. Поведение анодного оксидно-гидроксидного слоя определяется предисторией его образования в результате возможных изменений структуры и степени гидратации, реакциями диспропорционирования форм меди с разными степенями окисления.

Большинство механизмов, предложенных для объяснения анодных процессов на меди, включают:

1. Электроадсорбцию ионов OH^- на активных поверхностных центрах меди. Образуется монослой CuOH , вслед за чем начина-

ётся зародышеобразование и рост трехмерного слоя Cu_2O или CuOH . Эта стадия сильно зависит от предварительной обработки поверхности металла.

2. Электроокисление с образованием слоя Cu_2O , нарастающего изнутри по мере роста потенциала.

3. Образование на внешней поверхности слоя Cu_2O гидроксида меди (II), осаждающегося в результате насыщения приэлектродного пространства растворимыми соединениями меди (II).

4. Полное пассивирование, вызванное электроформированием CuO , заполняющим поры основного слоя Cu_2O .

Поскольку поведение меди чувствительно к изменению экспериментальных условий, следует проявлять осторожность, сравнивая результаты разных авторов и предложенных ими моделей. Анодные процессы во многом определяются переносом продуктов реакции в объем раствора, наличием интермедиатов и возможными побочными реакциями, вызванными присутствием анионов различной природы.

В обсуждение привлечены сведения о кинетике реакций, образовании анодных слоев в различных областях потенциалов, экспериментальные данные об электровосстановлении различных поверхностных соединений.

Образование первичного слоя оксида. Для обычной поляризационной кривой [1], полученной на меди в растворах NaOH

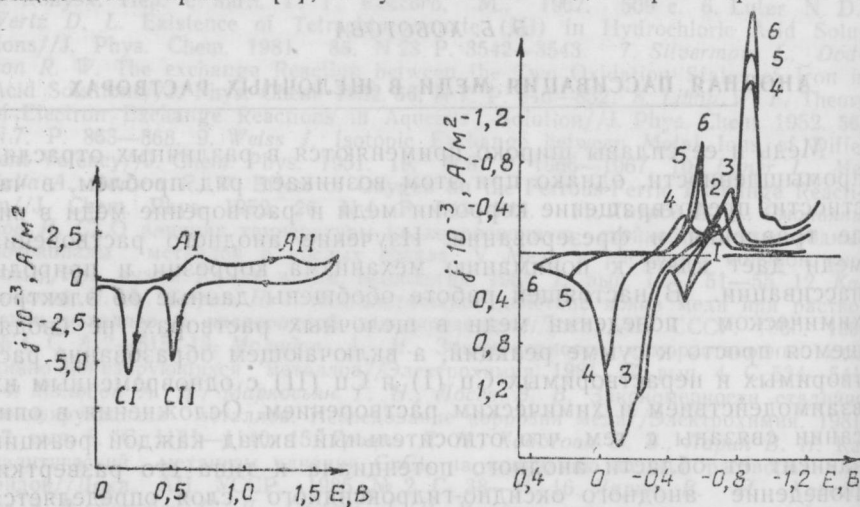
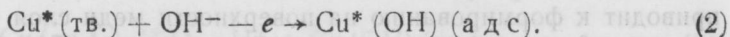
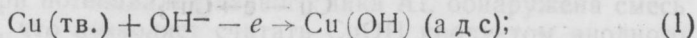


Рис. 1. Потенциодинамическая поляризационная кривая на омедненном золотом электроде в растворе 0,01 моль/л NaOH + 1,0 моль/л NaClO_4 при $S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на медном электроде в растворе 0,10 моль/л KOH с различными конечными точками анодного потенциала при $S = 10^{-2}$ В/с. Значения потенциала приведены против электрода $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$, 0,1 моль/л K_2SO_4

в потенциодинамическом режиме сначала в анодном, а затем — в катодном направлении (рис. 1), характерны два типа пиков — анодные и соответствующие им катодные, которые отвечают последовательному образованию Cu_2O (AI), CuO и/или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (AII) и их восстановлению в обратном порядке. В зависимости от условий эксперимента возможны отклонения от такой кривой. Так, авторы [2] зарегистрировали небольшой пик сложной формы, предшествующий AI, т. е. электрообразованию Cu_2O . Он относится к процессу первоначального образования слоя адсорбированных частиц OH^- . Потенциал пика лежит в отрицательной области, форма и относительная величина воспроизводятся как на массивном, так и на тонкопленочном медном электроде. Заряд, соответствующий пику, мал: по-видимому, образуется лишь один монослой адсорбированных частиц. Установлено [2], что толщина адсорбционного слоя не превышает 0,5 нм. При первом цикле сканирования потенциала пик расщеплен на три составляющие; повторяющиеся сканирования изменяют его вид — компоненты пика сливаются. Структура первоначального слоя складывается из частиц CuOH (а д с), для образования которых, по мнению авторов [2], необходимы два типа реакционных центров — обычные атомы меди (Cu) и активированные (Cu^*):



Свежеприготовленная, с большой шероховатостью, поверхность меди увеличивает вклад Cu^* в образование слоя.

Поверхность меди ведет себя как динамическая система. Рост активности меди с увеличением шероховатости, по-видимому, связан с расположением центров Cu^* по ребрам, а центров Cu — на поверхности граней.

Изменение анионного состава раствора может создать конкуренцию электроадсорбции OH^- -частиц на ранних стадиях реакции. По мнению авторов [3], ионы хлорида, вытесняя ионы OH^- из адсорбционного слоя, способствуют разрыхлению поверхности, а при большой концентрации разрушают пассивную оксидную пленку, ускоряя анодный процесс.

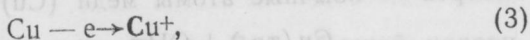
Сведения о природе адсорбционного слоя противоречивы. Имеются экспериментальные доказательства преимущественной адсорбции кислорода на поверхности меди [4]. Некоторые авторы [5] допускают адсорбцию водорода в малой степени.

Слой $\text{Cu}(\text{OH})$ (а д с.) является прообразом трехмерного слоя Cu_2O . В зависимости от начального катодного потенциала разветки, т. е. от условий формирования и вида $\text{Cu}(\text{OH})$ (а д с.), варьируется максимум тока AI [5], что наглядно свидетельствует о взаимосвязи адсорбированных на электроде частиц и слоя Cu_2O .

Интересны выводы авторов работы [1] о характере первоначального слоя оксидов. Ими установлено, что при низких потен-

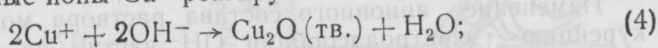
циалах и коротких временах поляризации возможен рост от одного до трех мономолекулярных слоев оксида переменного состава CuO_x . Они образуются однородно по всей поверхности с практически постоянной толщиной, а восстанавливаются островами. Диэлектрические постоянные CuO_x и Cu_2O близки ($\epsilon_{\text{CuO}_x}=13$; $\epsilon_{\text{Cu}_2\text{O}}=12$). Небольшая разница обусловлена как различными составами, так и шероховатостью, и малой толщиной слоя CuO_x , в результате последних причин электронные свойства могут отклоняться от свойств кристаллического оксида. Из-за дефектов решетки слой CuO_x менее стабилен, он начинает диспропорционировать сразу после образования мономолекулярного слоя Cu_2O . В работе [1] не обнаружено признаков какого-либо побочного зародышеобразования. По-видимому, включение пленки CuO_x в более стабильную двойную пленку управляется электронными факторами, возрастанием концентрации дырок на границе оксид-электролит.

Образование оксида меди (II). Насыщение приэлектродного слоя раствора соединениями меди (I), образующимися при низких потенциалах по реакции

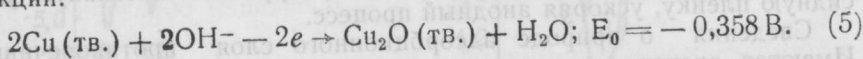


приводит к формированию на поверхности меди слоя Cu_2O . Из-за его низкой растворимости в электролите анод быстро покрывается осадком и становится пассивным. По мере увеличения анодного потенциала слой продолжает нарастать изнутри [6]. Существует несколько точек зрения на природу растворимых соединений меди (I). Авторы [7] предлагают два возможных пути образования Cu_2O :

1) растворенные ионы Cu^+ реагируют с ионами OH^- :



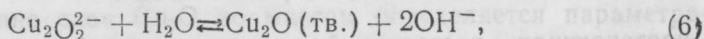
2) первичным электрохимическим процессом является разряд гидроксильных ионов с последующим образованием Cu_2O по реакции:



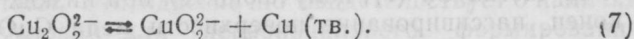
В пользу первого варианта свидетельствует то, что пассивация затрудняется с ростом температуры вследствие увеличения диффузии Cu^+ и OH^- -ионов. Второй вариант допускает частичное блокирование поверхности электрода закисной пленкой. Наклон соответствующего участка поляризационной кривой подтверждает постепенное заполнение поверхности электрода слоем Cu_2O . При формировании пленки Cu_2O возрастает омическое сопротивление, и разбавляется раствор электролита в прианодном пространстве. Определенная степень заполнения поверхности анода закисной пленкой вызывает резкое уменьшение тока и сдвиг

потенциала в анодную область. Вопреки мнению авторов работы [7], в более поздней работе [1] Спекманом с сотрудниками показано, что слой Cu_2O образуется с практически постоянной толщиной по всей поверхности электрода.

Авторы работы [2] считают, что растворимыми частицами, появляющимися до формирования объемной пленки Cu_2O , являются $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{H}^-$ или $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2-}$. Растворимые частицы осаждаются по реакции

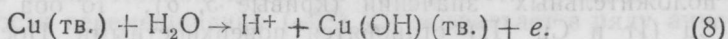


положение равновесия которой зависит от pH раствора. Часть растворимых частиц меди (I) диспропорционирует:

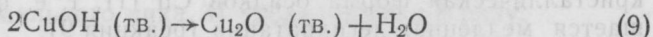


Равновесие этой реакции заметно смещено влево. Подавляющая часть растворимой меди (II) появляется при последующем электроокислении различных форм меди (I).

Большинство авторов склонно рассматривать адсорбированный слой CuOH как основу для осаждения Cu_2O . Более того, спектроэлектрохимическими исследованиями [4, 8] в осадках, полученных при потенциалах первого пика AI, обнаружена смесь Cu_2O и CuOH , что позволяет считать CuOH продуктом анодного окисления:

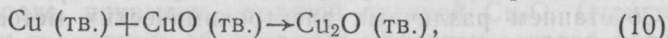


Cu_2O образуется в результате неполной дегидратации



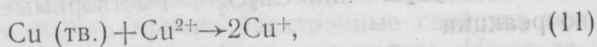
Получением смеси оксида и гидроксида меди (II) в различных кристаллических модификациях и с различными электрохимическими и химическими стабильностями можно объяснить наличие нескольких пиков восстановления, соответствующих AI [8]. Наиболее реакционно-способные анодные продукты восстанавливаются первыми, вклад более инертных частиц проявляется на катодной кривой позже и возрастает с увеличением времени выдержки.

А. Г. Самарцев [9] предложил механизм образования Cu_2O через первичное анодное растворение с образованием неустойчивого растворимого соединения типа Na_2CuO_2 . При насыщении раствора электролита в осадок выпадает оксид меди (II), кристаллизующийся на поверхности меди в виде пористой пленки. Система $\text{Cu}-\text{CuO}$ неустойчива, поэтому происходит реакция



в результате которой образуется пленка Cu_2O , непосредственно прилегающая к материалу анода. Аналогичные рассуждения — в работах [4, 10].

Анализ последовательности циклов с различными конечными анодными точками (рис. 2) [4] позволил предположить наличие ионов Cu (I) в области потенциалов, характерной для образования Cu (II). Так, кривой 4 соответствует один катодный пик, т. е. пик восстановления Cu_2O . Причиной может быть, во-первых, реакция дисмутации



протекающая в щелочной среде в силу высокой устойчивости Cu (I). Во-вторых, энергетика Cu (I), образующейся при высоких положительных потенциалах, значительно отличается от энергетики частиц Cu (I), получающихся при низких потенциалах. И наконец, пассивирование поверхности меди CuOH или Cu_2O изменяет термодинамические и кинетические свойства электрода, механизм передачи электрона.

Интересно отметить, что ширина катодных пиков (рис. 2, кривые 1—3 [4]) после анодного получения Cu (I) свидетельствует о гораздо большей энергии процессов восстановления до меди, чем после получения Cu (I) и Cu (II) (кривые 4—6). Частицы Cu (I) становятся поверхностными, т. е. CuOH быстро осаждается и превращается в оксид, получается первый узкий пик 4. Если конечный анодный потенциал развертки сдвинуть до более положительных значений (кривые 5, 6), то оба вида частиц Cu (I) и Cu (II) становятся поверхностными. После анодного образования Cu (II) потенциал восстановления Cu (I) постоянный. Таким образом, при накоплении Cu (II) совершенствуется кристаллическая форма осадков Cu (I), т. е. фактически завершается медленная дегидратация (реакция 9).

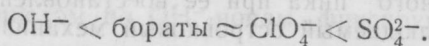
Толщина образующегося слоя значительно различается в зависимости от условий проведения эксперимента: 17,3 нм [8] (0,1 моль/л NaOH , $E = -0,30$ В, 900 с) и 1,5 нм [11] ($E < 0,30$ В, рН 9,2). Авторы [11] отмечают, что толщина слоя Cu_2O не сильно изменяется с потенциалом, особенно, когда электрод покрыт $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Приведенное значение относится к непосредственному контакту с электролитом. При $E \geq 0,3$ В, т. е. при формировании внешнего $\text{Cu}(\text{OH})_2$ толщина слоя Cu_2O становится меньше 1,2 нм.

Таким образом, при формировании слоя Cu_2O сначала образуются растворимые частицы, а затем начинается быстрое зародышеобразование, сопровождающееся боковым ростом пленки. Утолщение гидратного слоя Cu_2O можно представить как сумму реакций фазообразования, электрохимического растворения, дальнейшего химического осаждения Cu_2O и старения осадков CuOH . Сочетанием различных электрохимических методов в [5] показано, что при формировании слоя Cu_2O процессом, определяющим скорость, является перенос ионных частиц в твердой фазе. Ярким доказательством диффузионного контроля служит линейная зависимость тока максимума A_1 от квадратного корня ско-

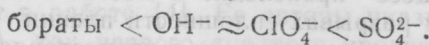
рости развертки потенциала ($S^{1/2}$), не зависящая от концентрации ионов OH^- . Установлена природа движущихся ионов. Первоначальное предположение [1] о возможности миграции через двойной пассивный слой со сравнимыми скоростями Cu^+ , Cu^{2+} и O^{2-} -ионов не подтвердилось. Двойная структура Cu_2O — CuO сильно осложняет транспорт ионов, однако проверка слоя Cu_2O методом меченых атомов показала преимущественную миграцию катионов.

Образование слоя Cu_2O во многом определяется параметрами анодного процесса: режимом потенциала и анионным составом щелочного буфера. При последовательном потенциодинамическом циклировании [12] обнаружено, что интенсивности пика Al (Cu_2O) возрастают. Это однозначно свидетельствует о наличии благоприятных условий для первоначального формирования Cu_2O , когда медь прошла через цикл окисление—восстановление. Причем оксиды меди (I), образующиеся при анодном окислении меди и катодном восстановлении CuO , являются электрохимически достаточно различными веществами.

Состав электролита влияет на первый электродный процесс двойко [2] — через отмеченную выше конкурентную адсорбцию анионов и OH^- -частиц и через изменения сопротивления слоя гидрата в результате различной сольватации ионов, включенных в оксидный слой. Наклон линейной зависимости площади пика Al от скорости перемешивания ($\omega^{1/2}$) [2] возрастает в ряду анионов:



Величина максимального пика Al увеличивается в ряду:



Оксидные слои на меди фотоактивны. В работе [10] показано, что фаза Cu_2O — полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны 2,3 эВ и плоским потенциалом — 0,28 В. При росте напряжения возможен электронный переход границы оксид—электролит посредством туннелирования или через вакантные места внутри запрещенной зоны. Электроны потребляются какой-либо редокс-системой или растворенными частицами внешнего слоя CuO , что дает катодный фототок.

Тонкие слои Cu_2O пропускают ионы Cu^+ и электроны, допуская химические реакции на межфазной границе оксид—электролит. Согласно работе [10], толстые пленки не проявляют фотоэлектрохимических свойств. В противоречие этому исследования авторов [13] показали два участка релаксации фотоэффекта на медном электроде, покрытом толстой пленкой Cu_2O . Отрицательные участки релаксации объясняются эффектом захвата фотогенерированных основных носителей заряда (дырок) поверхностными группами OH^- , связанными в пленке в комплексы $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$. Положительные участки обуславливаются фотоэффек-

том на границе Cu_2O — электролит с участием неосновных носителей (электронов).

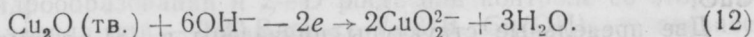
После последовательных циклов окисление—восстановление на медном электроде, покрытом Cu_2O , создается некоторый избыток меди в оксидной пленке, обуславливающий *n*-тип проводимости [14]. Анодный фотоэффект характерен для внешнего слоя Cu_2O , тогда как объем Cu_2O является полупроводником *p*-типа. Тип проводимости также может изменяться в присутствии добавок, например, бензотриазола — ингибитора растворения меди.

Образование двойного слоя Cu_2O — CuO существенным образом меняет электронные свойства оксида. Концентрационный профиль пассивного слоя на меди ступенчатый, состоит из двух полупроводников или почти изоляционных оксидных пленок с чисто электронным пределом устойчивости [1]. Внутренний слой Cu_2O проявляет свойства полупроводника *p*-типа, однако толщина этой пленки столь мала, что концентрация акцепторов не оказывает значительного влияния на электронные свойства. С повышением анодного потенциала до 0,8 В валентный уровень достигает уровня Ферми, и внешняя поверхность пленки Cu_2O обогащается дырками. Электронное поведение внешнего слоя CuO аналогично, но валентный уровень, находящийся более глубоко, приближается к уровню Ферми лишь при 1,3 В. Альтернативной интерпретацией авторы [1] считают накопление дефектов, например, кислородных вакансий.

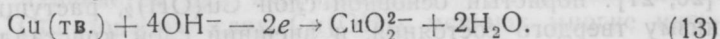
Как изолятор пленку Cu_2O характеризуют уменьшение потенциала катодного пика при ее восстановлении с увеличением толщины и наблюдаемый островковый механизм восстановления. Так как протекание катодного процесса связано с транспортом ионов, этот процесс происходит в местах повышенной силы поля — в щелях и разрывах сплошности пленки. То есть неомогенное катодное восстановление противопоставляется гомогенному анодному окислению.

Существенным дополнением к свойствам и механизму образования Cu_2O являются результаты, полученные в работе [15]. При снятии последовательных циклических вольтамперограмм между потенциалами выделения водорода и образования Cu_2O отмечено наличие одного анодного и двух соответствующих ему катодных пиков. Второй из катодных пиков исчезает в ходе последующих циклов, так как фаза с неопределенным составом $\text{Cu}_x\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ полностью восстанавливается уже в первом катодном ходе до высокодисперсного осадка металлической меди. Осадок меди — неравновесная система, в бестоковом режиме вновь переходящая в $\text{Cu}_x\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, новая фаза в катодных полувциклах разрушается по реакции дегидратации с последующим восстановлением образующейся Cu_2O . Гелеобразная пленка $\text{Cu}_x\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ содержит включения ионов щелочных металлов, разницей в их радиусах объясняется различие в степени заполнения, толщине пленки и макрорельефе осадка, осажденного из растворов NaOH , KOH или LiOH .

Зародышеобразование, рост и свойства слоя $\text{CuO} - \text{Cu}(\text{OH})_2$.
Общая характеристика механизма и кинетики роста слоя $\text{CuO} - \text{Cu}(\text{OH})_2$ дана в работах [4,6—8]. По мере утолщения слоя начинается его окисление с внешней стороны:



Осадок CuO выпадает при насыщении раствора куприт-ионами. В основании пор возможно прямое окисление до двухвалентного состояния [7, 8, 16]:

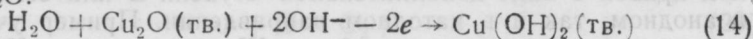


Аналогичная реакция происходит в горячих растворах щелочей [7]. Двухэлектронный перенос также возможен при импульсном анодном окислении. Так, Кентеласс с сотрудниками [17] наблюдали быстрое образование аморфного слоя CuO , затем кристаллизующегося.

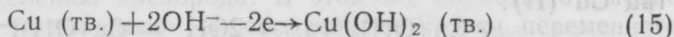
Потенциал медного электрода определяется количеством образовавшейся Cu_2O до тех пор, пока не появляется пассивирующий слой CuO , действующий как кислородный электрод [18].

Зародышеобразования слоя $\text{Cu}(\text{OH})_2$ можно избежать при перемешивании раствора, т. е. в отсутствие насыщения приэлектродного пространства растворимыми частицами Cu (II) . Увеличение числа оборотов вращающегося дискового электрода с кольцом снижает долю осаждаемых на диске частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и увеличивает количество гидроксокомплексов Cu (II) с низким координационным числом по OH^- -ионам, фиксирующимся на кольце [19].

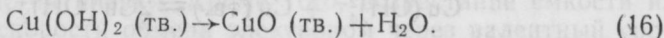
Заслуживает внимания интерпретация последовательности фазообразования в работе [4]. Ее авторы указывают на формирование $\text{Cu}(\text{OH})_2$ как первого анодного продукта после образования Cu_2O :



и в основании пор:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ может медленно дегидратироваться при старении:



Эта реакция протекает более медленно, чем соответствующая (9) для CuOH , и ускоряется анодным потенциалом.

Авторы [7] подробно рассмотрели формирование слоя $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Электронно-графическое исследование поверхности меди в начальном участке потенциалов перехода $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ показало отсутствие соединений Cu (II) . Это можно объяснить полным растворением CuO и дальнейшим выпадением в осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, легко смываемого, в результате чего на поверхности остается ба-

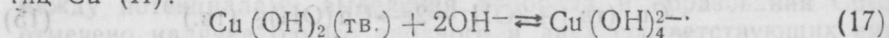
зовый слой Cu_2O . С повышением потенциала увеличивается скорость формирования CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, на наружной поверхности электрода образуется плотный слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который не смывается раствором. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ контактирует с Cu_2O посредством CuO .

Две предельные структуры приведены в [8], а именно: $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (пористый внутренний слой)/ CuO (внешний слой) и $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (пористый внутренний слой)/ $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (внешний слой).

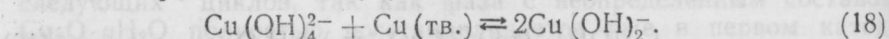
Слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$, в свою очередь, имеет следующую структуру [20, 21]: пористый основной слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$, растущий по механизму твердого состояния, и внешний слой кристаллов, сформированный зародышеобразованием и ростом из раствора. Размер кристаллов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ зависит от потенциала [20]. При $E \geq -0,23$ В поверхность $\text{Cu}(\text{OH})_2$ состоит из большого числа маленьких кристаллов, чьи размеры и морфология практически не зависят от потенциала. При $E < -0,23$ В кристаллы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растут более крупными и редкими.

Интересны данные спектроскопических исследований [4], свидетельствующие о химических превращениях в оксидных слоях. В частности, причиной длительного присутствия $\text{Cu}(\text{OH})_2$ является образование на внешней поверхности слоя гидроксида нейтральных молекулярных частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с ковалентной связью, находящихся в равновесии с другими частицами в растворе и на поверхности.

Основные изменения слоев протекают, по мнению авторов [12], не твердофазно, а электрохимически при включении в процесс растворенных интермедиатов. Результатом является частичное изменение по толщине оксида отношения металл/кислород, обуславливающее структурные преобразования. Последние являются причиной изменения потенциала на гальваностатической кривой в виде дополнительной ступени E или ее изгиба как в анодном, так и в катодном направлении. Пример участия интермедиатов приведен в работах Шоесмита и др. [20, 21], согласно которым слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется с образованием частиц Cu (II):



В свою очередь ионы Cu (II) взаимодействуют с медью:



При насыщении приэлектродного слоя раствора частицами $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ следует осаждение оксида меди (I). Растворение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по реакциям (17), (18) лимитируется диффузией и поверхностной кинетикой. Несмотря на изменение степени окисления твердой фазы, данный процесс не является твердофазным.

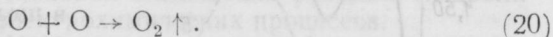
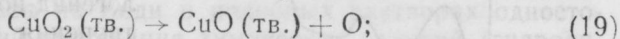
Дальнейшая информация о кинетике зародышеобразования и процессах роста получена из анализа потенциостатических изменений тока [8]. Образование слоя CuO включает зародышеоб-

разование и рост по модели конических центров. Для анодного образования $\text{Cu}(\text{OH})_2$ предложена модель, основанная на мгновенном ядрообразовании правильных конусов и 3—D росте при контроле переноса заряда при $-0,175 \text{ В} \leq E \leq 0,10 \text{ В}$ [6, 8] и мгновенном ядрообразовании и 2—D росте при контроле со стороны переноса заряда при $-0,20 \text{ В} \leq E \leq -0,18 \text{ В}$. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — главное препятствие для ионной миграции, сила электрического поля $4-7 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ [11]. Формирующиеся слои $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO конкурируют друг с другом. Количество $\text{Cu}(\text{OH})_2$ во внешнем слое значительно изменяется при варьировании экспериментальных параметров. Образованию слоя $\text{Cu}(\text{OH})_2$ мешают многие ингибирующие растворимые частицы $\text{Cu}(\text{II})$, относящиеся к образованию слоя CuO , а также высокий анодный потенциал. При $E > 0 \text{ В}$ даже тонкий слой CuO ($20 \text{ \AA}$ [8]) может подавить рост $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Пленка CuO , однородная по толщине, растет согласно механизму высоких полей в силу ограниченности ионного транспорта [1]. Лимитирующие стадии образования CuO при различных условиях эксперимента определены в работе [5]. Это диффузионный контроль при низких скоростях развертки потенциала (S) и ограничения тока в результате развития твердой фазы при высоких S , высокие концентрации гидроксид-ионов определяют диффузионный контроль.

Относительно электронных свойств оксида меди (II) [10] высказано предположение, что CuO является полупроводником р-типа с меньшей запрещенной зоной, чем у Cu_2O .

Образование высших оксидов. В литературе описаны примеры окислительных состояний меди при высоких положительных потенциалах. Например, в [7] зарегистрирован пероксид меди, быстро распадающийся с выделением кислорода:

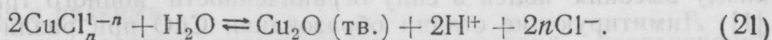


Об образовании CuO_2 известно только то, что он предшествует анодному выделению кислорода. В этой же области, а именно при $E \geq 1,2 \text{ В}$, установлено [1] образование частиц переменного состава $\text{CuO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Емкость электрода увеличивается, из чего можно сделать заключение о росте по механизму растворения-осаждения пористой пленки. Кроме того, возрастание емкости и, следовательно, скорости обмена электроном через валентный уровень $\text{CuO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о его приближении к уровню Ферми. Отмечено увеличение числа ионных дефектов.

Существует много доказательств [4, 5, 12, 22] присутствия $\text{Cu}(\text{III})$ при высоких положительных потенциалах, однако изучение ее электрохимического поведения затруднено в силу параллельного выделения кислорода. В ранней работе [22] Миллер сделал вывод, что при высокой анодной поляризации в концентрированных растворах щелочи на меди образуется высший

оксид Cu_2O_3 . Потенциал пары $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}_3$ на платиновом электроде 0,81 В (0°C , $\text{pH } 14$). Низкая температура способствует стабилизации высшего окислительного состояния. Авторами [12] зафиксировано соединение CuOON , восстанавливающееся до $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при катодной развертке потенциала.

Пассивность меди в хлоридных аммиачных растворах. Концентрированные хлоридные растворы на основе аммиака ($\text{pH} > 9,0$) интересны для изучения с позиции их практического использования в качестве травильных растворов. Экспериментальные результаты для подобных систем являются, скорее, лишь дополнениями к сказанному для щелочных растворов. Авторами работы [3] установлено наличие разных оксидных и гидроксидных соединений меди (I) и меди (II) при небольшой анодной поляризации в области пика AI. Причиной является гидролиз неустойчивых при $\text{pH } 13,0$ первоначально образующихся хлоридных комплексов меди (I) и CuCl :



Увеличение потенциала меди приводит, в основном, к количественному изменению состава фазовой пленки. Аналогичное мнение высказывается в работе [23]. Снятие кривых потенциал—время (τ) показало протекание гидролиза твердофазной CuCl : при кратковременной анодной поляризации на E , τ -кривых одна задержка потенциала (формирование CuCl), увеличение времени окисления до 3 мин дает две задержки (образование CuCl с частичным гидролизом до Cu_2O).

Ряд интересных экспериментальных фактов получен в [24]. Авторами изучено влияние галогенид-ионов на кинетику растворения монокристалла меди в щелочных растворах. Результаты интерпретированы с позиций адсорбции анионов. Вы-

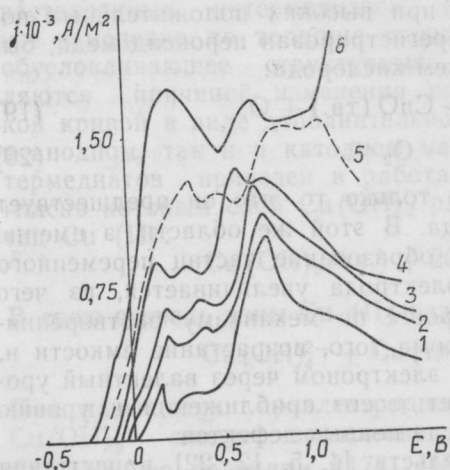
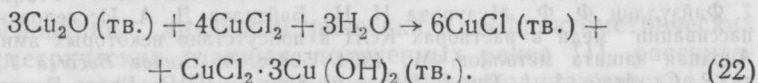


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах (моль/л) $2,73 \text{ NH}_3$ с добавками: 1 — $0,58 \text{ CuCl}_2 + 1,84 \text{ NaCl}$; 2 — $0,50 \text{ CuCl}_2 + 2,00 \text{ NaCl}$; 3 — $0,40 \text{ CuCl}_2 + 2,20 \text{ NaCl}$; 4 — $0,30 \text{ CuCl}_2 + 2,40 \text{ NaCl}$; 5 — $0,15 \text{ CuCl}_2 + 2,70 \text{ NaCl}$; 6 — $3,00 \text{ NaCl}$; $\omega = 0$ об/с; $S = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ В/с}$

делены концентрационные области добавок галогенид-ионов, в которых они ускоряют растворение оксида, либо адсорбируясь на поверхности металла в большом количестве, мешают его формированию.

В работах [25, 26] детально изучено анодное поведение меди в растворах на основе NH_3 , NH_4Cl , CuCl_2 и NaCl . Как видно из рис. 3 [26], анодные поляризационные кривые характеризуются тремя областями пассивации, наличие которых определяется значением потенциала и составом раствора. С помощью рентгенографического анализа образцов установлена последовательность формирования пассивирующих соединений на меди. Первый минимум тока обусловлен формированием слоя CuCl , растущего из отдельных участков довольно толстой пленки, затем срастающихся между собой. Рост пленки происходит за счет мигрирующих наружу катионов. Проникая по трещинам и порам слоя CuCl непосредственно к поверхностям металла, раствор создает условия для протекания следующей электрохимической реакции — образования Cu_2O . Природа третьего минимума тока связана с образованием соединений меди (II): CuO , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, причем последнее соединение формируется в присутствии ионов меди (II) в растворе по реакции:



При высоких анодных потенциалах могут формироваться двухслойные пленки из приведенных выше соединений, что подтверждается сложной природой третьего пика.

Степень пассивации меди каждым из соединений зависит от состава раствора. В частности, при увеличении в растворе доли свободного аммиака происходит уменьшение степени пассивации Cu_2O до полного его растворения и рост степени пассивации CuCl . Это обстоятельство плохо согласуется с данными [3, 23] о гидролизе CuCl . Вероятно, нельзя рассматривать сложные пассивационные процессы на меди в подобных растворах односторонне, лишь с позиций протекания химических реакций (гидролиза) без учета возможных электрохимических процессов.

Как видим, пассивация меди в щелочных растворах и природа образующихся при этом оксидно-гидроксидных соединений во многом зависят от параметров процесса, состава раствора. Отсюда вытекает неоднозначность трактовки экспериментальных данных различными авторами, множество предложенных моделей и механизмов пассивации меди, варьирование свойств и устойчивости твердофазных соединений и, наконец, появление неидентифицированных продуктов окисления в различных областях анодной поляризации. Подчас при интерпретации данных делается акцент на протекание побочных химических процессов: гидролиза, дегидратации (старения), диспропорционирования. Отметим, что более правильным подходом является учет всех возможных процессов, среди которых особенно значимы последовательные электрохимические реакции. Общеизвестно, что при ионизации меди одноэлектронные стадии заключаются: первая и третья — в формировании оксидной пленки; вторая (или

стадия меди (II)) — в осаждении из раствора со значительной областью активного растворения. Дополнительное введение галогенид-ионов обуславливает предшествующую формированию оксидов электрохимическую реакцию образования CuCl .

Список литературы: 1. *The Growth and Reduction of Duplex Oxide Films on Copper*/H.-D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H.-H. Strehblow// *Ber. Bunsenys Phys. Chem.* 1985. 89, N 4. P. 392—402. 2. *Correlation of Electrochemical and Ellipsometric Data in Relation to the Kinetics and Mechanism of Cu_2O Electroformation in Alkaline Solutions*//M. R. Gennero de Chialvo, J. O. Zerbino, S. L. Marchiano, A. J. Arvia//*J. Appl. Electrochem.* 1986. 16, N 4. P. 517—526. 3. Исследование анодного растворения меди при получении оксида меди (I)/Е. Н. Смирнова, Б. Н. Смирнов, Л. Л. Ермакова, В. В. Пузаков// *Цвет. металлы*. 1988. № 9. С. 35—37. 4. *Pyun C.-H., Park S.-M.* In *Situ Spectroelectrochemical Studies on Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solution*//*J. Electrochem. Soc.* 1986. 133, N 10. P. 2024—2030. 5. *Hampson N. A., Lee J. B., Macdonald K. I.* Oxidations at Copper Electrodes. Part 2. A Study of Polycrystalline Copper in Alkali by Linear Sweep Voltammetry//*J. Electroanal. Chem.* 1971. 32, N 2. P. 165—173. 6. *Salvarezza R. C., Arvia A. J.* Corrosion and Passivity of Copper in Aqueous Solutions Containing Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate//41st Meet. Int. Sos. Electrochem. Prague, 1990. 2. 7. Файзуллин Ф. Ф., Музурова Н. Н., Байталов Д. А. Исследование анодной пассивации меди в растворах КОН в присутствии некоторых аминоспиртов// *Анодная защита металлов*. М., 1964. 528 с. 8. *Gomez Becerra J., Salvarezza R. C., Arvia A. J.* The Influence of Slow $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Phase Formation on the Electrochemical Behaviour of Copper in Alkaline Solutions//*Electrochim. Acta*. 1988. 33, N 5. P. 613—621. 9. Самарцев А. Г. Оксидные покрытия на металлах. М., 1944. 129 с. 10. *Collisi U., Strehblow H.-H.* A Photoelectrochemical Study of Passive Copper in Alkaline Solutions//*J. Electroanal. Chem.* 1986. 210, N 2. P. 213—227. 11. *Strehblow H.-H., Titze B.* The Investigation of the Passive Behaviour of Copper in Weakly Acid and Alkaline Solutions and the Examination of the Passive Film by ESCA and ISS//*Electrochim. Acta*. 1980. 25, N 6. P. 839—850. 12. *Ord J. L., De Smet D. J., Huang Z. Q.* An Ellipsometric Study of the Anodic Oxidation of Copper in pH 12 Sodium Carbonate//*J. Electrochem. Soc.* 1987. 134, N 4. P. 826—832. 13. Фотоэлектрохимические свойства электрода медь/оксиды меди при импульсном возбуждении/А. В. Городыский, В. С. Кублановский, Г. Я. Колбасов и др.//*Докл. АН УССР*. 1989. Сер. Б, № 1. С. 35—38. 14. *Aruchamy A., Guoding Zhou, Fujistima A.* Photoelectrochemical Study of the Effect of Inhibitor on the Passivation of Copper in Sodium Hydroxide Aqueous Electrolyte//*J. Electroanal. Chem.* 1988. 244, N 1—2. P. 333—338. 15. Закономерности роста гидрат-оксидной пленки и разрыхления поверхности меди под действием анодно-катодного циклирования потенциала/М. Е. Гарманов, С. Г. Прутченко, А. С. Садовский, В. А. Макаров//*Электрохимия*, 1988, 24, вып. 8. С. 1035—1041. 16. *Львов А. Л., Фортунатов А. В.* О пассивности меди в концентрированных растворах щелочи//*Анодная защита металлов*. М., 1964. 528 с. 17. *Formacion Potenciostatica Decompuestos de Cobre en Disoluciones Alealinas/F. Centellas., P. L. Cabot, J. A. Garrido, E. Perez, J. Virgili*//*An. Quim. Real. Soc. Esp. Quim.* 1986. A 82, N 1. P. 99—104. 18. *Susinka P., Miadokova M.* Examination of the Potential of Copper During its Dissolution in Sodium Hydroxide//*Collect. Czech. Chem. Commun.* 1981. 46, N 12. P. 3057—3062. 19. *Suzuki J., Akahoshi H.* Дэнки какаку оёби корё буцүри какаку. Inform. Mater. Energy Theory Libe. 1987. 55, N 12. С. 891—895. 20. *Shoesmith D. W., Lee W.* The Dissolution of Cupric Hydroxide Films from Copper Surfaces//*Electrochim. Acta*. 1977. 22, N 12. P. 1411—1417. 21. *Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solutions. 2-the Open-Circuit Potential Behavior of Electrochemically Formed Cupric Hydroxide Films*/D. W. Shoesmith, T. E. Rummery, D. Owen, W. Lee//*Electrochim. Acta*. 1977. 22, N 12. P. 1403—1409. 22. *Miller B.* Split-Ring Disk Study of the Anodic Processes at a Copper Electrode in Alkaline Solution//*J. Electrochem. Soc.* 1969. 116, N 12. P. 1675—1680. 23. Анодное окисление меди в слабощелочном растворе хлорида аммония/В. И. Шумилов, Г. В. Королев, В. И. Кучеренко,

В. Н. Флеров//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. 26, № 1. С. 126—128.
 24. *Миодоква М., Сусинка Р., Корицусова А.* Influence of Halides on Kinetics of Copper Dissolution in Sodium Hydroxide//Collect. Czech. Chem. Commun. 1982. 47, N 8. С. 2037—2043. 25. *Травление меди в медноаммиачных растворах*/В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, С. Д. Горобец и др.//Журн. прикл. химии. 1989. 62, № 9, С. 2077—2082. 26. *Изучение фазообразования на меди в аммиачных растворах*/В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, С. Д. Горобец и др.//Электрохимия. 1990. 26, вып. 2. С. 165—170.

Поступила в редколлегию 20.01.91

УДК 539.196

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,
 Л. А. АЛЕКСЕЕВА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИПОЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НЕКОТОРЫХ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

На основании диэлькометрических, рефрактометрических и денситиметрических данных, полученных ранее [1], рассчитаны в рамках модели Винкельмана [2] термодинамические характеристики дипольных взаимодействий ($\Delta F_{\text{дип}}$, $\Delta u_{\text{дип}}$, $T\Delta S_{\text{дип}}$) для 12 чистых жидкостей:

$$\Delta F_{\text{дип}} = -[R N_A g_K \mu_0^2 (\epsilon - 1) (\epsilon_\infty + 2) \rho] / [9 M k_B \epsilon_0 / (2\epsilon + \epsilon_\infty)]; \quad (1)$$

$$-\Delta S_{\text{дип}} = [\partial (\Delta F_{\text{дип}}) / \partial T]_p; \quad (2)$$

$$\Delta U_{\text{дип}} = \Delta F_{\text{дип}} + T\Delta S_{\text{дип}}, \quad (3)$$

где ϵ , ρ — диэлектрическая проницаемость, плотность; $\epsilon_\infty = 1/n^2$ (n — показатель преломления для желтой линии натрия); M — молярная масса вещества; R , N_A , k_B — универсальная газовая постоянная, постоянная Авогадро, постоянная Больцмана; μ_0 — дипольный момент молекул в вакууме; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; g_K — корреляционный фактор Кирквуда, рассчитанный по формуле Онзагера-Кирквуда-Фрелиха [3]:

$$g_K = \frac{9 k_B T (\epsilon - \epsilon_\infty) (2\epsilon + \epsilon_\infty) V}{4 \pi N_A \epsilon (\epsilon_\infty + 2)^2 \mu_0^2}, \quad (4)$$

где V — молярный объем.

Перечень исследуемых веществ и их некоторые характеристики при 298,15 К представлены в табл. 1. Среди веществ представители различных классов соединений (кетоны, нитросоединения, нитрилы и др.). Все вещества полярные, дипольные моменты молекул лежат в пределах 2,3—4,7 Д. Дипольный момент молекул в жидкой фазе $\mu_{\text{ж}}$ несколько меньше, чем в газообразном состоянии, что обуславливает корреляционный фактор Кирквуда $g_K < 1$. Значение $g_K < 1$ указывает на тенденцию к антипараллельной ориентации диполей соседних молекул. Для всех веществ ха-

рактерна высокая способность молекул к ориентационной поляризации. Самые большие значения ориентационной поляризуемости $\alpha_{ор}$, а следовательно и дипольных моментов $\mu_{ж}$, у молекул диметилформамида, диметилацетамида и диметилсульфоксида. Значения структурных радиусов, полученные из плотности, различаются мало. Однако можно выделить в ряду изучаемых веществ метилфенилкетон и метилгексилкетон как вещества с более высоким значением $r_{стр}$.

Таблица 1

Некоторые характеристики исследуемых жидкостей при 298,15 К

Вещество	$\alpha_{ор} \cdot 10^3$, нм ³	$\alpha_{стр} \cdot 10^3$, нм ³	μ_0 , D	$\mu_{ж}$, D	$r_{стр}$, нм	g_K
Диметилкетон	6,42	63,0	3,10	2,97	0,308	0,920
Метилэтилкетон	8,37	73,4	3,16	3,01	0,329	0,904
Метилизопропилкетон	9,76	36,4	2,31	2,12	0,334	0,845
Метилизоамилкетон	14,16	66,7	3,08	2,87	0,350	0,875
Метилфенилкетон	14,88	63,5	3,12	2,80	0,388	0,808
Метилгексилкетон	15,96	52,2	2,74	2,54	0,384	0,855
Диметилсульфоксид	7,03	132,2	4,39	4,06	0,305	0,955
Диметилформамид	7,52	123,8	4,16	3,91	0,313	0,884
Диметилацетамид	9,45	155,4	4,67	4,38	0,332	0,979
Нитрометан	6,39	74,3	3,17	3,03	0,299	0,916
Ацетонитрил	3,79	92,5	3,48	3,38	0,276	0,941
Пиридин	8,94	52,7	2,55	2,31	0,317	0,820

Термодинамические характеристики дипольных взаимодействий ($\Delta F_{дип}$, $\Delta u_{дип}$, $T\Delta S_{дип}$, в рамках модели Винкельмана представлены как сумма двух слагаемых, характеризующих вклад дальнедействующих (ΔF_0 , Δu_0 , $T\Delta S_0$) и короткодействующих (ΔF_{ii} , Δu_{ii} , $T\Delta S_{ii}$) взаимодействий. Значения ΔF_0 , Δu_0 , $T\Delta S_0$ получены по формулам (1), (2), (3) при условии, что $g_K=1$ как для «нормальных» неассоциированных жидкостей. Характеристики короткодействующих взаимодействий рассчитаны как разность между соответствующими дипольными величинами и вкладами дальнедействующих слагаемых. В табл. 2 приведены коэффициенты регрессий $y=aT+b$, где y — термодинамические характеристики, кДж/моль; T — температура, К. Линейные регрессии получены с коэффициентом корреляции, близким к единице. Согласно формуле (2) температурные коэффициенты a в регрессиях для $\Delta F_{дип}$, ΔF_0 , ΔF_{ii} равны соответственно $-\Delta S_{дип}$, $-\Delta S_0$, $-\Delta S_{ii}$. Следовательно, в данном интервале температур эти величины постоянны. Из табл. 2 следует, что температурная зависимость дипольных термодинамических характеристик ($\Delta F_{дип}$, $\Delta u_{дип}$) для всех веществ обусловлена характером температурной зависимости слагаемого, связанного с дальнедействующими взаимодействиями (ΔF_0 , Δu_0). Анализ значений термодинамических характеристик при 298,15 К (табл. 3) свидетельствует о том, что дипольные близкодействующие взаимодействия для всех веществ носят отталкивательный характер, Δu_{ii} положительны. При этом сред-

Коэффициенты регрессии $y = bT + a$, y — термодинамические характеристики, кДж/моль, T — температура, К

Вещество	$\Delta F_{\text{дип}}$		ΔF_0		ΔF_{it}		$\Delta u_{\text{дип}}$		Δu_0		Δu_{it}	
	$-a$	$b \cdot 10^2$	$-a$	$b \cdot 10^2$	a	$b \cdot 10^2$	$-a$	$b \cdot 10^2$	$-a$	$b \cdot 10^2$	$-a$	$b \cdot 10^2$
Диметилкетон	15,40	1,08	17,64	1,51	2,22	4,02	23,61	1,27	19,74	1,62	2,97	1,55
Метилэтилкетон	14,63	1,41	16,69	1,75	3,38	7,58	18,97	1,74	16,65	1,95	3,34	1,97
Метилизопропилкетон	4,74	-0,19	8,35	0,66	1,27	0,97	5,27	-0,74	10,00	0,93	0,98	-0,91
Метилизоамилкетон	15,63	2,87	17,70	3,26	2,12	3,69	16,91	2,95	19,67	3,43	3,70	1,74
Метилфенилкетон	11,19	0,80	15,22	1,46	5,00	9,53	13,14	1,01	16,74	1,25	4,55	2,27
Метилгексилкетон	4,67	-0,07	6,67	0,31	1,08	0,85	5,27	0,02	7,74	0,54	3,00	1,21
Диметилсульфоксид	21,38	-1,53	28,69	-0,58	5,78	4,79	23,74	-2,25	31,66	-1,74	8,27	4,72
Диметилформамид	27,89	2,33	29,74	2,45	4,98	7,63	31,34	3,07	33,72	3,12	3,26	2,64
Диметилацетамид	33,58	3,89	36,78	4,29	5,59	8,97	34,79	4,27	41,08	6,21	3,37	1,97
Нитрометан	26,48	1,65	28,92	1,90	5,74	12,65	27,94	1,16	30,72	2,24	4,71	2,75
Ацетонитрил	25,87	1,48	27,88	3,27	3,14	6,26	27,39	2,74	29,81	4,24	3,26	1,75
Пиридин	13,03	1,77	14,92	2,78	4,28	8,67	14,01	1,98	16,48	3,69	2,35	0,98

Значения термодинамических характеристик дипольных взаимодействий
и их составляемых при 298,15 К, кДж/моль

Вещество	$-\Delta F_{\text{дип}}$	$-\Delta F_0$	ΔF_{ii}	$-T\Delta S_{\text{дип}}$	$-T\Delta S_0$	$T\Delta S_{ii}$	$-\Delta u_{\text{дип}}$	$-\Delta u_0$	Δu_{ii}
Диметилкетон	12,08	13,10	1,02	3,33	4,50	1,19	15,41	17,60	2,21
Метилэтилкетон	10,33	11,42	1,09	4,19	5,23	2,26	14,52	16,65	2,13
Метилизопропилкетон	5,37	6,34	0,97	-0,57	1,97	0,29	4,80	8,31	3,50
Метилизоамилкетон	6,91	7,92	1,01	8,56	9,73	1,10	15,47	17,65	2,18
Метилфенилкетон	8,73	10,79	2,06	3,38	4,36	2,84	11,11	15,15	4,04
Метилгексилкетон	4,88	5,70	0,82	-0,21	0,93	0,25	4,67	6,63	1,96
Диметилсульфоксид	26,00	30,36	4,36	4,56	5,98	1,43	30,56	36,34	5,78
Диметилацетамид	21,71	24,68	2,97	11,60	12,22	2,67	33,31	36,90	3,59
Диметилаформамид	20,75	23,45	2,70	6,95	9,22	2,28	27,70	31,67	3,97
Нитрометан	21,47	23,40	1,93	4,91	8,31	8,31	26,38	31,71	5,33
Ацетонитрил	21,32	22,61	1,29	4,42	6,28	6,28	25,74	28,89	3,15
Пиридин	7,62	9,29	1,67	5,89	6,87	6,87	13,51	14,16	0,65

изучаемых веществ наибольшие значения Δu_{ii} соответствуют веществам, молекулы которых обладают и более высоким дипольным моментом. Учитывая различные энергии дипольных дальнедействующих взаимодействий Δu_0 , вещества можно определенным образом сгруппировать. Например, для диметилсульфоксида, диметилформамида, диметилацетамида, нитрометана, ацетонитрила значение Δu_0 составляет 30 кДж/моль и более; для метилизопропилкетона и метилгексилкетона — Δu_0 менее 10 кДж/моль; для остальных веществ — в пределах 14—20 кДж/моль. Первая группа веществ характеризуется наибольшим дипольным моментом молекул. В ряду веществ самые низкие значения дипольного момента у метилизопропилкетона и метилгексилкетона, но такого же порядка дипольный момент и у пиридина. Значит, не только дипольный момент определяет силу дальнедействующих взаимодействий. Вероятно, на ее величине сказывается и поляризуемость молекул, эффективные размеры, различные структурные особенности жидкостей. В этой связи расширение круга веществ для подобных исследований перспективно.

Список литературы: 1. Гриценко Н. Н. Поляризуемость молекул в чистых жидкостях и в растворах: Канд. дис. X., 1983. 305 с. 2. Winkelmann J., Quiltsch K. Zur dielektrischen Theorie polarer Stoffe und ihrer binarer Gemische. II. Berechnung dipolarer Anteil an thermodynamischen Zustandfunktionen// Z. phys. chem. 1976. 257, N 4. S. 746—756. 4. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960. 251 с.

Поступила в редколлегию 20.01.91

УДК 539.193+539.194

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук

С. А. КАРПУШИНА, канд. хим. наук

НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Продолжая изучение чистых жидкостей на основе рефрактометрии, диэлькометрии и денсиметрии [1], рассмотрим сложные эфиры. Они привлекли внимание как жидкости, молекулы которых не склонны к самоассоциации за счет водородных связей и обладают довольно большим дипольным моментом. Измерены плотности ρ , показатели преломления n_D , диэлектрические проницаемости ϵ семи жидкостей в интервале температур от 278,15 до 333,15 К. Методика измерения плотности и показателя преломления описана в [2]. Диэлектрическую проницаемость определяли на диэлькометре Тангенс-2 М с погрешностью 0,8 %. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 в виде коэффициентов регрессий $y = at + b$, где $y = \rho, n_D, \epsilon, t$ — температура, °С.

Таблица 1

Коэффициенты регрессий $y=at+b$ (t — температура, °C,
 $y=\rho, n_D$) для исследуемых жидкостей

Вещество	ρ		n_D		ϵ	
	$-a \cdot 10^3$	b	$-a \cdot 10^4$	b	$-x \cdot 10^2$	b
Метилхлорацетат	1,3718	1,26431	4,629	1,43163	8,047	14,5
Пропилацетат	1,1328	0,91112	4,957	1,39428	1,970	5,99
Циклогексилацетат	0,9691	0,98790	4,482	1,45008	0,985	5,64
Этилпропионат	1,0971	0,91605	4,902	1,39336	2,118	6,07
Пропилпропионат	1,0773	0,90325	4,679	1,40229	1,011	5,42
Этилбензоат	0,9373	1,06494	4,583	1,51447	0,739	6,23
Бензилбензоат	0,8243	1,13356	4,372	1,57821	1,638	5,23

Таблица 2

Фактор Кирквуда для изученных эфиров

Эфир	T, K					
	278,15	288,15	298,15	313,15	323,25	333,15
Метилхлорацетат	0,861	0,862	0,862	0,863	0,862	0,862
Пропилацетат	0,838	0,837	0,837	0,836	0,834	0,833
Циклогексилацетат	0,802	0,803	0,804	0,805	0,805	0,806
Этилпропионат	0,839	0,834	0,838	0,837	0,835	0,834
Пропилпропионат	0,825	0,826	0,827	0,827	0,828	0,828
Этилбензоат	0,776	0,778	0,779	0,781	0,788	0,784
Бензилбензоат	0,724	0,722	0,720	0,715	0,710	0,705

Коэффициенты линейных корреляций в исследуемом интервале температур близки к 1. По экспериментальным данным рассчитаны структурные факторы Кирквуда для жидкостей, поляризуемости, дипольные моменты молекул, оценены их эффективные радиусы (табл. 2, 3).

Структурный фактор Кирквуда g_k рассчитан по формуле Фрелиха [3], дипольные моменты μ_0 по методу Сыркина [4]. Эти значения практически соответствуют значениям дипольных моментов в газовой фазе. Зная фактор Кирквуда g_k , рассчитали так называемый эффективный дипольный момент в жидкости $\mu_{ж} = \mu_0 g_k$, значение которого использовали для оценки ориентационной поляризуемости молекул по Дебаю:

$$\alpha_{ор} = \mu_{ж}^2 / 3kT.$$

Электронная поляризуемость молекул $\alpha_{эл}$ рассчитана по методу Беттхера [5], позволившему одновременно оценить эффективный радиус молекул r_b , определяемый как молекулярный параметр. Для сравнения рассчитаны также онзагеровский радиус $r_{онз}$ [6, 7] (радиус полости, в которой помещается молеку-

Поляризуемость, дипольные моменты и радиусы молекул
исследованных жидкостей

Эфир	$\alpha_{эл}, 10^3, \text{нм}^3$	$\alpha_{ор}, 10^3, \text{нм}^3$	$\alpha_{дип}, 10^3, \text{нм}^3$	$r_B, \text{нм}$	$r_{онс}, \text{нм}$	$r_{стр}, \text{нм}$	r_0, D	$r_{ж}, D$	$r_B^D [4]$
Метилхлорацетат	9,29	43,96	53,25	0,402	0,344	0,327	2,51	2,33	—
Пропилацетат	10,86	22,05	32,91	0,384	0,380	0,359	1,80	1,65	1,8
Циклогексилангетат	15,49	23,96	39,45	0,397	0,417	0,388	1,92	1,72	1,9
Этилпропионат	10,37	22,31	32,68	0,333	0,379	0,357	1,81	1,66	1,81
Пропилпропионат	13,31	22,85	36,16	0,354	0,399	0,375	1,84	1,68	1,76
Этилбензоат	17,14	24,24	41,38	0,400	0,419	0,385	1,96	1,73	1,91
Бензилбензоат	24,12	18,46	42,58	0,404	0,472	0,423	1,78	1,51	—

ла) и структурный радиус $r_{\text{стр}}$, полученный из эффективного объема, приходящегося в жидкости на одну молекулу:

$$r_{\text{стр}} = 3M/4\pi\rho N_A,$$

где M — молярная масса; ρ — плотность; N_A — постоянная Авогадро.

Электронная поляризуемость и беттхеровский радиус молекул практически не зависят от температуры. Дипольный момент, ориентационная поляризуемость, онзагеровский и структурный радиусы имеют незначительный температурный ход. В табл. 3 представлены данные для 298,15 К, в последней колонке приведены для сравнения значения дипольных моментов μ_b из [4]. Они получены по второму методу Дебая в бензоле как растворителе. К сожалению, для рассматриваемых веществ нет данных для газовой и жидкой фаз.

Из табл. 2 следует, что фактор g_k для исследованных веществ меньше 1, что присуще жидкостям, не склонным к самоассоциации за счет водородных связей и характеризующихся антипараллельным расположением соседних диполей. Полученные результаты согласуются с данными литературы [8]. Хотя интервал температур неширок, в ряде случаев прослеживается явно зависимость g_k от температуры. Так, для бензилбензоата фактор g_k падает с ростом температуры, для этилбензоата — растет. В соответствии с теорией диэлектриков фактор Кирквуда может служить мерой степени затрудненности молекулярной ориентации, возникающей за счет короткодействующих межмолекулярных сил. Если предположить, что распределение соседних частиц молекулы определяется двумя конкурирующими влияниями — разрушающим воздействием теплового движения (g_k растет) и упорядочивающим воздействием межмолекулярных сил (g_k падает), то создается впечатление, что бензилбензоат среди изученных нами веществ в данном интервале температур представляет собой наиболее упорядоченную систему. Это подтверждается также тем, что при значениях дипольного момента, соизмеримых с показателями у исследуемых веществ (кроме метилхлорацетата), этилбензоат обладал наибольшей электронной и наименьшей ориентационной поляризуемостями. Универсальные же силы как короткодействующие, так и дальнодействующие во многом определяются электронной поляризуемостью.

Как известно, для ионов уже сложились определенные системы радиусов, для молекул же эта проблема не решена. Трудность определения размеров молекул обусловлена, прежде всего, тем, что молекулы не имеют четких границ. Вопрос о протяженности молекул не равнозначен вопросу о конкретных расстояниях между ядрами в различных молекулах. Более того, согласно [9], размер молекул имеет смысл лишь во взаимодействии, т. е. в различных агрегатных состояниях, отличающихся интенсивностью межмолекулярных взаимодействий, молекулы вещества характеризуются различными размерами. Так, диаметр молекул, оп-

ределенный из газокинетических данных, не совпадает с диаметром, полученным из второго вириального коэффициента [9], и тем более отличен от размеров молекул, полученные на основании физико-химических исследований. Рассчитанные нами значения r_B , $r_{онз}$, $r_{стр}$, соответствуют максимальной оценке размеров молекул и связаны как со структурой жидкости, так и с характером межмолекулярных взаимодействий. В определенной степени они сопоставимы (табл. 3). Заслуживает внимания сопоставление $r_{онз}$ и $r_{стр}$. Как показали авторы [6, 7], онзагеровские радиусы $r_{онз}$ для полярных апротонных жидкостей больше, а для ассоциированных за счет Н-связей меньше, чем структурные $r_{стр}$. В модели Онзагера $r_{онз}$ представляет собой радиус полости, в которой ориентируется диполь, рассматривается в качестве эффективного радиуса взаимодействия молекул в диэлектрике и связан с энергией сил короткодействующих взаимодействий (специфических притягательных и стерических отталкивательных). Увеличение $r_{онз}$ по сравнению с $r_{стр}$ обусловлено проявлением отталкивательных сил стерической природы, а также отклонением формы молекул от сферической, что характерно и для сложных эфиров как для представителей полярных апротонных жидкостей.

Список литературы: 1. Хименко М. Т., Журавель В. П., Карпушина С. А. Определение поляризуемости и дипольных моментов молекул некоторых чистых жидкостей ряда сложных эфиров//Журн. физ. химии. 1989. 63, № 5. С. 1328—1331. 2. Хименко М. Т. Использование рефрактометрических данных для расчета поляризуемости и радиуса частиц в растворе//Журн. физ. химии. 1969. 43, № 7. С. 1861—1864. 3. Фрелих Р. Теория диэлектриков. М., 1960. 251 с. 4. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Р. Справочник по дипольным моментам. М., 1971. 416 с. 5. Böttcher G. J. E. Theory of electric polarisation. Amsterdam, London, New Jork, 1952. 492 p. 6. Городынский В. А., Кардашина П. Ф., Бахшиев Н. Т.//Журн. физ. химии. 1975. 46, № 5. С. 1089—1093. 7. Городынский В. А., Сидорычев Е. В., Безруких Л. И. Феноменологический учет влияния короткодействующих межмолекулярных взаимодействий на эффективный радиус ориентационно-индукционных взаимодействий в жидкостях. Деп. в ВИНТИ 21.01.87. НН492-B87. 8. Левин В. В. Диэлектрическая спектроскопия как метод изучения строения и молекулярной подвижности жидкостей. М., 1986. 450 с. 9. Луцкий А. Е. О размере молекул//Докл. АН СССР. 1954. 94, № 3. С. 513—516.

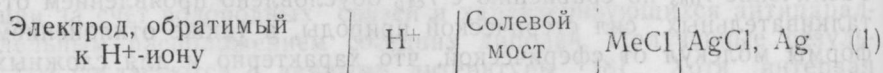
Поступила в редколлегия 14.12.90

Е. Н. КАБАКОВА, канд. хим. наук,
Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук,
В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук

ВТОРИЧНЫЕ СТАНДАРТЫ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ pH СПИРТО-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С БОЛЬШОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ

Данная работа посвящена стандартизации измерений кислотности растворов с большой ионной силой (до 3 моль/кг) в системах метанол—вода и 2-пропанол—вода с массовыми долями неводного компонента 30, 50, 70, 90 и 100 %.

Использование потенциометрического метода определения pH, основанного на измерении э. д. с. гальванических цепей типа:



невозможно без средств поверки и градуировки pH-метрических датчиков. Э. д. с. цепи (1) связана с величиной pH соотношением

$$\text{pH} = E/\theta + (E_0 + E_d)/\theta, \quad (1')$$

где $\theta = 2,303 RT/zF$; E_0 — постоянная, включающая стандартный потенциал индикаторного электрода и потенциал электрода сравнения; E_d — диффузионный потенциал на границе d в цепи (1).

При наличии стандартов процедура определения pH сводится к сравнению э. д. с. цепи (1) в стандартном и исследуемом растворах. pH исследуемого раствора получают из соотношения

$$\text{pH}_{\text{ис}} = \text{pH}_{\text{ст}} + (E_{\text{ис}} - E_{\text{ст}})/\theta + \Delta E_d/\theta, \quad (2)$$

где ΔE_d — остаточный диффузионный потенциал, равный разности диффузионных потенциалов на границе d в стандартном и исследуемом растворах.

Как видно из соотношения (2), близость инструментальной величины $\text{pH}_{\text{ис}}$ к теоретической мере кислотности — $\lg a_{\text{H}^+}$ зависит от того, насколько верно установлено значение pH стандартного раствора и величины остаточного диффузионного потенциала.

Разработанные для воды и ряда неводных и смешанных растворов буферные растворы [1, 2] позволяют надежно измерять pH в растворах с небольшой ионной силой, так как ионная сила буферных растворов не превышает 0,1 моль/кг. Так, погрешность pH стандартных буферных растворов, полученных тремя разновидностями электрометрического метода с различными нетермодинамическими допущениями, не превышает 0,01—

0,05 [3], что позволило сделать заключение о близости этих величин к теоретической мере кислотности. ΔE_d зависит от состава солевого моста, а также кислотности и ионной силы стандартного и исследуемого растворов.

Согласно нашим исследованиям [4], в качестве солевого моста можно рекомендовать для измерений в спирто-водных системах раствор нитрата аммония с концентрацией 1 моль/кг в соответствующем растворителе. Чтобы избежать появления фазового потенциала, электрод сравнения (AgCl , Ag) помещали в раствор хлорида лития молярностью 1 моль/кг также в исследуемом растворителе. Раствор насыщали хлоридом серебра, чтобы предотвратить растворение электрода.

Проверка самосогласованности буферных растворов, составы которых опубликованы [2], показала совпадение значений $\text{pH}_{\text{ст}}$, определенных против буферных растворов, лежащих в разных концах шкалы. Из этого следует, что в области pH 2—12 диффузионный потенциал в пределах погрешности эксперимента не зависит от концентрации иона водорода в растворе, т. е. ΔE_d в уравнении (2) стремится к нулю.

Одним из факторов, влияющих на диффузионный потенциал, а значит и точность измерений pH в реальных растворах, является ионная сила исследуемых и стандартных растворов. С целью стандартизации измерений кислотности в спирто-водных растворах с большой ионной силой нами использован метод Н. П. Комаря [5], разработанный для водных растворов.

Для этого экспериментально были определены коэффициенты активности H^+ -иона в растворе сильной кислоты (HCl) с постоянной молярностью 0,001 моль/кг и добавками фонового электролита (LiCl) до ионных сил в интервале 0,001—3 моль/кг во всех исследуемых системах. Параметры расширенного уравнения Дебая—Хюккеля, выбранного для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности H^+ -иона в системах метанол—вода и 2-пропанол—вода опубликованы в [3].

Преимуществом данного метода является возможность подбора стандартного раствора с ионной силой, близкой к этому показателю для исследуемого. Но практически его применение осложнено малой буферностью систем, предлагаемых в качестве стандартных. Градуировка pH -метрических цепей требует большой тщательности при приготовлении растворов HCl точной концентрации и может сопровождаться случайными погрешностями. Поэтому на практике целесообразнее использовать буферные растворы с большой буферной емкостью, допускающие длительное хранение, и со значениями pH , мало меняющимися при разбавлении.

Для повышения точности определения pH в концентрированных растворах в качестве вторичных стандартов в изученных системах нами предлагается использовать те же по составу буферные растворы, что и для разбавленных, увеличив ионную силу за счет добавок фонового электролита.

Таблица 1

Значения pH буферных растворов при разных ионных силах
(I, моль/кг) в растворе с массовой долей метанола 30 %

Состав буферного раствора														
Тетраоксалаат калия 0,03			Салициловая кислота 0,015 Салицилат натрия 0,015			Бифталат калия 0,05			Бифталат калия 0,02 Гидроксид калия 0,01			Гетрабонат натрия 0,03		
I	pH		I	pH		I	pH		I	pH		I	pH	
0,030	2,10		0,015	3,37		0,050	4,92		0,040	6,01		0,060	9,36	
0,046	2,08		0,026	3,55		0,068	4,81		0,049	5,99		0,073	9,31	
0,070	2,06		0,036	3,33		0,086	4,71		0,084	5,87		0,112	9,31	
0,089	2,04		0,078	3,29		0,134	4,65		0,151	5,68		0,170	9,10	
0,141	2,03		0,122	3,27		0,166	4,61		0,297	5,54		0,553	8,88	
0,164	2,02		0,581	3,10		0,561	4,32		0,702	5,24		0,848	8,75	
0,237	2,00		0,996	3,01		1,148	4,09		1,076	5,07		1,044	8,67	
0,568	1,92		1,710	2,88		1,667	3,94		1,579	4,87		1,479	8,53	
0,862	1,88		2,281	2,81		2,134	3,82		2,154	4,71		1,955	8,33	
1,178	1,82		3,052	2,65		2,854	3,58		2,932	4,47		2,602	8,10	
1,800	1,74													
2,031	1,71													
2,910	1,56													

Значения рН некоторых буферных растворов при разных ионных силах
(I, моль/кг) в системе метанол — вода

Массовая доля метанола, %, и составы буферных растворов, моль/кг									
70					90				
Салициловая кислота 0,015 Салицилат натрия 0,015	Тетраборат натрия 0,01		Салициловая кислота 0,015 Салицилат натрия 0,015		Фенол 0,01 Фенолят калия 0,01		Салициловая кислота 0,01 Салицилат натрия 0,01		100
I	pH	I	pH	I	pH	I	pH	I	pH
0,015	4,23	0,020	9,41	0,015	5,21	0,010	11,70	0,010	7,32
0,021	4,20	0,032	9,39	0,026	5,20	0,028	11,66	0,025	7,23
0,025	4,17	0,063	9,35	0,077	5,10	0,179	11,41	0,077	7,07
0,121	4,00	0,112	9,23	0,122	5,04	0,240	11,37	0,111	7,02
0,518	3,78	0,455	8,90	0,554	4,74	0,731	11,18	0,497	6,72
0,880	3,66	0,310	8,70	1,072	4,54	1,335	11,00	0,815	6,60
0,989	3,63	1,059	8,64	1,841	4,32			1,178	6,53
1,519	3,50	1,548	8,50	2,174	4,22			1,623	6,37
2,070	3,37	2,103	8,30	2,522	4,15			1,906	6,33

Значения рН даны для растворов для буферных систем (I, моль/кг) в системе метанол — вода

Значения рН буферных растворов при разных ионных силах (I , моль/кг) в растворителе с массовой долей 2-пропанола 50%

Состав буферного раствора, моль/кг									
Тетраоксалаат калия 0,03		Салициловая кислота 6,015		Бифталаат калия 0,05		Бифталаат калия 0,02 Гидроксид калия 0,01		Тетраборат натрия 0,01	
/	pH	/	pH	/	pH	/	pH	/	pH
0,030	2,41	0,015	4,11	0,050	5,18	0,040	7,13	0,020	10,64
0,060	2,36	0,029	4,09	0,083	5,17	0,071	6,84	0,192	10,49
0,092	2,27	0,074	4,00	0,149	5,02	0,225	6,43	0,265	10,36
0,163	2,22	0,124	3,94	0,720	4,54	0,499	6,05	0,823	9,76
0,427	2,11	0,259	3,87	1,059	4,38	0,860	5,76	1,362	9,38
0,700	2,00	0,678	3,71	1,554	4,18	1,541	5,38	1,756	9,12
0,879	1,94	1,611	3,52	2,202	3,97	1,741	5,31	2,061	8,95
0,937	1,92	2,171	3,42	2,778	3,79	2,706	4,92	2,628	8,66
1,505	1,72	2,959	3,31	3,242	3,65	3,121	4,76	3,334	8,28

УДК 62-50:62-501.6+62-501.7+62-501.8+62-501.9

Значения рН некоторых буферных растворов при разных ионных силах (I, моль/кг) в системе 2-пропанол — вода

Массовая доля 2-пропанола, %, и составы буферных растворов, моль/кг												
70				90				100				
Салициловая кислота 0,015		Фенол 0,01		Пикриновая кислота 0,01		Фенол 0,01		Пикриновая кислота 0,01		Уксусная кислота 0,01		Ацетат лития 0,01
I	pH	I	pH	I	pH	I	pH	I	pH	I	pH	
0,015	4,67	0,010	12,11	0,010	2,26	0,010	12,77	0,010	3,34	0,010	9,71	
0,055	4,62	0,033	11,83	0,033	2,30	0,032	11,90	0,032	3,34	0,025	9,65	
0,254	4,27	0,103	11,48	0,148	2,34	0,071	11,51	0,122	3,37	0,101	9,25	
0,764	3,96	0,548	10,97	0,472	2,29	0,307	10,87	0,497	3,47	0,572	8,85	
1,129	3,82	0,958	10,73	0,905	2,12	0,830	10,18	0,875	3,55	0,911	8,66	
1,382	3,74	1,735	10,17	1,214	1,96	1,134	9,84	1,605	3,45	1,103	8,59	
1,896	3,58	2,654	9,75	1,864	1,63	1,428	9,60	1,870	3,43	1,524	8,49	
2,305	3,45	2,883	9,63	1,913	1,62	1,789	9,12	2,241	3,40	1,722	8,40	
2,660	3,35	3,186	8,97	2,498	1,32	2,019	8,95	2,441	3,37	1,855	8,39	

Для определения рН буферных растворов с большой ионной силой гальваническую цепь типа (1) сначала градуировали по методу [5] с помощью растворов $\text{HCl} + \text{LiCl}$, т. е., используя известные значения коэффициентов активности H^+ -иона при различных ионных силах, определяли величину постоянной установки $E_0 + E_d$. Затем измеряли э. д. с. этой же цепи в буферных растворах с различными добавками фонового электролита LiCl . По формуле (1) вычисляли рН буферных растворов. Все измерения проводили при 25°C . Методика эксперимента описана в [4]. Результаты приведены в табл. 1—4. Для водно-спиртовых растворителей с массовой долей метанола 30 % или 2-пропанола 50 % получены величины рН при разных ионных силах для всех буферных растворов, разработанных для данных систем. Для растворителей с большим содержанием неводного компонента, в основном, выбирались те буферные растворы, добавление хлорида лития в которые не приводило к высаливанию компонентов буферного раствора из-за их малой растворимости. Погрешность полученных значений рН составляет 0,01—0,05.

Исследования, проведенные нами ранее [3], показали, что, если допустимая погрешность измерений рН растворов с ионной силой до 3 моль/кг не превышает 0,1, то для градуировки рН-метрических датчиков можно использовать те же буферные растворы, что и для разбавленной области. Но для повышения точности измерений, с нашей точки зрения, следует использовать стандартные растворы с ионной силой, близкой к ионной силе исследуемого раствора.

Список литературы: 1. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. Х., 1981. 152 с. 2. Практические рекомендации по измерению кислотности в некоторых неводных средах/В. В. Александров, Т. А. Бережная, В. И. Бородинко и др.//Завод. лаб. 1987. № 3. С. 20—23. 3. Александров В. В., Кабакова Е. Н., Бережная Т. А. Шкалы ионных активностей в спирто-водных растворителях//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1989. Вып. 158: Термодинамические свойства растворов. С. 95—100. 4. Коэффициенты активности ионов H^+ и Cl^- в смесях метанола с водой при 25°C /В. В. Александров, Е. Н. Кабакова, Т. А. Бережная, А. А. Кожанова//Электрохимия. 1989. 25, № 4. С. 572. 5. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах кислот и оснований средней силы//Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972. С. 604—609.

Поступила в редколлегию 14.12.90

УДК 543.3.001.24

М. С. КРАВЧЕНКО, В. Ф. ОСЫКА,
Л. Н. ЮРЧЕНКО, С. П. БУШТЕЦ

УНИФИКАЦИЯ СПОСОБОВ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ионы тяжелых металлов и их соединения поступают со сточными водами в водные объекты в значительных количествах. В водах они переходят в гидрокомплексы, в том числе многоядерные, комплексы с неорганическими (карбонатами, хлоридами, сульфатами) и органическими (гумусовые, фульвокислоты) лиган-

дами; адсорбируются и окклюдировются коаллоидными и взвешенными органическими и неорганическими частицами. Вследствие разнообразия фазово-дисперсного состава и химических форм металлов результаты их определения в водах в зависимости от способа подготовки проб могут отличаться в 2—10 раз.

Используемые для оценки фазово-дисперсного состава и форм элементов методы, основанные на ультрафильтрации, ультрацентрифугировании, фильтрации через сефадексы, ионообменные целлюлозы позволяют получить данные о молекулярно-массовом распределении комплексов металлов с фульвокислотами, составе, знаку заряда и устойчивости соединений [1—3]. Однако в практике массовых анализов эти методы не получили распространения из-за экспериментальных трудностей: адсорбции микроэлементов на мембранах, медленной диффузии отрицательно заряженных комплексов, загрязнения проб в процессе ультрафильтрации и др.

С целью унификации способов подготовки проб нами предложены и исследованы простые методы определения фазово-дисперсного состава и форм содержания элементов в природных и сточных водах. Для разделения взвешенной и растворенной фаз предложено фильтрование через фильтр «синяя линза» с размером пор 800—1500 нм. Для дифференциации химических форм элементов использовали прямые методы измерения и измерения после химической обработки пробы. Содержание элементов определяли до и после окисления фильтрованной и нефилтрованной пробы одним из следующих способов: облучение УФ-светом с добавкой H_2O_2 и без нее, кипячение с персульфатом аммония, сжигание сухого остатка проб смесью H_2O_2 и HNO_3 , смесью HNO_3 и H_2SO_4 и др. Разность между двумя результатами приписывали прочно связанному металлу (константа устойчивости более чем 10^{15}) или включенному в органические коллоидные частицы и адсорбированному ими. Предложенная схема дает два результата для лабильных форм, два — для валового содержания и после вычитания (из общей концентрации вычитают концентрацию лабильного) — два результата для связанного металла.

Для определения металла использовали групповой метод [4], основанный на экстракции дитизиновых комплексов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} четыреххлористым углеродом, вытеснении ионов металлов ртутью (II) и фотометрическим определением в виде дитизоната ртути; использованы также экстракционно-фотометрические методы определения Zn (II) с дитизоном и Cu (II) с диэтилдитиокарбаматом свинца [5] и другие фотометрические методы [5]. Полученные данные сравнивали с результатами расчета полного равновесного состава воды на ЭВМ. Расчет полного равновесного состава природных и сточных вод требует учета десятков независимых компонентов и порядка сотни видов реагирующих частиц. Например, одна из рассмотренных нами систем [6] описывалась девятью независимыми компонентами (H^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , участвующими в

реакциях с 48 сортами частиц в растворе с возможностью образования 10 форм в донных фазах (CaSO_4 , CaCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3 , CdCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$). Расчет столь сложных систем включает в себя многократные процедуры расчета равновесных концентраций, что практически невозможно без применения ЭВМ. Нами использованы универсальные методы расчета — модифицированный для случая растворов метод Круиза [7] с включением процедуры CRUP и проекционный метод [8—9]. Последние версии алгоритмов для соответствующих методов реализованы в виде программ на языке ПЛ/1 на ЭВМ. Оба метода приспособлены для расчета равновесного состава растворов с любым числом реакций и реагентов с возможным образованием донных фаз, так же как и для расчета сложных экстракционных и ионнообменных равновесий.

Сравнение процедур CRUP и проекционного метода на примере сложных систем показало, что первая гораздо эффективнее в случае большого количества возможных твердых фаз. Например, для системы с 10 независимыми компонентами и 83 реагирующими частицами, из которых 12 представляли собой возможные твердые фазы, процедура CRUP сошлась за 10 итераций, а проекционный метод — лишь за 70, включавших 5 вариантов различных фазовых составов. В то же время для гомогенных систем сходимость проекционного метода быстрая. Так, расчет этим методом состава природной воды (19 независимых компонентов, 98 сортов реагирующих частиц) сошелся за 5 итераций. Преимуществом проекционного метода является получение, наряду с равновесным составом, полной информации о буферных свойствах системы. Среди органических веществ, участвующих в равновесиях сточных и природных вод, важную роль играют фульвокислоты, представляющие главную часть (до 80%) растворенных органических веществ. Содержание фульвокислот в природных водах колеблется от 1 до 100 мг/л и более, т. е. на 3—4 порядка превышает содержание неорганических микроэлементов. В молекулах фульвокислот имеются карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксилы, т. е. именно те элементы, структура которых обеспечивает образование прочных комплексных соединений с ионами металлов, а также ассоциатов с гуминовыми веществами вод. Исследование фульвокислот, выделенных из осадков сточных вод после анаэробного сбраживания, с использованием ЯМР-спектроскопии [10] указывает на присутствие в них алифатических и ароматических углеродных атомов, а также групп $\text{CH}_2=\text{OH}$ и $\text{C}=\text{O}$, характерных для продуктов разложения полисахаридов. При расчетах систем с фульвокислотами приходится использовать константы равновесий, полученные на модельных системах с соответствующими функциональными группами. Точность моделирования равновесий в системах с фульвокислотами ограничивается варьированием их состава и соответствия констант равновесий модельных соединений и фульвокислот.

Экспериментальная часть. Пробу воды объемом 5 л отбирали в стеклянную или полиэтиленовую посуду, отделяли твердую фазу на фильтре «синяя лента» (размер пор 800—1500 нм) и определяли содержание тяжелых металлов в фильтрованной и нефилъ- трованной пробе. Одновременно равные порции по 500 мл филь- трованной и нефилъ- трованной воды минерализовали одним из ме- тодов, указанных выше. Фотохимическое окисление осуществляли облучением поверхности пробы, помещенной в кювету с толщи- ной слоя 5 см, УФ-светом от лампы ПРК-7 в течение 2 ч при по- стоянном перемешивании. Для сжигания сухого остатка пробы смесью HNO_3 и H_2O_2 (или HNO_3 и H_2SO_4) 500 мл воды выпари- вали досуха; остаток смачивали 3 мл концентрированной HNO_3 и 1 мл раствора H_2O_2 с массовой долей 30% (или 1 мл концен- трированной H_2SO_4), добавляли очищенной дитизоном дистил- лированной воды, фильтровали и определяли содержание тяже- лых металлов.

Результаты и их обсуждение. Анализ результатов определения валового содержания тяжелых металлов в речных водах в за- висимости от способа подготовки пробы свидетельствует о том, что (табл. 1) подготовка проб УФ-облучением не разрушает свя-

Таблица 1

Влияние способа минерализации на результаты определения валового содержания тяжелых металлов в природных водах

Способ минерализации	Концентрация тяжелых металлов, ммоль/л			
	Река 1	Река 2	Река 3	Река 4
Без подготовки	$0,42 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,23$	3,28
Уф-облучение	$0,43 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,05$	$1,40 \pm 0,17$	3,40
Кипячение $\text{c}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	$0,59 \pm 0,06$	$0,79 \pm 0,07$	$2,00 \pm 0,20$	3,90
Сжигание $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$0,90 \pm 0,15$	$0,90 \pm 0,10$	$2,61 \pm 0,18$	4,60
Сжигание $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$0,94 \pm 0,22$	$0,99 \pm 0,31$	$2,80 \pm 0,31$	4,20

Таблица 2

Распределение тяжелых металлов (%) между жидкой и твердой фазами в воде рек

Гидрологическая фаза	Общая кон- центрация тяжелых металлов, ммоль/л	Твердая фаза		Жидкая фаза	
		лабиль- ные формы	связан- ные формы	лабиль- ные формы	связан- ные формы
Зимняя межень	$0,72 \pm 0,05$	отс.	отс.	99,0	отс.
Весеннее половодье	$1,59 \pm 0,27$	отс.	89,4	10,6	отс.
Летняя межень	$1,04 \pm 0,10$	26,5	15,1	38,0	20,6

занных форм металлов; после кипячения проб с персульфатом аммония результат увеличивается на 16—30%. Сжигание сухого остатка смесью HNO_3 и H_2SO_4 или смесью HNO_3 и H_2O_2 обеспечивает максимальный окислительный эффект, причем последний способ дает более воспроизводимые результаты.

Распределение элементов между взвешенной и растворенной фракциями в воде реки 2 зависит от гидрологической фазы; в зимнюю межень в фазу раствора попадает 98—99% элементов (табл. 2). В период весеннего половодья содержание труднорастворимых форм тяжелых металлов в твердой фазе резко возрастает, по-видимому, благодаря поступлению взвешенных веществ. Одновременно снижается концентрация лабильных форм как в водной фазе, так и в фазе взвеси из-за разбавления паводковыми водами. В летний период соотношение элементов в твердой и жидкой фазах ровно 1:1,5; в обеих фазах доминируют лабильные формы.

Результаты определения химических форм тяжелых металлов в жидкой фазе свидетельствуют о том, что (табл. 3) распределение элементов между лабильной и связанной формами различ-

Таблица 3

Содержание растворенных форм элементов дитизиновой группы
в природных водах

Проба воды	Гидрологическая фаза	Валовое содержание		Лабильные формы, ммоль/л	Связанные формы, ммоль/л
		ммоль/л	в пере- счете на мг/л		
р. Лопань	Зимняя межень	$0,72 \pm 0,05$	0,024	$0,72 \pm 0,05$	не обнару- жено
	Весеннее половодье	$0,17 \pm 0,02$	0,006	$0,17 \pm 0,02$	не обн.
	Летняя межень	$0,90 \pm 0,10$	0,029	$0,59 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,1$
р. Харьков	Зимняя межень	$0,55 \pm 0,03$	0,018	$0,18 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,03$
	Летняя межень	$0,90 \pm 0,15$	0,029	$0,42 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,15$
р. Немышля	Летняя межень	$2,61 \pm 0,18$	0,08	$0,83 \pm 0,23$	$1,78 \pm 0,18$
р. Дон	Зимняя межень	1,53	0,06	1,03	0,50
р. Сосна	Зимняя межень	2,10	0,07	1,4	0,70

но для разных водотоков и подвержено сезонным колебаниям. В зимний период в воде доминируют лабильные формы. Так, например, в воде реки Харьков в период зимней межени и весеннего половодья связанные формы обнаружить не удалось. В других реках в зимний период также преобладают лабильные формы.

Содержание связанных форм в жидкой фазе увеличивается в летний период. В реке Харьков, например, наблюдалось появление связанных форм в период интенсивного цветения воды. В воде рек Лопань и Немышля в летнее время преобладают связанные формы. Аналогичные исследования проведены на сточных во-

дах городских очистных сооружений. Распределение элементов между лабильной и связанной формами в различных сточных водах отличается незначительно. Преобладают как в твердой фазе, так и в фазе раствора лабильные формы, определяемые фотометрическим методом [4, 5] без предварительной подготовки. Содержание связанных форм в фазе взвеси незначительно и не превышает 6%, т. е. операции фильтрования и минерализации при анализе этих проб излишни.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами расчета полного равновесного состава на ЭВМ. Такие расчеты проведены для природной воды (10 независимых компонентов, 98 сортов реагирующих частиц) и различных видов сточных вод (10 независимых компонентов, 83 реагирующие частицы, из которых 12 — возможные твердые фазы). При этом учитывались образование гидрокомплексов, протонизация слабых оснований, комплексообразование с хлоридами, сульфатами, карбонатами, кислотами и др. Константы закона действия масс взяты из справочной литературы [11, 12]. Расчет состава природной воды показывает, что преобладающей формой растворенной меди является карбонатный комплекс, CuCO_3 , несмотря на то, что прочность комплекса меди с коллективным лигандом — нафтеновыми кислотами на 15 порядков выше прочности карбонатных комплексов, а концентрация нафтеновых кислот в 10 раз выше валовой концентрации меди. Это согласуется с тем, что медь извлекается диэтилдитиокарбаматом свинца без предварительного разрушения пробы. До 30% свинца по расчету гидролизировано с преобладанием моногидроксикомплекса PbOH^+ , до 70 % свинца находится в виде Pb^{2+} , а концентрация прочно связанных форм ничтожна, что также подтверждается экспериментально.

Такой же расчет для поступающих на очистку сточных вод машиностроительного предприятия показал, что хром и кадмий в исследуемой воде находятся в твердой фазе в виде гидроксидов $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2$; основную часть железа (87%) составляет двухзарядный катион и около 10% — гидроксокомплексы железа (III). Формы содержания цинка более разнообразны: Zn^{2+} составляет 30%, ZnOH^+ — 10%, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — 58%, присутствует также ZnSO_4 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных позволяет использовать расчетные методы не только для оценки химических форм элементов, но и для установления оптимальных пропорций при смешении различных категорий сточных вод с целью удаления наиболее токсичных примесей, изучения взаимодействия вод с горными породами (такими, как CaCO_3 , MgCO_3) и почвами, выбора режима реагентной и ионообменной очистки сточных вод.

Разработанный подход применен также для оценки качества воды предполагаемой трассы канала. Установлено, что соединения лабильных форм элементов в воде рек находится в пределах

0,01—0,2 мг/г в пересчете на один из элементов этой группы. В воде других рек значения этого показателя минимальны: 0,04—0,08 мг/л. Распределение элементов между растворенной и взвешенной фракциями, а также между лабильной и связанной формами различно для разных водотоков и зависит от гидрологической фазы. В зимний период в воде доминируют лабильные формы.

В связи с тем что ионные формы элементов в поверхностных водах практически отсутствуют, а ближе всего к ним по химическим свойствам находятся лабильные формы, для оценки состояния водоемов предполагается использовать данные о содержании лабильных форм. При определении лабильных форм металлов нет необходимости в фильтровании и минерализации проб воды.

Для оценки связанных форм элементов пробы необходимо минерализовать. В этом случае минерализации, безусловно, должна предшествовать операция фильтрования.

На основании проведенных исследований составлены методические указания, устанавливающие единые требования к подготовке и предварительной обработке проб. Внедрение их обеспечит получение сопоставимой информации о содержании соединений металлов и послужит основой для совершенствования нормирования элементов в водах с учетом современной технологии очистки и экономических факторов.

Список литературы: 1. Варшал Г. М., Велюханова Т. К. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах//Журн. аналит. химии. 1983. 38, № 9. С. 1590—1600. 2. Nürnberg N. W., Volenta P. Potentialied and applacations of voltammetry in the sia//Trace Metals Sea water. Proc. Nano Adv. Rec. Inst. Brice. 30 march — 3 apr. 1981. New-York, London, 1983. P. 671—697. 3. Прокофьев А. К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах//Успехи химии. 1981. 50, № 1. С. 54—84. 4. Собина Н. А., Кравченко М. С., Шевердина Л. Н. Опыт применения группового показателя — сумма тяжелых металлов — для характеристики качества природных вод суши/Под ред. Д. Д. Семенова. Л., 1977. С. 156—162. 6. Sillen L. E., Martell A. E. Stability Constants of Metalione Complexes Computed//Chem. Soc. 1964. P. 348. 7. Smith R. M., Martell A. E. Plenum press, New-York and London. 1976. P. 1—400. 8. Щербакова Э. С., Бугаевский А. А., Карпова И. К. Математические вопросы исследования химических равновесий (Под ред. В. Н. Кумова. Томск, 1978. 240 с. 9. Бугаевский А. А. Новый проекционный метод расчета равновесного состава растворов//Докл. АН СССР. 1984. 274, № 1. С. 94—96. 10. Бугаевский А. А., Холин Ю. Б. Выбор начального приближения для итеративных методов расчета равновесного состава химических систем//Докл. АН УССР. 1984. Сер. В, № 5. С. 32—33. 11. Wilson I. A., Huth T. C., Arudt R. E. Voltammetric methods for determination of metal binding by fillic acid//Anal. Chem. 1980. 52, № 9. P. 1515—1518.

Поступила в редколлегию 20.04.91

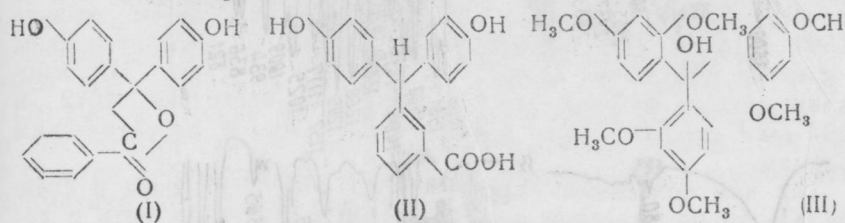
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук,
А. Ю. ЦИВАДЗЕ, д-р хим. наук,
Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук, В. А. ТРОФИМОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ФЕНОЛФТАЛЕИНА И ЕГО АНАЛОГОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Лактонное строение нейтральной формы фенолфталейна в твердом состоянии подтверждено методом инфракрасной (ИК) спектроскопии [1, 2]. Задача настоящего исследования — повышение достоверности отнесения полос и углубление понимания строения красителей фенолфталейна и некоторых других соединений трифенилметанового (ТФМ) типа на основе исследования двух разновидностей колебательных спектров — ИК и КР (комбинационного рассеяния).

Препараты красителей очищены перекристаллизацией по известным методикам. ИК-спектры измеряли на приборе Spectord-751R в таблетках KBr (массовая доля красителей около 1%). Условия записи: масштаб 15 мм/100 см⁻¹, щель 3, постоянная времени 3 с. В качестве стандарта использовали полистирол. Спектры КР получены на спектрометре Рамалог-4 фирмы «Опекс» с аргоновым лазером ($\lambda=514,5$ нм) фирмы «Спектра-физикс». Использовали схему освещения «90°». Образцы готовили в стеклянных капиллярах.

Результаты измерений спектров бесцветных препаратов красителей в твердом состоянии представлены на рис. 1—3. Данные ниже формулы являются примерами основных типов бесцветных структур ТФМ соединений: лактонной (I), лейко-основания (II) и карбинольной (III) — фенолфталейна (ФФ), фенолфталейна и гексаметоксикрасного (ГМК):



В случае ФФ спектры КР и ИК обнаруживают значительное сходство (аналогичная закономерность наблюдается и для других фталейнов, например для тимолфталейна (ТФ)).

Спектры ФФ. Все частоты, найденные в ИК-спектре, обнаружены и в спектре КР, что связано с несимметричным строением (I). Различие относительной интенсивности полос можно использовать для их отнесения. В спектре КР ФФ интенсивны линии в области ~ 3000 см⁻¹; соответствующие полосы в ИК-спек-

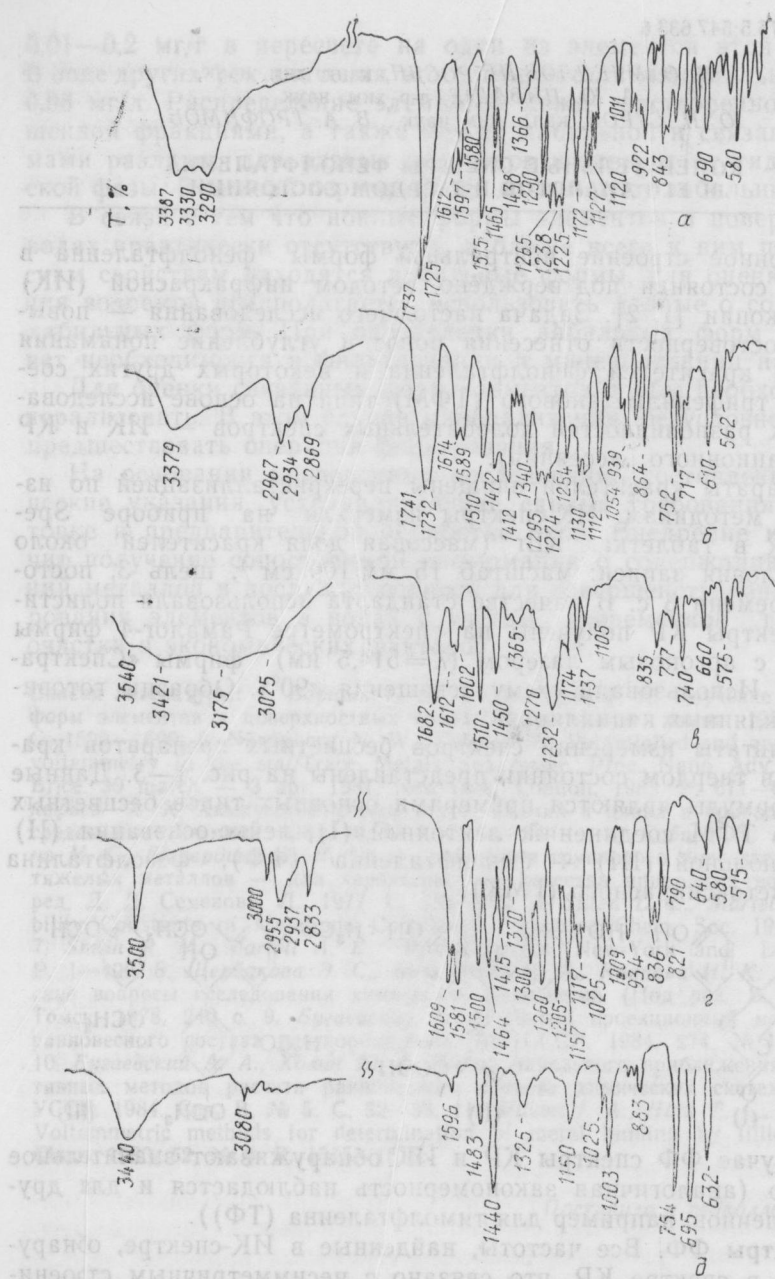


Рис. 1. ИК-спектры ТФМ соединений:
 а — ФД; б — ТФ; в — Фенолфталин; г — ГМК; д — трифенилкарбинол;
 цифры обозначают частоты, см⁻¹

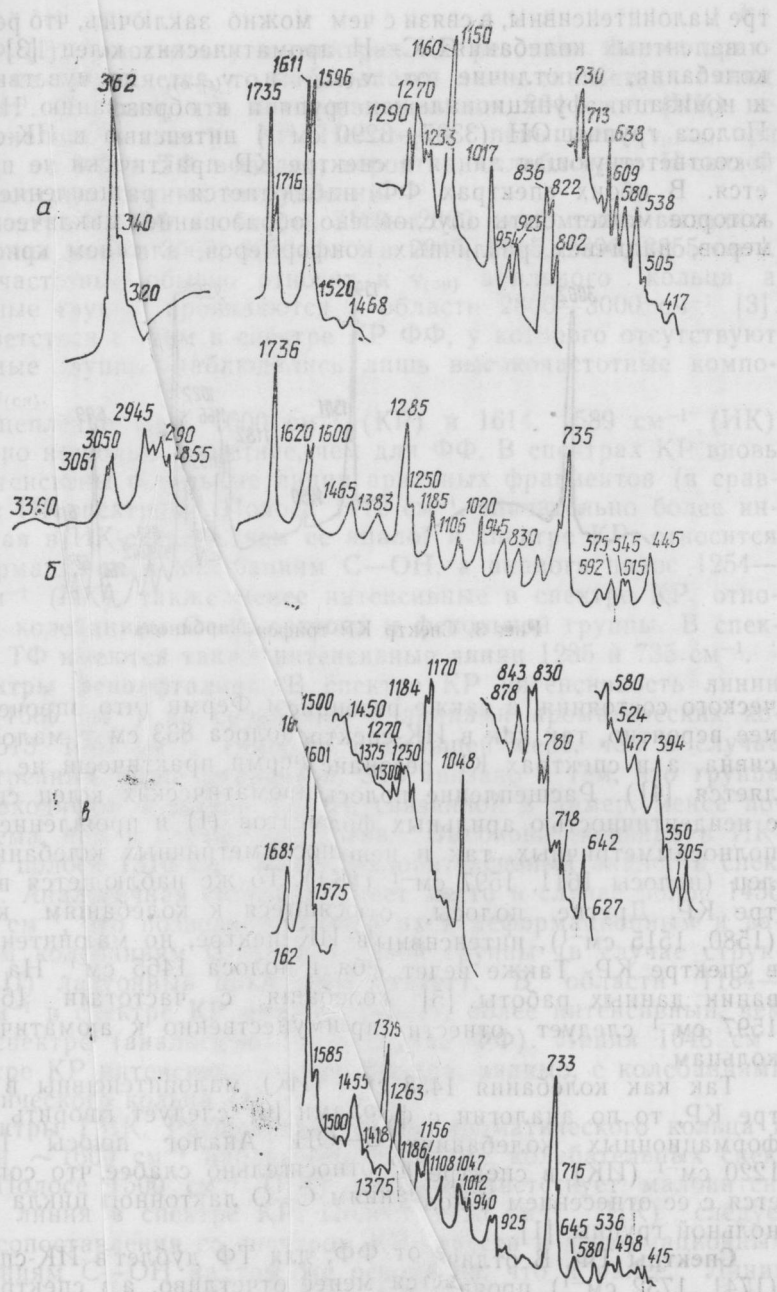


Рис. 2. Спектры КР ТФМ соединений:

а — ФФ; б — ТФ; в — Фенолфталин; г — ГМК

тре малоинтенсивны, в связи с чем можно заключить, что речь идет о валентных колебаниях С—Н ароматических колец [3]. Такие колебания, в отличие от $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$, не чувствительны к ионизации функциональных групп и к образованию Н-связей. Полоса группы ОН ($3387\text{—}3290\text{ см}^{-1}$) интенсивна в ИК-спектре, а соответствующая линия в спектре КР практически не проявляется. В обоих спектрах ФФ наблюдается расщепление $\nu(\text{C}=\text{O})$, которое может быть обусловлено образованием циклических димеров, наличием различных конформеров, влиянием кристалли-

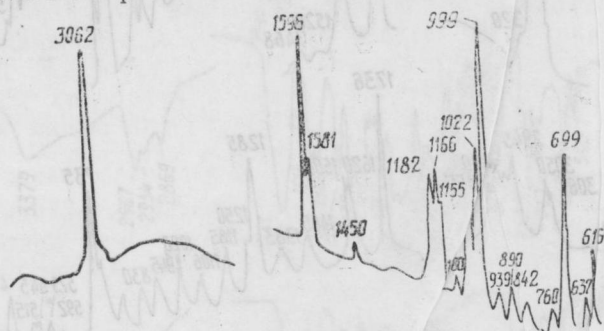


Рис. 3. Спектр КР трифеникарбинола

ческого состояния, а также резонанс Ферми (что, впрочем, менее вероятно, так как в ИК-спектре полоса 833 см^{-1} — малоинтенсивна, а в спектрах КР резонанс Ферми практически не проявляется [4]). Расщепление полос ароматических колец связано с неидентичностью фрагментов (I) и проявлением как полносимметричных, так и непо-носимметричных колебаний колец (полосы $1611, 1597\text{ см}^{-1}$ (ИК)). То же наблюдается в спектре КР. Другие полосы, относящиеся к колебаниям кольца ($1580, 1515\text{ см}^{-1}$), интенсивны в ИК-спектре, но малоинтенсивны в спектре КР. Также ведет себя и полоса 1465 см^{-1} . На основании данных работы [5] колебания с частотами 1612 и 1597 см^{-1} следует отнести преимущественно к ароматическим кольцам.

Так как колебания 1438 см^{-1} (ИК) малоинтенсивны в спектре КР, то по аналогии с ферлами [6] следует говорить о деформационных колебаниях С—ОН. Аналог полосы $1238\text{—}1220\text{ см}^{-1}$ (ИК) в спектре КР относительно слабее, что согласуется с ее отношением к колебаниям С—О лактонного цикла и фенольной группы [1].

Спектры ТФ. В отличие от ФФ, для ТФ дублет в ИК-спектре ($1741, 1732\text{ см}^{-1}$) проявляется менее отчетливо, а в спектре КР имеется лишь одна линия (1736 см^{-1}). В ИК-спектре ТФ полоса 864 см^{-1} достаточно интенсивна, поэтому не исключен резонанс Ферми, тем более что структура лактона ТФ более жесткая,

чем ФФ (I). А поскольку в спектрах КР резонанс Ферми практически не проявляется, то наблюдается лишь синглетная линия 1736 см^{-1} . Отметим, что интенсивная линия 864 см^{-1} (ИК) не имеет аналога в спектре КР. Некоторое повышение $\nu_{(C=O)}$ при переходе от ФФ к ТФ вызвано, вероятно, ослаблением Н-связей из-за пространственных затруднений.

В спектре КР ТФ в области $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ можно выделить две группы линий: $3067, 3050\text{ см}^{-1}$ и $2945, 2915, 2890, 2855\text{ см}^{-1}$. Высокочастотные обычно относят к $\nu_{(CH)}$ арильного кольца, а алкильные группы проявляются в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ [3]. В соответствии с этим в спектре КР ФФ, у которого отсутствуют алкильные группы, наблюдались лишь высокочастотные компоненты $\nu_{(CH)}$.

Расщепление $1620, 1600\text{ см}^{-1}$ (КР) и $1614, 1589\text{ см}^{-1}$ (ИК) выражено несколько заметнее, чем для ФФ. В спектрах КР вновь малоинтенсивны остальные линии арильных фрагментов (в сравнении с ИК-спектром). Полоса 1412 см^{-1} , значительно более интенсивная в ИК-спектре, чем ее аналог в спектре КР, относится к деформационным колебаниям С—ОН, а аналоги полос $1254\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ (ИК), также менее интенсивные в спектре КР, относятся к колебаниям С—О лактона и фенольной группы. В спектре КР ТФ имеются также интенсивные линии 1285 и 735 см^{-1} .

Спектры фенолфталиина. В спектре КР интенсивность линии С=О (1685 см^{-1}) по сравнению с линиями ароматических колец ($1613, 1601\text{ см}^{-1}$) снижена в большей мере, чем в случае рассмотренных выше фталенов. Это связано с тем, что группа С=О, входящая в состав СООН, связанной в димер, менее поляризуема, чем в случае лактонов. Высокоинтенсивная в ИК-спектре полоса 1510 см^{-1} имеет малоинтенсивный аналог в спектре КР. Аналогичная ситуация имеет место в случае полос 1450 и 1232 см^{-1} , что позволяет отнести их к деформационным и валентным колебаниям С—О фенольной группы (в случае структуры (II) лактонный цикл отсутствует). В области $1184\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ в спектре КР имеется дублет, более интенсивный, чем в ИК-спектре (аналогично — в случае ФФ). Линия 1048 см^{-1} в спектре КР интенсивна — она связана, видимо, с колебаниями ароматического кольца [4].

Спектры ГМК. Расщепление полос ароматического кольца в области $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ наблюдается в обоих колебательных спектрах. Полосе 1500 см^{-1} (ИК) вновь соответствует малоинтенсивная линия в спектре КР. Полосу 1415 см^{-1} (ИК) следует после сопоставления со спектром КР отнести к деформационным колебаниям С—ОН на том же основании, что и ранее. Линии 1315 см^{-1} , интенсивной в спектре КР, соответствует интенсивное поглощение в ИК-спектре. Интенсивную линию 1263 см^{-1} в спектре КР относим к валентным колебаниям С—О (в ИК-спектре — 1260 см^{-1}), так как в молекуле карбинола (III) имеется шесть метоксигрупп. В обоих видах спектров трифенилкарбинола

Таблица 1

Положение максимума полосы поглощения (ν , см⁻¹) в системах $C_6H_{13}OH - C_6H_{14}$ (χ_2 — молярная доля C_6H_{14}) и $C_6H_{13}OH - C_6H_{14} - (C_4H_9)_4NI$ (m — число молей соли в 1000 г растворителя)

№	$T = 298,15\text{ K}$ $C_6H_{13}OH - C_6H_{14}$				$C_6H_{13}OH - C_6H_{14} - (C_4H_9)_4NI$			
	χ_2	$\bar{\nu}_{OH}$	N_2	χ_2	$\bar{\nu}_{OH}$	χ_2	m	
1	0	3329	8	0,7326	3334	0,0	0	3329 3337 3345
2	0,1154	3330	9	0,8244	3335	0,05	0,05	3335 3338 3348
3	0,2269	3331	10	0,9136	3335	0,1	0,1	3339 3340 3349
4	0,3347	3332	11	0,9571	3338	0,5	0,5	3349 3353 3361
5	0,4950	3333	12	0,9800	3350	0,1154	0	3330 3337 3338
6	0,5400	3333	13	0,9925	3366	0,025	0,025	3333 3339 3345
7	0,6374	3334	14	0,9957	3368	0,05	0,05	3335 3340 3346
						0,075	0,075	3337 3341 3347
						0,1	0,1	3339 3342 3349

(C_6H_5) SOH) соответствующие частоты практически не проявляются. В ИК-спектре ГМК есть узкая полоса 3500 см^{-1} , отнесенная к колебаниям группы OH , связанной внутримолекулярной H -связью. В ИК спектре проявились две полосы одинаково высокой интенсивности ($1609, 1581\text{ см}^{-1}$), отнесенные к ν (ароматического кольца) разных арильных групп. В спектре же КР значительно интенсивнее проявляется высокочастотная полоса 1612 см^{-1} , которая по-видимому, относится к поглощению арильных колец, а низкочастотная, менее интенсивная — при 1585 см^{-1} — относится, по-видимому, к валентным колебаниям более поляризованного кольца.

В ИК-спектре трифенилкарбинола полоса 3440 см^{-1} гораздо более широкая, чем в случае ГМК (рис. 1): отсутствует внутримолекулярная водородная связь. В спектре КР трифенилкарбинола наблюдается интенсивная линия 3062 см^{-1} , обусловленная, как и в случае ФФ, валентными колебаниями $C-H$ арильных колец.

Проведенное отнесение полос в колебательных спектрах в целом подтверждает выводы о строении рассмотренных соединений.

Список литературы: 1. *Davies M., Jones R. L. Infra-red Absorptions and Molecular Structures of Phenol, Phenolphthalein, Fluorescein, and Some Alkali Derivatives*//J. Chem. Soc. 1954. P. 120—125. 2. *Markuszewski R., Diehl H. The Infrared Spectra and Structures of the Three Solid Forms of Fluorescein and Related Compounds*//Talanla. 1980. 27, № 11. P. 937—946. 3. *Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул*. М., 1963. 590 с. 4. *Цивадзе А. Ю. Спектроскопия комбинационного рассеяния в химии координационных соединений*//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1985. 30, № 2. С. 156—176. 5. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул*. М., 1970. 559 с. 6. *Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М., 1965. С. 14—101.

Поступила в редколлегию 08.06.90

УДР 541.8:541.13

Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук,
И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук,
И. А. НАБОКА,
САФАХАН,
Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ЭЛЕКТРОЛИТА И РАЗВЕДЕНИЯ АПРОТОННЫМ КОМПОНЕНТОМ НА МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ 1-ГЕКСАНОЛА

Молекулярное состояние растворителя в значительной степени определяет свойства жидкой системы и реакционную способность растворенных веществ. В связи с тем что сведений о молекулярном состоянии растворителя и влияния на это состояние различных факторов недостаточно, нами изучены межмолекулярные

взаимодействия в жидком 1-гексаноле и влияние температуры, добавок *n*-гексана или тетрабутиламмония на процессы самоассоциации 1-гексанола методами денсиметрии, вискозиметрии, ультразвука и ИК-спектроскопии.

1-гексанол в качестве объекта исследования был выбран как типичный представитель нормальных алифатических спиртов, отстоящий достаточно далеко как от начала гомологического ряда (метанола), так и от нормальных алифатических спиртов с высокой температурой замерзания (1-ундециловый — 287,15 К, 1-додециловый — 295,65 К) и существующий в жидком состоянии в достаточно широком интервале температур (225,75—430,25 К). Показано, что 1-гексанол ассоциирован посредством межмолекулярных водородных связей [1, 2, 3].

Гексан выбран в качестве неполярного апротонного компонента потому, что его молекула имеет тот же углеродный скелет, что и молекула 1-гексанола, отличаясь от последней отсутствием функциональной ОН-группы. Гексан не склонен к самоассоциации и к образованию межмолекулярных комплексов с 1-гексанолом по механизму специфического взаимодействия. Об отсутствии специфического межмолекулярного взаимодействия между гексанолом и гексаном свидетельствуют и наши данные по денсиметрии и вискозиметрии. Отклонения псевдомольного объема от аддитивности отрицательны, а положение минимума изменяется при изменении температуры.

Об ассоциации 1-гексанола и изменении фактора ассоциации при изменении условий (температуры и добавок гексана и электролита) свидетельствуют наши данные о ИК-спектроскопии, вязкости и скорости ультразвука.

ИК-спектры поглощения смесей 1-гексанол — гексан (табл. 1) получены при 298,15 К, а для чистого гексанола и при 318,15 К. Для гексана в области 3650—3320 см⁻¹ (при используемой толщине слоя жидкости) поглощения не наблюдалось. Для жидкого гексанола обнаружена широкая полоса с максимумом при 3300 см⁻¹, что объясняется валентными колебаниями ОН-группы молекул гексанола, связанных водородной связью, и является огибающей большого числа более узких полос, каждой из которых соответствует комплекс определенного состава и определенной прочности. Поскольку энергия этих комплексов мала (~20—25 кДж/моль), то при обычных температурах в результате наложения теплового движения на реакции ассоциации широкая полоса не разрешается на отдельные составляющие. Поэтому попытки затруднения расшифровки структуры этой полосы.

В районе 3600 см⁻¹ в гексаноле наблюдается малоинтенсивная полоса валентных колебаний ОН-групп мономерных молекул гексанола. При добавлении гексана к гексанолу максимум широкой полосы в области 3330 см⁻¹ сдвигается в сторону более высоких частот. Положение максимума определяли методом конод. При этом сдвиг невелик и примерно пропорционален молярной

доле χ гексанола в интервале $1,0 > \chi_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}} > 0,0864$. Положение максимума в области 3600 см^{-1} остается неизменным. Следовательно, добавка гексана к гексанолу приводит к уменьшению фактора ассоциации последнего. При содержании гексанола $0,0864 > \chi_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}} > 0,0043$ сдвиг максимума широкой длинноволновой полосы в область более высоких частот сильно увеличивается с одновременным уменьшением ее интенсивности, однако в изученных интервалах концентраций полного исчезновения длинноволновой полосы не наблюдалось. Это означает, что даже при больших разведениях гексанола гексаном мы не достигли полной диссоциации водородных комплексов гексанола до мономеров.

При переходе от температуры $298,15$ к $318,15 \text{ К}$ малоинтенсивная полоса в области 3600 см^{-1} практически не изменяет своего положения, а широкая полоса полимерных образований сдвигается в сторону более высоких частот: с 3330 на 3345 см^{-1} (табл. 1), следовательно, с повышением температуры уменьшается фактор ассоциации чистого гексанола. Тот же эффект вызывает и добавление электролита: положение высокочастотного мак-

Таблица 2

Вязкость η и температурный коэффициент вязкости $(\Delta\eta/\Delta T)$ системы $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_{14}$ (η , сПа)

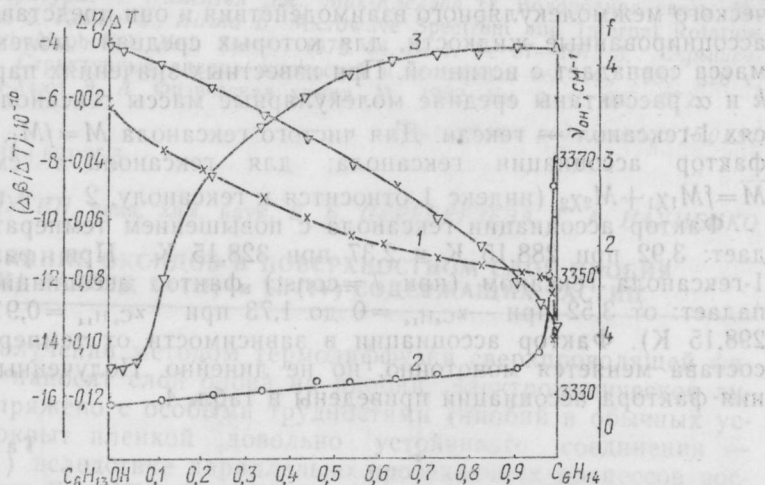
№	χ_2	288,15 К	298,15 К	308,15 К	313,15 К	328,15 К	$-\Delta\eta/\Delta T$
1	0	6,335	4,582	3,391	2,560	1,971	13,32
2	0,0250	5,783	4,102	3,060	2,353	1,821	12,01
3	0,0500	5,289	3,758	2,819	2,167	1,667	11,08
4	0,1173	4,149	3,051	2,293	1,751	1,352	8,46
5	0,2286	2,824	2,111	1,633	1,277	1,014	5,54
6	0,3371	1,942	1,495	1,187	1,952	0,776	3,56
7	0,4415	1,354	1,070	0,876	0,723	0,603	2,29
8	0,5426	0,989	0,816	0,691	0,589	0,515	1,43
9	0,6402	0,732	0,626	0,538	0,470	0,419	1,01
10	0,7342	0,586	0,502	0,447	0,400	0,359	0,88
11	0,8257	0,459	0,409	0,364	0,325	0,295	0,48
12	0,9144	0,398	0,359	0,321	0,292	0,266	0,38
13	0,9571	0,358	0,318	0,290	0,274	0,231	0,37
14	0,9915	0,338	0,298	0,273	0,259	0,215	0,36
15	0,9957	0,336	0,295	0,272	0,257	0,213	0,36
16	1,0	0,329	0,293	0,271	0,255	0,210	0,35

симула не изменяется, низкочастотный же смещается в высокочастотную область по мере повышения концентрации соли (табл. 1). Анализ данных ультраакустики и вискозиметрии приводит к тем же заключениям. Адиабатическая сжимаемость (β) и вязкость (η) жидкости, с одной стороны, зависят от размера и формы молекул, а с другой — от интенсивности межмолекулярного взаимодействия и упаковки молекул жидкости. Из табл. 2,3, где приведены значения β и η в системе $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_{14}$, видно,

Адиабатическая сжимаемость $(\beta \cdot 10^{-10} \cdot \text{м}^2/\text{Н})$ и температурный коэффициент адиабатической сжимаемости $(\Delta\beta/\Delta T \cdot 10^{-10})$ в системе $\text{C}_3\text{H}_8\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_{14}$

№	Z_2	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	$\Delta\beta/\Delta T$ 10^{-10}
1	0	6,796	6,926	7,143	7,354	7,554	7,744	7,967	8,198	8,445	8,694	4,212
2	0,0354	6,925	7,118	7,332	7,529	7,725	7,938	8,178	8,396	8,686	8,902	4,392
3	0,0703	7,003	7,199	7,412	7,666	7,872	8,121	8,325	8,567	8,891	9,178	4,500
4	0,1173	7,242	7,343	7,656	7,873	8,116	8,355	8,587	8,868	9,132	9,408	4,814
5	0,1731	7,510	7,763	8,002	8,235	8,747	8,715	8,961	—	—	—	4,836
6	0,2286	7,737	7,999	8,259	8,525	8,801	9,054	9,331	9,624	9,933	10,278	5,647
7	0,3371	8,353	8,601	8,945	9,237	9,560	9,905	10,228	10,596	10,955	11,313	6,578
8	0,4415	8,815	—	9,414	—	10,100	—	10,770	—	—	—	7,100
9	0,5426	9,372	9,753	10,112	10,522	10,947	11,361	11,806	12,245	12,678	13,111	8,309
10	0,6402	—	10,273	10,685	11,124	11,590	12,014	12,467	12,957	13,390	13,788	8,787
11	0,7343	10,440	10,888	11,346	11,845	12,352	12,876	13,373	13,904	14,421	14,985	10,100
12	0,8257	10,992	11,469	11,947	12,450	13,008	13,604	14,175	14,802	—	—	—
13	1,0	11,996	12,418	13,000	13,589	14,188	14,762	15,647	16,359	17,259	18,124	13,618

что при $T = \text{const}$ сжимаемость наименьшая у гексанола и наибольшая у гексана, а вязкость — наибольшая у гексанола и наименьшая у гексана. Для смесей сжимаемость плавно возрастает, а вязкость плавно убывает по мере увеличения содержания гексана в смеси. Молекулы гексанола и гексана имеют нормальное строение. Гексанол в жидком состоянии образует водородные агрегаты, в которых молекулы расположены относительно регуляр-



Зависимость фактора ассоциации 1-гексанола ($I-f$), положения максимума полосы поглощения ($2-\nu_{OH}$), температурных коэффициентов вязкости ($3-\Delta\eta/LT$), адиабатической сжимаемости ($4-\Delta\beta/\Delta T$) от состава (χ_2) в системе

но. Водородные связи охватывают не всю совокупность молекул жидкости, а лишь группу молекул. Очевидно, эти ассоциаты располагаются в жидкости друг относительно друга хаотично. В гексане, в котором нет специфического взаимодействия между молекулами, хаотичность упаковки молекул в жидком состоянии наибольшая. Поэтому вязкость гексанола выше вязкости гексана, а сжимаемость меньше. По мере роста температуры и при разбавлении гексанола гексаном степень ассоциации первого уменьшается, а упаковка становится более хаотичной. Поэтому при повышении температуры или при разведении гексанола гексаном β системы увеличивается, а вязкость уменьшается. Влияние температуры и разведения гексаном на степень ассоциации гексанола хорошо прослеживается на изменении температурных коэффициентов вязкости ($\Delta\eta/\Delta T$) и адиабатической сжимаемости ($\Delta\beta/\Delta T$) (рисунок). Абсолютное значение $|\Delta\eta/\Delta T|$ максимально для чистого гексанола — здесь влияние температуры на структуру наибольшее. Значение же $|\Delta\beta/\Delta T|$ минимальное — упаковка в системе наиболее плотная. При разбавлении гексанола гексаном уменьшается число молекул гексанола в водородных ассоциациях и уменьшается плотность упаковки — $|\Delta\eta/\Delta T|$ и $|\Delta\eta V/\Delta T|$ уменьшаются, а $|\Delta\beta/\Delta T|$ растёт.

Вискозиметрические данные мы использовали для определения средней молекулярной массы компонентов. Для расчета использована эмпирическая формула Куна-Марка-Хувига $\eta = kM^{\alpha}$ [4] где k и α — параметры, зависящие только от температуры, но не зависящие от природы жидкости. Для определения параметров k и α были использованы данные о вязкости гексана и гептана при различных температурах, так как в этих жидкостях нет специфического межмолекулярного взаимодействия и они представляют неассоциированные жидкости, для которых средняя молекулярная масса совпадает с истинной. При известных значениях параметров k и α рассчитаны средние молекулярные массы гексанола в смесях 1-гексанол — гексан. Для чистого гексанола $M = fM_1$, где f — фактор ассоциации гексанола; для гексанола в смеси — $\bar{M} = fM_1\chi_1 + M_2\chi_2$ (индекс 1 относится к гексанолу, 2 — к гексану).

Фактор ассоциации гексанола с повышением температуры падает: 3,92 при 288,15 К и 2,37 при 328,15 К. При разведении 1-гексанола гексаном (при $T = \text{const}$) фактор ассоциации также падает: от 3,52 при $\chi_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0$ до 1,73 при $\chi_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 0,9142$ (при 298,15 К). Фактор ассоциации в зависимости от температуры и состава меняется монотонно, но не линейно. Полученные значения фактора ассоциации приведены в табл. 4.

Таблица 4

Фактор ассоциации f 1-гексанола в системе $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_{14}$ (χ_2 — мольная доля C_6H_{14})

№	χ_2	288,15	298,15	308,15	313,15	328,15
1	0	3,92	3,52	3,12	2,72	2,37
2	0,1164	3,55	3,12	2,76	2,50	2,13
3	0,2288	3,15	2,79	2,51	2,29	1,98
4	0,3347	2,82	2,56	2,30	2,13	1,86
5	0,4414	2,55	2,34	2,13	1,98	1,79
6	0,5423	2,33	2,18	2,00	1,90	1,76
7	0,6400	2,26	2,04	1,98	1,79	1,72
8	0,7345	1,99	1,93	1,78	1,72	1,67
9	0,8259	1,87	1,83	1,70	1,63	1,63
10	0,9142	1,84	1,73	1,52	1,51	1,51
11	0,9571	—	1,71	—	—	—
12	0,9700	—	1,70	—	—	—
13	0,9915	—	1,55	—	—	—
14	0,9957	—	1,47	—	—	—

Между фактором ассоциации гексанола и положением максимума полосы поглощения ν_{OH} нами установлены две линейные корреляции: в области составов, богатых 1-гексанолом ($0 < \chi_2 < 0,9144$).

$$\nu_{\text{OH}} = 3340,96 - 3,478f \quad (1)$$

и в области составов, богатых гексаном ($0,8144 < \chi_2 < 1$),
 $\nu_{\text{OH}} = 3554,604 - 124,512f$.

(2)

Корреляция (1) отражает сложные диссоциационные равновесия между водородными ассоциатами гексанола с факторами ассоциации $4 > f > 2$. Корреляция (2), очевидно, отражает равновесие между димерами и мономерами гексанола.

Список литературы: 1. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., 1964. 462 с. 2. Kando S., Hirota E. Microwave Spectrum and Internal Rotation of Isopropyl Alcohol//J. Mol. Spect. 1970. 34, № 1. Р. 97—107. 3. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М., 1980. 328 с. 4. Мельвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М., 1962. Кн. 2. С. 635—672.

Поступила в редколлегию 15.01.91

УДК 541.135+621.35.5

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук, Е. Б. ПЕРЕВЕРЗЕВА, Т. А. НАУМЕНКО

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НИОБИЯ НА РАЗРЯД Sn (II)- и Sn (IV)-СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ

При получении методом термодиффузии сверхпроводящей фазы Nb_3Sn наносят слой олова на ниобий. Электрохимическое лужение сопряжено с особыми трудностями (ниобий в обычных условиях покрыт пленкой довольно устойчивого соединения — Nb_2O_5 [1]) вследствие параллельно протекающих процессов восстановления Sn (II)-, Sn (IV)-содержащих частиц, химического растворения подложки и контактного обмена, разряда гидроксоний-ионов (или восстановления молекул воды), электролитического восстановления высших оксидов ниобия до низших форм.

В связи с этим поставлена задача выяснить влияние различных факторов (наличие оксидных слоев на ниобии, природа электролита лужения и др.) на кинетику разряда оловосодержащих частиц и перенапряжения водорода.

Согласно [2] скорость осаждения олова v_{Sn} снижается в ряду электролитов: борфтористоводородный > сернокислый > пирофосфатный > > станнатный независимо от режима предварительной обработки поверхности ниобия. Такой характер изменения v_{Sn} связан, по-видимому, с увеличением скорости растворения оксидов ниобия и Nb — основы с повышением pH растворов. Установлено превышение v_{Sn} на электродах с естественным оксидным слоем по сравнению с электродами, содержащими незначительные количества оксидов ниобия. Объясняется наблюдаемый факт влиянием оксидных слоев как на кинетику разряда оловосодержащих частиц, так и на реакцию перенапряжения водорода. Поэтому предпринято отдельное исследование кинетики этих процессов на Nb-катоде.

Вольтамперометрическое (потенциодинамический режим — $i - E_{\text{K}}$ -кривые) исследование кинетики процесса электроосаждения

дения олова на ниобий проводили в сернокислом (I), борфтористоводородном (II), пирофосфатном (III) и станнатном (IV) электролитах [3]. Составы их представлены в таблице. Перенапряжение водорода изучено в растворах без ионов олова.

Исследованы следующие способы предварительной подготовки ниобиевых образцов — катодов: 1) обезжиривание в трихлорэтилене (ТХЭ) и ацетоне в течение 3—4 мин, 2) химическое травление в смеси плавиковой и азотной кислот (70 мл HNO_3 конц., 4 мл HF (35,5%), 26 мл H_2O) в течение 10 мин [4], промывка в воде и ацетоне, 3) анодное травление и химическая стабилизация согласно [5] в течение всего времени перед снятием i — E_k -кривой в каком-либо электролите. Выбранные виды предварительной подготовки предполагают возможность изменения толщины оксидного слоя на электроде. Указанная последовательность подготовок предполагает снижение толщины слоя, а в последнем случае — получение практически полностью активированной, свободной от оксидов поверхности.

Результаты исследования реакции перенапряжения водорода (η_{H_2}) в растворах компонентов электролитов лужения, не содержащих ионов олова, показаны на рис. 1.

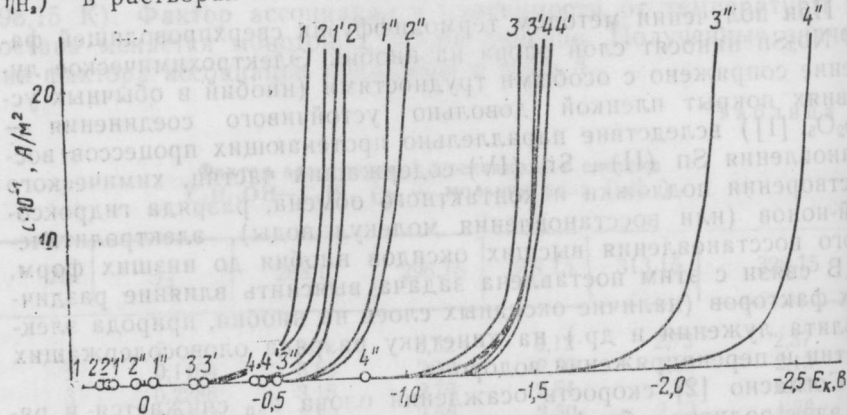


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые на ниобии в растворах компонентов электролитов лужения.

Предварительная подготовка ниобия:

1, 2, 3, 4 — обезжиривание в ТХЭ; 1', 2', 3', 4' — химическое травление; 1'', 2'', 3'', 4'' — анодное травление. Составы растворов, г/л: 1, 1', 1'' — H_2SO_4 —100, Ф—20, СК—3; 2, 2', 2''— HBF_4 —20, H_3BO_3 —26 Ж—6; 3, 3', 3'' — $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ —250, Д—2; 4, 4', 4'' — NaOH —12, CH_3COONa —20. Анод — Pt. Диапазон плотности тока 0,01 А/м².

Жающих ионов олова, показывают (рис. 1), что как в кислых, так и в щелочных растворах η_{H_2} значительно возрастает с уменьшением содержания оксидов на ниобии. В кислых растворах это увеличение перенапряжения ($\Delta\eta_{\text{H}_2}$) составляет $\approx 0,28$ — $0,35$ В, в щелочных — $\approx 0,66$ — $1,13$ В (в диапазоне $i_k = 20 \div 200$ А/м². Вклад добавок (Ф+СК, Ж, Д), используемых для регулирования структуры электролитических осадков олова, в величину $\Delta\eta_{\text{H}_2}$ невелик.

кислых растворах он составляет 30—60 мВ, а в щелочных — 10—15 мВ.

Изучение разряда оловосодержащих частиц в растворах (I), (II), (III), (IV) на ниобии показало (рис. 2), что при переходе от окисленной поверхности к неокисленной (независимо от природы электролита лужения) потенциал электрода под током

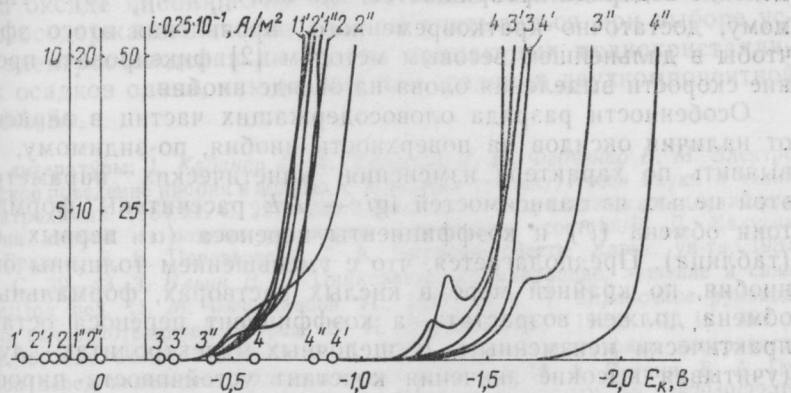


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые на ниобии в различных электролитах лужения.

Предварительная подготовка ниобия та же, что и на рис. 1. Составы растворов:

1', 1'' — (I); 2', 2'', 2'' — (II); 3', 3' 3'' — (III); 4', 4', 4'' — (IV). Анод — Pt. Диапазон плотности тока, А/м²: (1—3) — 0,10; 4 — 0,02; (1'—4', 1''—4'') — 0,04

E_i) смещается в отрицательную область, а значение поляризации (ΔE_i) возрастает. Эта закономерность особенно ярко выражена в щелочных (III) и (IV) растворах.

На $i - E_k$ — кривых, снятых в (I), (II) и (III) электролитах, наблюдается максимум предельного тока ($i_{пред.}$), определяющий переход электродного процесса в область диффузионной кинетики осаждения металла в некомпактной форме. Поэтому количественное сопоставление η_{H_2} и E_i правомерно только в области значений $i_k < i_{пред.}$. Из сопоставления кривых 1 — 4 рис. 1 и 2 следует, что на окисленной поверхности ниобия во всех электролитах $\eta_{H_2} \leq E_i$, т. е. возможен совместный разряд ионов водорода и ионов олова. При переходе к неокисленной поверхности $\eta_{H_2} > E_i$ (от кривых 1', 2', 3', 4' и 1'', 2'', 3'', 4'' рис. 1 и 2), поэтому процесс выделения водорода невозможен. На поверхности ниобия, свободной от оксидов, скорость выделения металла должна быть выше, чем в случае ниобиевого катода, покрытого слоем естественного оксида, т. е. иметь характер, противоположный описанному в [2].

Несоответствие между практически установленным соотношением скоростей выделения металла в [2] и соотношением значений перенапряжения водорода и потенциала разряда оловосодержащих частиц на окисленной и неокисленной поверх-

ностях ниобия можно объяснить при допущении, что на окисленной поверхности в результате превентивного протекания процесса разряда H_3O^+ -содержащих частиц в моменты гальваностатического включения прикатодный слой подщелачивается. В результате гидроксосоединения олова включаются в катодный металлический осадок, истинная плотность тока снижается и выделение водорода прекращается, так как $\eta_{H_2}^{Sn} \gg \eta_{H_2}^{Nd}$ [6]. По-видимому, достаточно кратковременного проявления этого эффекта чтобы в дальнейшем весовым методом [2] фиксировать превышенные скорости выделения олова на оксиде ниобия..

Особенности разряда оловосодержащих частиц в зависимости от наличия оксидов на поверхности ниобия, по-видимому, можно выявить по характеру изменения кинетических параметров. С этой целью из зависимостей $lgi - \Delta E$ рассчитаны формальные токи обмена (i^0) и коэффициенты переноса (α) первых стадий (таблица). Предполагается, что с уменьшением толщины оксидов ниобия, по крайней мере в кислых растворах, формальный ток обмена должен возрастать, а коэффициент переноса оставаться практически неизменным. В щелочных электролитах лужения (учитывая высокие значения констант устойчивости пирогосфатов олова и станината) скорости обменных процессов на границе электрод/раствор должны быть меньше, чем в кислых растворах. Результаты определения кинетических параметров в указанных электролитах практически подтверждают изложенное (таблица).

Характер изменения кинетических параметров (i^0 , α) разряда оловосодержащих частиц на ниобии в зависимости от видов его предварительной обработки

Состав электролита, кг/м ³		i^0 , А/см ²	α	Виды предварительной обработки ниобия*
SnSO ₄	— 54,0	$0,85 \cdot 10^{-5}$	0,13	ОЖ
H ₂ SO ₄	— 100,0	$0,70 \cdot 10^{-5}$	0,15	ХТ
Фенол	— 20,0			
Столярный клей	— 3,0	$0,66 \cdot 10^{-5}$	0,13	АТ
Sn(BF ₄) ₂	— 50,0	$0,10 \cdot 10^{-6}$	0,25	ОЖ
HBF ₄ своб.	— 20,0	$0,35 \cdot 10^{-6}$	0,16	ХТ
H ₃ BO ₃	— 26,0	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,20	АТ
Желатина	— 6,0			
Sn ₂ P ₂ O ₇	— 75,0	$0,18 \cdot 10^{-12}$	0,30	ОЖ
K ₄ P ₂ O ₇	— 250,0	$0,36 \cdot 10^{-10}$	0,16	ХТ
декстрин	— 2,0	$0,40 \cdot 10^{-8}$	0,13	АТ
Na ₂ [Sn(OH) ₆]	— 60,0	$0,74 \cdot 10^{-5}$	0,07	ОЖ
NaOH	— 12,0	$0,35 \cdot 10^{-5}$	0,08	ХТ
NaAc	— 20,0	$1,0 \cdot 10^{-11}$	0,07	АТ

* ОЖ — обезжиривание в ТХЭ, ХТ — химическое травление, АТ — анодное травление.

Результаты изучения кинетики электродных процессов позволяют однозначно интерпретировать полученные из гравиметрических определений в [2] данные о скорости осаждения олова. Увеличение скорости выделения олова на ниобии с оксидным слоем связано с уменьшением ΔE_k разряда оловосодержащих частиц (сравнение значений ΔE_k при $i_k = \text{const}$), а не с ростом η , на оксиде ниобия. Отмеченные выше закономерности разряда оловосодержащих частиц должны учитываться при выборе условий электроосаждения на ниобии компактных мелкокристаллических осадков олова, как основы для создания двухкомпонентной фазы Nb_3Sn .

Список литературы: 1. Каданер Л. И., Ермолов И. Б., Федченко В. М. Электрохимическое поведение ниобия в водных и неводных средах//Итоги науки и техники. Электрохимия. 1984. 21. С. 227—229. 2. Кинетика электролитического осаждения олова на ниобий из водных растворов различного состава/В. Д. Калугин, Д. Н. Грицан, Е. Б. Переверзева, Т. А. Науменко//Вестн. Харьк. ун-та. 1987. № 300. С. 39—43. 3. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание/Под ред. П. М. Вячеславова. Л., 1977. 96 с. 4. Справочное руководство по гальванотехнике/Под ред. В. И. Лайнера. М., 1972. Ч. 1. 488 с. 5. А. с. 662624 СССР, МКИ С 25 Д 5/38. Способ подготовки поверхности металлов перед нанесением гальванических покрытий//И. А. Витня, Б. А. Пурин, Г. К. Крукле, Д. И. Белый, М. В. Трубицна (СССР) № 2367249/22-02; Заявл. 27.05.76; Оpubл. 18.05.79//Открытия. Изобретения. 1979. № 18. 6. Ротиняна А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия/Под ред. А. Л. Ротиняна. Л., 1981. 424 с.

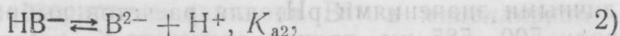
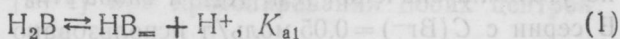
Поступила в редколлегию 17.12.90

УДК 547.633.6

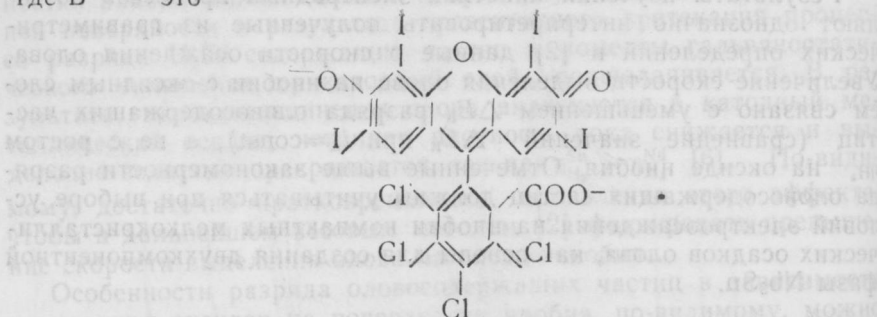
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук, В. Н. КЛЕЩЕВНИКОВА

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ КРАСИТЕЛЯ БЕНГАЛЬСКОГО РОЗОВОГО Б В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ БРОМИДА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

Системы типа «краситель — поверхностно-активное вещество (ПАВ)» в последние годы явились предметом многочисленных исследований в связи с их широким применением в биохимии, в коллоидной и аналитической химии, а также в фото- и лазеро-химии. Продолжив исследование протолитических свойств оксиксантеновых красителей в присутствии катионных ПАВ [1], мы измерили основные параметры ионных равновесий бенгальского розового Б (БРБ), ионизирующегося в мицеллярном растворе бромида цетилтриметиламмония, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ (сокращенно ЦТАБ) как двухосновная кислота:



где B^{2-} — это



Для определения значений pK_a измерены электронные спектры поглощения БРБ при концентрации красителя $1,63 \cdot 10^{-6}$ моль/л при различных рН. Спектры снимали на спектрофотометре СФ-46 в кювете 5 см, рН измеряли стеклянным электродом в цепи с переносом. рН выше 6 создавали фосфатными и боратными буферами и добавками едкого натра, рН от 3,5 до 6 — ацетатными буферами, при более низких рН добавляли бромоводородную кислоту. Поставлены две серии опытов с концентрациями ионов брома соответственно 0,05 и 2,00 моль/л, поддерживаемыми рассчитанными добавками бромида калия. Концентрация ЦТАБ была постоянной ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) примерно в три раза. Некоторые опыты проведены в растворах хлорида цетилпиридиния ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при концентрации ионов Cl^- 0,05 моль/л ($KCl + HCl$). Некоторые типичные данные представлены на рис. 1, 2. Для расчетов использовано уравнение

$$A_{NB-} + A_{NB} \cdot h \cdot K_{a1}^{-1} + A_{B^{2-}} \cdot h^{-1} \cdot K_{a2} = A (1 + h \cdot K_{a1}^{-1} + h^{-1} \cdot K_{a2}), \quad (3)$$

$$(h = 10^{-pH}),$$

где A_{NB} , A_{NB-} и $A_{B^{2-}}$ — значения оптической плотности растворов, в которых весь краситель переходит в соответствующую форму; A — оптическая плотность при текущем значении рН. Поскольку нейтральная форма практически бесцветна, в уравнение (3) подставлено $A_{NB} = 0$. Значения $A_{B^{2-}}$ измерены при рН 9—12; выход формы $NB-$ в растворах нигде не достигал 100%. Начальные приближения для K_{a1} и K_{a2} получены из зависимостей A от рН, имеющих максимум (например, при использовании вместо значений оптических плотностей разностей оптических плотностей при двух длинах волн — рис. 2), причем равновесия (1) и (2) рассматривались как изолированные. Затем по уравнению (3) рассчитывали значения A_{NB-} для различных длин волн, после чего с помощью этих значений A_{NB-} последовательно уточняли значения K_{a1} , K_{a2} и снова A_{NB-} по уравнению (3). В серии с $C(Br^-) = 0,05$ моль/л использовано 18 растворов с различными значениями рН; для расчетов выбрана область длин волн 500—585 нм, причем значения K_a рассчитаны главным об-

разом из разностей A при 565 и 550 нм, а также при 570 и 545 нм. В серии с $c(\text{Br}^-) = 2,00$ моль/л использовано 20 растворов и разности оптических плотностей для трех пар длин волн: 575 и 535, 575 и 540, 570 и 550 нм. В среднем устойчивые результаты получены после десяти итераций. Программа для расчета составлена М. И. Рубцовым. Найдены следующие значения:

$c(\text{Br}^-)$, моль/л	pK_{a1}	pK_{a2}
0,05	$1,88 \pm 0,07$	$3,14 \pm 0,09$
2,00	$3,10 \pm 0,08$	$4,06 \pm 0,08$

С помощью приведенных выше значений pK_a по уравнению (3) рассчитаны значения $A_{\text{нв}^-}$. Спектры ионов B^{2-} и нв^- (рис. 3)

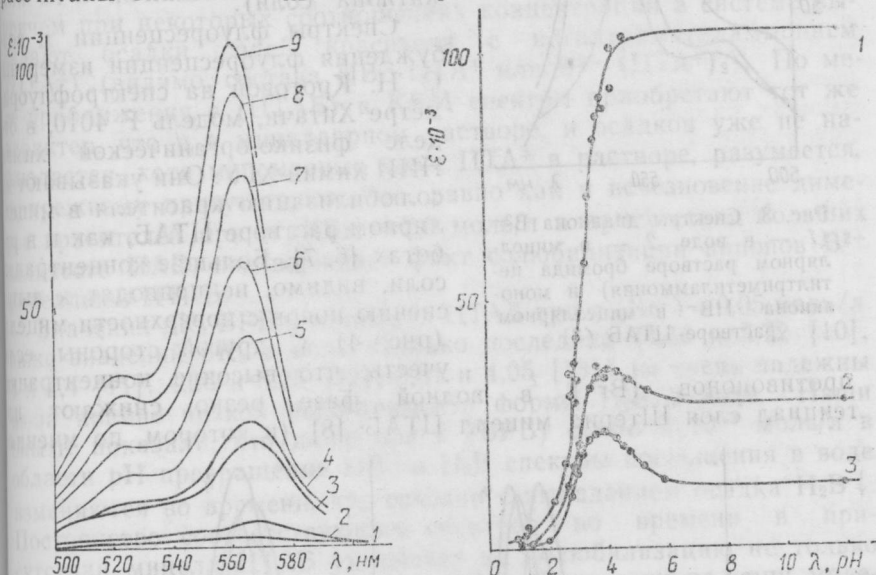


Рис. 1. Спектры поглощения бенгальского розового Б в мицеллярном растворе бромида цетилтриметиламмония при различных рН; $C(\text{Br}^-) = 0,05$ моль/л. рН = 0,72; 1,03; 1,46; 1,60; 1,88; 1,94; 2,05; 2,64; 12,00

Рис. 2. Зависимость светопоглощения бенгальского розового Б от рН при различных длинах волн. $C(\text{Br}^-) = 2,00$ моль/л.
1 — $\lambda = 565$ нм, 2 — разность светопоглощения ($\lambda = 570$ нм) и ($\lambda = 545$ нм),
3 — разность светопоглощения ($\lambda = 570$ нм) и ($\lambda = 550$ нм)

практически не зависят от $c(\text{Br}^-)$. В соответствии с данными работ [2—4], такой вид спектров указывает на протонирование группы COO^- при переходе от B^{2-} к нв^- . Практически полное обесцвечивание формы H_2B ($\epsilon_{\text{нв}} < 1 \cdot 10^3$) по сравнению с формами B^{2-} и нв^- указывает на образование внутреннего эфира — бесцветного лактона [1—4] при протонировании обоих центров основности.

Спектральные характеристики дианиона B^{2-} в мицеллярном растворе ЦТАБ при $c(\text{Br}^-) = 0,05$ и 2,00 моль/л сходны ($\lambda_{\text{макс}} =$

$\lambda = 562$ нм, $\epsilon_{\text{макс}} = 103 \cdot 10^3$ и $108 \cdot 10^3$ соответственно) и отличаются от характеристик в воде ($\lambda_{\text{макс}} = 547$ нм, $\epsilon_{\text{макс}} = 93 \cdot 10^3$). В водно-солевых растворах при $c(\text{Br}^-) = 2,00$ моль/л (без ЦТАБ) $\lambda_{\text{макс}} = 550$ нм, $\epsilon_{\text{макс}} = 87 \cdot 10^3$. Хотя $\epsilon_{\text{макс}}$ понижается по сравнению с водным раствором, но интенсивность светопоглощения повышается при $\lambda < 490$ нм и $\lambda > 560$ нм. В соответствии с работой [5], это свидетельствует о частичной димеризации ионов B^{2-} в воде под влиянием соли (степень димеризации определяется главным образом природой катиона соли).

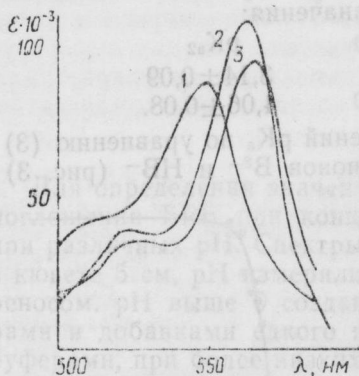


Рис. 3. Спектры дианиона B^{2-} (1 — в воде, 2 — в мицеллярном растворе бромида цетилтриметиламмония) и моноаниона HB^- в мицеллярном растворе ЦТАБ (3)

противоионов (Br^-) в водной фазе резко снижают потенциал слоя Штерна мицелл ЦТАБ [8] (в котором, по мнению

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции измерены С. Н. Кротовой на спектрофлуориметре Хитачи, модель F 4010, в отделе физико-органической химии НИИ химии ХГУ. Они указывают на солюбилизацию красителя в мицеллярном растворе ЦТАБ, как и в работах [6, 7]. Большие концентрации соли, видимо, не приводят к вытеснению ионов с поверхности мицелл (рис. 4). С другой стороны, если учесть, что высокие концентрации

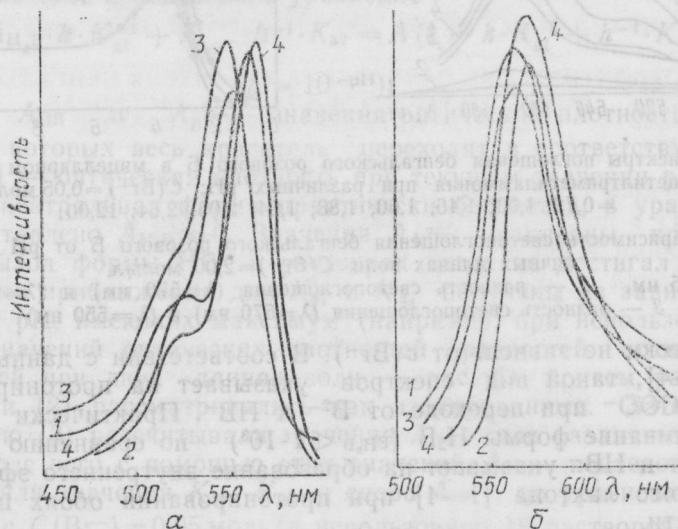


Рис. 4. Спектры возбуждения (а) и флуоресценции (б) бенгальского розового Б (форма B^{2-} ; $\text{pH} = 11,0$); 1 — водный раствор; 2 — мицеллярный раствор ЦТАБ; 3 — водный раствор; 2,0 моль/л KBr ; 4 — мицеллярный раствор ЦТАБ; 2,0 моль/л KBr

большинства авторов, локализованы анионы солюбилизованных красителей), то приходится признать, что батохромный и батофлорный сдвиги обусловлены не столько воздействием поля противоположного заряда на хромофор B^{2-} , сколько «неводным окружением», в том числе контактом с углеводородными радикалами, втянутыми в слой Штерна [6, 9]. Как и при переходе от воды к большинству органических растворителей включение в мицеллу ведет к росту $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения и флуоресценции.

Наши опыты при фиксированной концентрации БРБ $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и переменной концентрации ЦТАБ ($1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при рН 4,0 и 6,9 показали, что спектры поглощения БРБ начинают изменяться уже при первых добавках ПАВ, причем при некоторых соотношениях концентраций в системе выпадают осадки солей красителя с цетилтриметиламмонием (CTA^+) (видимо, состава $NB^- \cdot CTA^+$ или $B^{2-} \cdot (CTA^+)_2$). По мере приближения c (ЦТАБ) к ККМ спектры приобретают тот же характер, что и в мицеллярном растворе, и осадков уже не наблюдается, хотя мономерные ионы CTA^+ в растворе, разумеется, по-прежнему присутствуют. Это, равно как и исчезновение димеров красителей при c (KBr) = 2,0 моль/л в присутствии больших количеств ПАВ, подтверждает факт солюбилизации анионов B^{2-} мицеллами ЦТАБ.

Значения pK_a БРБ в мицеллах ЦТАБ при c (B^{2-}) = 0,05 моль/л. ниже значений pK_a в воде. Однако последние (4,46 и 5,72 [10], 4 и 4,4 [11], 4,26 и 5,25 [12], 3,51 и 4,05 [13]) не очень надежны из-за крайне низкой растворимости формы H_2B в воде. Наши опыты показали, что даже при c (БРБ) около $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л в области рН превращения NB^- в H_2B спектры поглощения в воде изменяются во времени, что связано с выпадением осадка $H_2B \downarrow$. Постоянство соответствующих спектров во времени в присутствии мицелл ЦТАБ указывает на солюбилизацию не только ионов, но и нейтральной формы БРБ. Поскольку на одну молекулу красителя приходится около двадцати мицелл, считаем возможным в дальнейшем рассматривать изолированную молекулу (ион) БРБ, пренебрегая возможной полимеризацией (в частности, димеризацией). Считаем также, что ион NB^- , как и другие формы красителя, солюбилизован слоем Штерна.

Для интерпретации полученных экспериментально значений используем известное уравнение [1, 14]:

$$pK_a = pK'_a + \lg \frac{f_{\text{Ind}}}{f_{\text{HInd}}} - \frac{\psi F}{2,303 \cdot RT} \quad (4)$$

где f — коэффициент активности отмеченной в индексе формы солюбилизованного индикатора; ψ — потенциал слоя Штерна; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея. После подстановки численных значений последний член правой части при 20 °C равен $-\psi/58$, если ψ в

милливольтх. Величина pK_a^i характеризует «внутреннюю» («intrinsic») кислотность солюбилизованного реагента, не искаженную влиянием потенциала ψ . Член — $\psi/58$ отражает различие концентраций ионов H^+ вблизи поверхности мицелл и в толще водного раствора.

Таким образом, важными параметрами равновесий БРБ в мицеллах ЦТАБ являются значения pK_{a1}^i и pK_{a2}^i . Поскольку при высоких концентрациях Br^- значение ψ существенно уменьшается [8], можно принять, что при этом значения pK_a соответствуют pK_a^i . Надежных способов учета слагаемого, содержащего f , пока не существует [15], и эта поправка фактически включается в оценку pK_a^i . Изменение значения ψ при переходе от $c(Br^-) = 2,00$ к $0,05$ моль/л оценено по уравнению (4). Различием слагаемых, содержащих f , пренебрегаем, так как для солюбилизованных ионов и молекул среда, окружающая их в слое Штерна, в обоих случаях является высококонцентрированным раствором электролитов [15]. Тогда для $\Delta\psi$ справедливо:

$$\Delta\psi = 58(pK_a'' - pK_a'), \quad (5)$$

где pK_a' и pK_a'' — значения при $c(Br^-) = 0,05$ и $2,00$ моль/л. При использовании значений pK_{a1} и pK_{a2} значения $\Delta\psi$ равны 71 и 53 мВ. Различие может быть обусловлено особенностями локализации функциональных групп, а также различиями в положении таутомерных равновесий нейтральной формы красителя [1] в двух мицеллярно-солевых средах.

Для мицелл бромида додецилтриметиламмония в работе [16] при варьировании $c(Br^-)$ от $1,00$ до $0,04$ моль/л получена оценка $\Delta\psi = 52$ мВ, а при изменении $c(Br^-)$ от $4,00$ до $0,04$ моль/л: $\Delta\psi = 78$ мВ. При этом использовали измерения с сольватохромным индикатором 2,6-дифенил-4- (2, 4, 6-трифенил-1-пиридиний)-феноксидом и значение pK_a^i принимали равным значению pK_a индикатора в мицеллах неионогенных ПАВ [16].

Если допустить, что в наших опытах при $c(Br^-) = 2,00$ моль/л $\psi = 0$, то в $0,05$ моль/л растворе KBr $\psi = (53-71)$ мВ. Для мицелл ЦТАБ в условиях, почти идентичных нашим — при $c(NaBr) = 0,05$ моль/л [17] найдено: $\psi = 85$ мВ. При этом использованы кумарины, содержащие гидрофобные углеводородные радикалы; значение pK_a^i оценивали в мицеллах неионогенных ПАВ (НПАВ).

Для БРБ в мицеллах НПАВ при ионной силе раствора $0,05$ моль/л ($NaCl$) ранее [18] было найдено: $pK_{a1} = 3,54$, $pK_{a2} = 4,24$. Использование этих значений в качестве pK_a^i приводит к значениям ψ 96 и 64 мВ соответственно. Такие расхождения оценок могут быть связаны с тем, что при $c(Br^-) = 2,00$ моль/л еще не происходит полной «разрядки» мицелл ($\psi > 0$). Однако возможно, что причина в различии поверхностей мицелл ионных и неионогенных ПАВ, в результате чего последние

могут не являться идеальной моделью для оценки свойств поверхностей мицелл ЦТАБ, не связанных с зарядом. Строго говоря, полученные оценки ψ характеризуют не изолированную мицеллу, а комплекс «мицелла+краситель» или же участок слоя Штерна с «встроенным» красителем. Поэтому оценка $\psi = 53 \div 96$ мВ, включающая литературные точечные значения, наиболее реалистична. Для параметров pK_{a1}^i и pK_{a2}^i в качестве предварительных оценок могут быть приняты интервальные значения 3,0—3,6 и 4,0—4,3.

Список литературы: 1. Мчедлов-Петросян Н. О., Клещевникова В. Н. Влияние поверхностно-активного вещества на протолитические свойства некоторых трифенилметановых красителей//Журн. общ. химии. 1990. 60, № 4. С. 900—911. 2. Мчедлов-Петросян Н. О., Адамович Л. П., Никишина Л. Е. Константы ионизации и таутомерное равновесие эозина в водном растворе//Журн. аналит. химии. 1980. 35, № 8. С. 1495—1502. 3. Lamberts J. J. M., Neckers D. C. Rose Bengal and Non-Polar Derivatives: the Birth of Dye Sensitizers for Photooxidation//Z. Naturforsch. 1984. 39 b. N 4. S. 474—484. 4. Мчедлов-Петросян Н. О., Васецкая Л. В. Ионизация и таутомерия ксантеновых красителей в метаноле//Журн. общ. химии. 1989. 59, № 3. С. 691—703. 5. Valdes-Aguilera O., Neckers D. C. Aggregation Phenomena in Xanthene Dyes//Acc. Chem. Res. 1989. 22, N 5. P. 171—177. 6. Reed W., Politi M. J., Fendler I. H. Rotational Diffusion of Rose Bengal in Aqueous Micelles: Evidence for Extensive Exposure of the Hydrocarbon Chains//J. Amer. Chem. Soc. 1981. 103, N 15. P. 4591—4593. 7. Hoebeke M., Gandin E., Decuyper J., Van de Vorst A. Effects of micellar adsorption on the photosensitising properties of xanthene dyes//J. Photochem. 1986. 35, № 2. P. 245—250. 8. Mukerjee P., Banerjee K. A study of the surface pH of micelles using solubilized indicator dye//J. Phys. Chem. 1964. 68, N 12. P. 3567—3574. 9. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Л., 1981. 304 с. 10. Шкробот Э. П., Лукашenkova Н. В., Толмачева Н. С., Родман Г. И. Тройные комплексы серебра//Сб. науч. тр. НИИ цветной металлургии. 1971. 34. С. 22—32. 11. Столяров К. П., Фирюлина В. В. Спектрофотометрическое изучение систем серебро-1,10-фенантролин — галогенпроизводные флуоресceнна//Журн. аналит. химии. 1971. 26, № 9. С. 1731—1735. 12. Lengyel J., Vecernik J., Krtil J. Extraction of Rose Bengal into Chloroform//Radiochem. Radioanal. Lett. 1982. 54, N 2. P. 111—118. 13. Martinez-Izquierdo M. E., Durand-Alegria J. S., Cabrera-Martin A., Gallego-Andreu R. Spectrophotometric and Spectrofluorimetric Study of Rose Bengal B and its Reaction with Platinum (IV)//Analyst. 1984. 109, N 3. P. 377—379. 14. Grieser F., Drummond C. J. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques//J. Phys. Chem. 1988. 92, № 20. P. 5580—5593. 15. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. Acid-Base Equilibria in Aqueous Micellar Solutions. Part 2. Sulphonaphthalein Indicators//J. Chem. Soc., Faraday Trans I. 1989. 85, N 3. P. 537—550. 16. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. Effect of Electrolyte on the Mean Interfacial Solvent and Electrostatic Characteristics of Cationic Micelles//Chem. Phys. Lett. 1987. 140, N 5. P. 493—498. 17. Fernandez M. S., Fromherz P. Lipoid pH Indicators as Probes of Electrical Potential and Polarity in Micelles//J. Phys. Chem. 1977. 81, № 18. P. 1755—1766. 18. Мчедлов-Петросян Н. О., Лукацкая Л. Л., Рубцов М. И. Ионизация и таутомерия галогенпроизводных флуоресceнна в мицеллярных растворах неионогенных ПАВ//Укр. хим. журн. 1990. 56, № 1. С. 69—75.

Поступила в редколлегию 14.06.90

ИСПЫТАНИЕ МЕТОДА ИНТЕРПРЕТАЦИИ СЛОЖНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ ДАННЫХ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Определение стехиометрического состава и констант устойчивости комплексов в растворах остается одной из центральных проблем координационной химии. Особенность исследований последнего времени — возрастающий интерес к системам с протонированными, разнолигандными, разнометалльными комплексами. Незаменимое подспорье при интерпретации сложных равновесий — метод математического моделирования, доступность которого возрастает при оснащении лабораторий персональными ЭВМ. К настоящему времени господствующим при моделировании стал метод «проб и ошибок». В нем испытывают множество, нередко десятки, гипотез о числе сортов и стехиометрическом составе комплексов, минимизируя по значениям искомых констант остаточную дисперсию

$$s_0^2 = (n - p)^{-1} \sum_{k=1}^n W_k \Delta_k^2, \quad (1)$$

где n — число точек зависимости состав-свойство; p — число рассчитываемых констант; W_k — статистический вес k -го измерения,

$$\Delta_k = y_k - y_k^*, \quad (2)$$

— «невязка», т. е. разность между значениями свойства y — вычисленным по модели и экспериментальным (с верхним индексом $*$). Истинной считают модель, для которой остаточная дисперсия намного меньше, чем для других моделей.

Методу «проб и ошибок» присущ неустранимый недостаток: нет гарантий включения правильной гипотезы о составе в число испытываемых, особенно если правильная гипотеза противоречит сложившимся представлениям в химии.

Отказавшись от метода «проб и ошибок», мы в работах [1—3] предложили и испытали другой способ моделирования, основанный на целенаправленном изменении гипотез о реакциях в исследуемой системе в режиме диалога пользователь — ЭВМ. Состав вводимого в модель комплекса определяем по результатам испытания пробной модели таким образом, чтобы гарантировать повышение адекватности пополненной модели по сравнению с исходной в областях эксперимента с большими $|\Delta_k|$.

Для пополнения неадекватной модели исследуем область плана эксперимента, где невязки велики (область плохой аппроксимации). Рассчитав в каждой из таких экспериментальных точек

равновесный состав для пробной модели, записываем реакции в форме

$$\sum_{j=1}^m \nu_{ij} B_j \rightleftharpoons A_i, \quad i = 1, 2, \dots, s, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (3)$$

где ν_{ij} — стехиометрические коэффициенты, образующие стехиометрическую матрицу; B_j — преобладающие компоненты; A_i — продукты реакций. Выбор компонентов должен удовлетворять условиям:

1. Полноты — любую частицу A_i можно получить по реакции (3) из компонентов.

2. Независимости — нет реакций, в которых какой-либо компонент получается из других компонентов.

3. Преобладания — из всех наборов компонентов, удовлетворяющих предыдущим условиям, выбираем такой, чтобы равновесные концентрации компонентов были наибольшими.

Рассмотрим подмножество области плохой аппроксимации, в котором преобладающие компоненты одинаковы. Стехиометрические коэффициенты реакций (3) для получения (при рН-метрических измерениях) иона H^+ и новой частицы A_x должны быть такими, чтобы знаки суммы

$$Q = \sum_{j=1}^m \nu_{x,j} \nu_{x,j} / [B_j] \quad (4)$$

совпадали со знаками корректируемых невязок. Знаки $\nu_{x,j}$ должны быть по возможности положительны.

Таблица 1

Реакции в моделируемой системе

№ п/п	Стехиометрические коэффициенты при компонентах			Формула продукта реакции	Логарифм константы равновесия
	H^+	M^{3+}	L^{3-}		
1	1	0	0	H^+	0
2	0	1	0	M^{3+}	0
3	0	0	1	L^{3-}	0
4	-1	0	0	OH^-	-14
5	-1	1	0	MOH^{2+}	-9
6	-2	1	0	$M(OH)_2^+$	-20
7	1	0	1	HL^{2-}	10
8	2	0	1	H_2L^-	15
9	3	0	1	H_3L	20
10	0	2	3	$M_2L_3^{3-}$	36
11	2	1	1	MH_2L^{2+}	21
12	2	1	2	$M(HL)_2^-$	30

Характеристика описания кривой титрования пробной моделью.

Но- мер обла- сти	Преобладающие компоненты	Знак не- вязок	Реакция получения H^+ из преобладающих компонентов	Предлагаемое пополнение модели
I	M^{3+}, H^+, H_3L	—	$H^+ \rightleftharpoons H^+$	$M^{3+} + H_3L - H^+ \rightleftharpoons MH_2L^{2+}$ $M^{3+} + H_3L - 2H^+ \rightleftharpoons MHL^+$ $M^{3+} + H_3L - 3H^+ \rightleftharpoons ML$
II	$M^{3+}, H_3L; H_3L^-$	—	$H_3L - H_2L^- \rightleftharpoons H^+$	$M^{3+} + H_3L^- \rightleftharpoons MH_2L^{2+}$ $M^{3+} + 2H_3L^- - H_3L \rightleftharpoons MHL^+$ $M^{3+} + 3H_3L^- - 2H_3L \rightleftharpoons ML$
III	$M^{3+}, H_2L^-; HL^{2-}$	—	$H_2L^- - HL^- \rightleftharpoons H^+$	$M^{3+} + HL^{2-} \rightleftharpoons MHL^+$ $M^{3+} + 2HL^{2-} - H_2L^- \rightleftharpoons ML$
IV	$M^{3+}, MOH^{2+}; HL^2$	—	$(H_2O) + M^{3+} - MOH^{2+} \rightleftharpoons H^+$	$MOH^{2+} + HL^{2-} - (-H_2O) \rightleftharpoons ML$
V	$MOH^{2+}; HL^{2-}; L^{3-}$	+	$HL^{2-} - L^3 \rightleftharpoons H^+$	$MOH^{2+} + HL^{2-} - (-H_2O) \rightleftharpoons ML$
VI	$MOH^{2+}; L^{3-}; OH^{--}$	+	$(H_2O) - OH^- \rightleftharpoons H^+$	

Такую операцию приходится повторять, пока не получится адекватная модель. Метод позволил расшифровать модели многих сложных равновесных систем [1—6]. Нельзя строго доказать, что он приведет за конечное число шагов (итераций) к адекватной модели, если начать с произвольной гипотезы о составе комплексов. В настоящей работе поставлена задача — с помощью имитационного моделирования продемонстрировать, как найти правильную модель равновесий комплексообразования, если: 1) обрабатывать типичные экспериментальные данные потенциометрических (рН-метрических) исследований для достаточно сложной модели; 2) не иметь предварительной информации о числе сортов и стехиометрическом составе комплексов.

Работа построена следующим образом. Один из авторов задал нетривиальную модель равновесной системы, включающую многоядерный и протонированные комплексы (табл. 1) и рассчитал кривую рН-метрического титрования 10 мл раствора с концентрациями $c(\text{H}^+) = 0,004$ моль/л, $c(\text{M}^{3+}) = 0,001$ моль/л, $c(\text{H}_3\text{L}) = 0,002$ моль/л раствором щелочи с концентрацией 0,01 моль/л. Объемы титранта задавали от 0 до 12 мл с шагом 0,5 мл. План эксперимента был заведомо неоптимальным, что часто случается при исследовании равновесий в растворах. В рассчитанные рН внесли случайные погрешности, равномерно распределенные на интервале $(-0,005; 0,005)$. Второй автор искал адекватную модель, имея сведения об условиях эксперимента и о стехиометрии и константах равновесия лишь для реакций 1—9 из табл. 1 (последние принимали за известные из предыдущих экспериментов).

В начале была испытана модель лишь с известными реакциями, соответствующими строкам 1—9 табл. 1. Модель неадекватна эксперименту, так как при заданной дисперсии $s^2(\text{pH}) = 10^{-5}$ велика остаточная дисперсия $s_0^2 = 2,3 \cdot 10^4$ и все $|\Delta_k|$ существенно больше уровня погрешностей рН. На кривой титрования есть шесть областей, отличающихся выбором преобладающих компонентов (табл. 2). Для каждой из этих областей подобран состав комплексов, включение которых в модель должно улучшить описание эксперимента. Критерия, позволяющего предпочесть одного из таких кандидатов, не существует. Поэтому были испытаны различные пути пополнения исходной модели, и получение одинакового конечного результата свидетельствует в пользу испытываемого метода моделирования. Некоторые возможные маршруты последовательного пополнения моделей представлены на рисунке. Как видно, порядок включения новых комплексов в модель не влиял на результат, а лишь менял количество итераций.

Отметим, что по мере усложнения модели и улучшения аппроксимации экспериментальных данных неоднозначность в определении состава новых комплексов становится меньше. Часть комплексов, включенных в модель на ранних шагах, отбрасываются, если они оказываются мало представленными в системе

[2, 6]. Как пример обсудим пополнение модели, отмеченной на рисунке окружностью. В модели было четыре комплекса. Рассчитаны

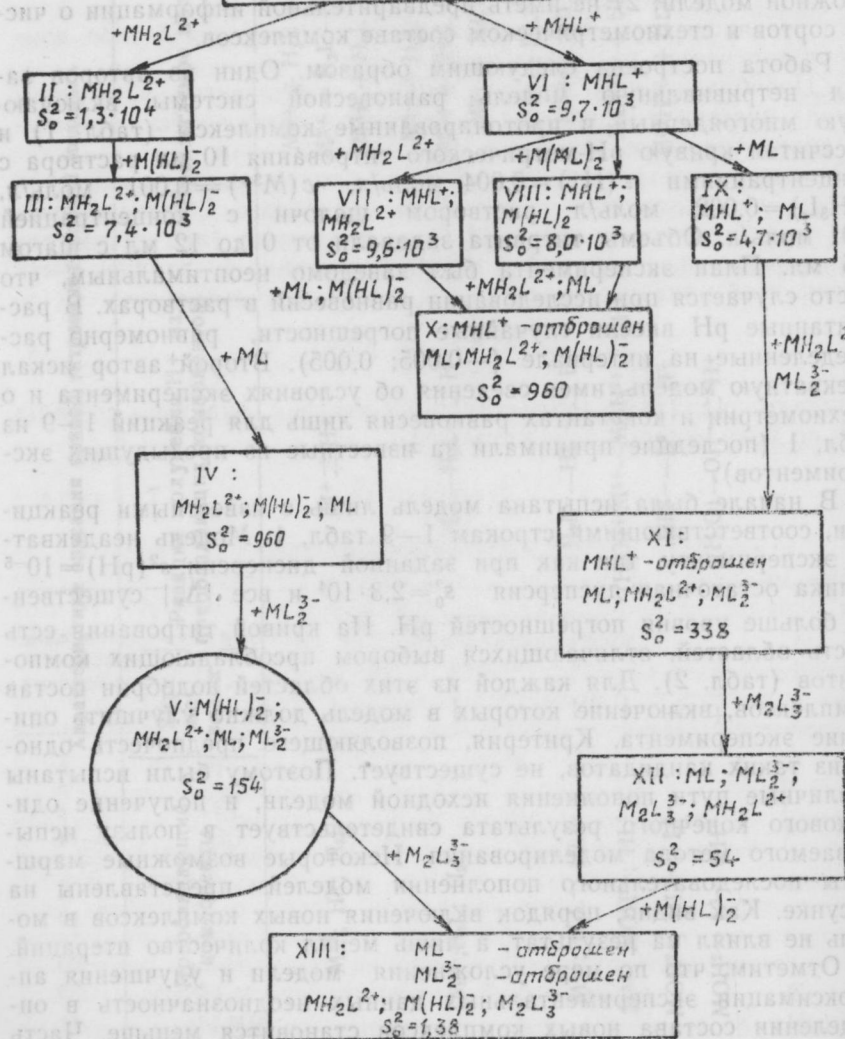
$$\lg K_1(M^{3+} + 2HL^2 \rightleftharpoons M(HL)_2^-) = 11,4;$$

$$\lg K_2(M^{3+} + H_2L^- \rightleftharpoons MH_2L^{2+}) = 5,9;$$

$$\lg K_3(M^{3+} + L^3 \rightleftharpoons ML) = 12,6;$$

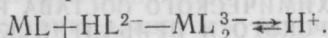
$$\lg K_4(M^{3+} + 2L^{3-} \rightleftharpoons ML_2^{3-}) = 16,8,$$

Модель I : без комплексов
 $S_o^2 = 2,3 \cdot 10^4$



Некоторые маршруты последовательного пополнения моделей

остаточная дисперсия $s_0^2 = 154$. Невязки Δ_k существенно превышают уровень экспериментальных погрешностей только в области с преобладающими компонентами ML , HL^{2-} , ML_2^{3-} (табл. 3). Ионы H^+ получаются по реакции



Нужно подобрать такой состав нового комплекса, чтобы сумма

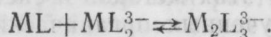
$$Q = \frac{1\nu_{x,ML}}{[ML]} + \frac{1\nu_{x,HL}}{[HL^{2-}]} + \frac{(-1)\nu_{x,M_2}}{[ML_2^{3-}]}$$

Таблица 3

Концентрации преобладающих компонентов и невязки Δ пополюемой области для модели y

№ п/п	Равновесные концентрации, ммоль/л			a	Сумма Q
	HL^{2-}	ML	ML_2^{3-}		
1	0,51	0,51	0,08	-1,31	-10540
2	0,27	0,31	0,20	-1,52	-1774
3	0,10	0,20	0,30	+0,06	+1667

была отрицательной в точках 1, 2 (табл. 3) и положительной в точке 3. Естественный способ выполнить то требование — включить в модель продукт реакции



Испытание новой модели показало ее избыточность: комплексы ML и ML_2^{3-} оказались не представленными в системе ни в одной экспериментальной точке (доли комплексов не превышали 0,5%) и были отброшены. Рассчитанные логарифмы констант устойчивости остальных комплексов отличались от точных значений не более чем на 0,04.

Список литературы:

1. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Выбор адекватных моделей равновесных систем // Журн. неорган. химии. 1986. 31, № 12. С. 3011—3015.
2. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. К определению состава и устойчивости полиядерных комплексов в растворах // Пробл. соврем. химии координац. соединений. Вып. 9. Л., 1989. С. 52—65.
3. Термодинамика взаимодействия $4a^{10}$ -ионов с 1,10-фенантролином в водных растворах / А. А. Бугаевский, Е. Дилаверак, Л. П. Логинава и др. // Журн. физ. химии. 1989. 63, № 11. С. 2881—2887.
4. Измерения с $Cu(II)$ -селективным электродом при верификации моделей комплексообразования $Cu(II)$ с диаминокислотами / А. А. Бугаевский, С. А. Мерный, Н. Л. Хименко и др. // Укр. хим. журн. 1987. 53, № 10. С. 1073—1076.
5. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Усовершенствованный метод моделирования равновесных систем по данным о концентрации одной из частиц // Укр. хим. журн. 1987. 53, № 6. С. 571—574.
6. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами. II // Радиохимия. 1987. 29, № 1. С. 29—32.

Поступила в редколлегия 15.02.91

А. З. КАФТАНОВ, канд. хим. наук,
Л. И. ИНДЫК, канд. хим. наук

ОПЫТ ИЗМЕРЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РУД, КОНЦЕНТРАТОВ И ПЫЛЕЙ ХИБИНОГОРСКОГО И ПРИБАЛТИЙСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Комплексная инвентаризация природно-территориальных систем выявляет значительную антропогенную нарушенность ландшафтов Кольского полуострова, которая усугубляется наличием суммы аномальных ландшафтообразующих физических полей. При неблагоприятной экологической и экономической конъюнктуре одновременное усложнение геологических условий (при выработке месторождений) побуждает к внедрению принципиально новых методов горного производства, объединяемых научной дисциплиной — геотехнологией, и адекватную разработку новых, совершенствование известных методов контроля горно-химических производств и окружающей среды [1]. Определенную проблему составляет внедрение в систему контроля рентгенфлуоресцентного метода — на базе квантометра 72 000S (фирмы ARL) с автоматизированной системой пробоотбора — прободоставки — пробоподготовки, спектрометра X-met (фирмы Outokumpu Oy) и других приборов этого типа, радиометрических методов. Санитарно-промышленный контроль также не имеет развитого метрологического обеспечения (МО), в связи с чем целью исследований было создание элементов МО этих методов и систем.

Наличие хорошо изученных органических аналитических реагентов, в том числе 8-оксихинолина и его производных — 2-метил-8-оксихинолина; 5,7-дибром-8-оксихинолина и других, позволяет решать принципиальные вопросы химической метрологии и важные задачи МО контроля. К числу таких задач следует, по-видимому, отнести построение на основе «безэталоновых» методов измерения комплекса стандартных методик измерения элементного или компонентного состава химических систем, необходимых как для метрологической аттестации стандартных образцов состава (СОС), так и для аттестации оперативных, экспрессных и сравнительных методик измерения — без применения СОС [2—4].

Согласование стандартных методик внутри этого комплекса и в системе МО достигается за счет заложенного в методики измерения (МИ) абсолютного (массометрического) метода измерения и оценивания метрологических характеристик (МХ) МИ на тождественных матрицах компонентов $\bar{X}_i$. Объекты контроля с довольно сложной матрицей компонентов — фосфоритовые и апатитонегелиновые руды Эстонского, Кингисеппского и Хибинского месторождений, а также продукты их обогащения, — определили разработку комплекса МИ массовой доли P_2O_5 , CaO , MgO , F_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , других компонентов, где оксиды фосфо-

ра, алюминия и титана — извлекаемые (полезные), а оксиды кальция, магния и железа — удаляемые в хвосты обогащения руд (мешающие) компоненты, которые наиболее важно контролировать как показатели качества промежуточных и конечных продуктов горнохимических производств. Оптимизированный выбор органического реагента-осадителя (щавелевая кислота для CaO , 8-оксихинолин для Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3); специфическое вскрытие навески вещества (например, смесью концентрированных серной, азотной, и плавиковой кислот с соотношением объемов 1:1:30; маскирование и отделение мешающих компонентов: тонкое регулирование ионного состава аналитической среды и pH осаждения; регулирование скорости («гомогенное» осаждение) и температуры осаждения позволили выработать необходимую селективность методик. При этом установлены следующие условия измерений:

Ca — pH 8,0—8,5; температура 20, 50 и 95 °C; избыток лимонной кислоты (маскирование); переосаждение;

Fe — pH 3,5—4,0; 50 °C; ацетатная среда; уксусно-кислый раствор оксихинолина с массовой долей 2,5%; гомогенное осаждение (вода—ацетон); маскирование Al щавелевой, винной или малоновой кислотой;

Ti — pH 6,8—7,5; 60 °C; ацетатная среда; раствор оксихинолина в этаноле с массовой долей 2,5%; маскирование щавелевой или малоновой кислотой; переосаждение;

Al — pH 4,9—5,4; 20—40 °C; ацетатная или аммиачно-тарtratная среда; солянокислый раствор или раствор в этаноле оксихинолина с массовой долей 2,5%; гомогенное осаждение (вода—ацетон); маскирование, отделение (PO_4^{3-} — щелочью, F — борной кислотой или в аммиачной среде).

На основе массометрического оксихинолинового метода разработаны МИ массовой доли Fe_2O_3 и Al_2O_3 и две, различающиеся алгоритмами, МИ массовой доли Fe_2O_3 , TiO_2 и Al_2O_3 при их совместном присутствии из одной навески.

В ряде задач органический реагент целесообразно рассматривать как специфическое средство измерения, МХ которого возможно оценить в пределах тех МИ химической величины, которые включают и определяют его применение. МИ химической величины есть также специфическое средство измерения — конечное множество однозначных предписаний на множество операций, последовательность которых составляет измерение химической величины, с указанием всех параметров и констант, необходимых для его оптимизации. Наиболее важный аспект метрологической аттестации МИ составляют исследования и статистические оценки МХ.

Функция влияния для указанных методик отражена в табл. 1; результаты измерения посредством этих методик имеют законную силу для фосфоритовых и апатитонепелиновых руд и продуктов

Таблица 1

Влияющие компоненты. Пределы применимости
аттестованных методов измерения

Компонент	Диапазон мас- совой доли, %	Компонент	Диапазон мас- совой доли, %
P ₂ O ₅	1—40	K ₂ O	0,1—7
CaO	1,5—53	MoO ₃	0,3—0,7
MgO	0,2—3	SiO ₂	0,5—90
Al ₂ O ₃	0,03—32	F	0,4—3
Fe ₂ O ₃	0,3—8	CO ₂	2—6
SrO	0,1—6	SO ₃	0,5—2,5
TiO ₂	0,1—6	S _{общ}	0,4—0,8
Na ₂ O	0,1—16		

Таблица 2

Сопоставление максимальных значений среднего квадратического отклонения сходимости S_{cx}^{max} и воспроизводимости S_b^{max} с нормированными значениями σ_0^{cx} и σ_0^b ($P = 0,95$)

Компонент	S_{cx}^{max}	σ_0^{cx}	S_b^{max}	σ_0^b
CaO	0,090	0,120	0,065	0,240
Al ₂ O ₃	0,002	0,045	0,003	0,090
Fe ₂ O ₃	0,003	0,015	0,001	0,030
TiO ₂	0,100	0,150	0,075	0,300

их обогащения, адекватных по составу, представленному в табл. 1, поскольку оценки показателей МХ, аттестованных МИ (массовой доли P₂O₅, например), устойчивы в табулированных диапазонах массовой доли совокупно влияющих компонентов — рабочей области значений влияющих величин [5]. Оценки среднего квадратического отклонения сходимости S_{cx}^{max} и среднего квадратического отклонения воспроизводимости S_b^{max} аттестованных МИ не превышают, как, например, в табл. 2, нормированных значений σ_0^{cx} и σ_0^b [6]. Функция распределения погрешности измерения — везде нормальная.

При испытаниях МИ на систематическую погрешность прибегают к комбинации следующих методов: добавок; сопоставления независимых МИ; изучения рассеяния результатов наблюдений с определением положения центров рассеяния для сопоставляемых МИ; стандартных образцов. Мы применили комбинацию метода добавок с методом удвоения навесок (двухфакторный эксперимент) и ограниченный межлабораторный эксперимент. Типичные результаты оценивания показателя правильности МИ в области

Массовая доля СаО по массометрической методике (оксалатный метод)
на пробах без добавок и на пробах с добавками (индексы 1 и 2);

$$n_1 = n_2 = 5, k_{1-2} = 8, F_{k_1 k_2}^{0,95} = 5,05$$

Проба	$S_1^2 \cdot 10^5$	$S_2^2 \cdot 10^5$	$F > 1$	$S_{1-2}^2 \cdot 10^5$	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\Delta \pm \varepsilon_{0,95}$
Концентрат 2	65,5	50,6	1,29	23,22	0,92	1,09	-0,170 ± 0,039
Сливы 1	27,5	39,0	1,42	13,30	1,10	1,02	0,080 ± 0,030
Руда 1	53,0	53,4	1,01	21,28	1,09	1,05	0,040 ± 0,038
Руда 2	59,5	39,0	1,53	19,70	0,87	0,85	0,020 ± 0,036
Хвосты 2	107,0	29,5	3,63	27,30	0,95	0,96	-0,010 ± 0,042
Хвосты 1	20,0	15,0	1,33	7,00	0,34	0,32	0,020 ± 0,022

Массовая доля СаО, полученная независимо по массометрической
оксалатной методике в двух лабораториях (индексы 1 и 2), $F_{k_1 k_2}^{0,95} = 2,17$

Проба	n_1	$s_1^2 \cdot 10^5$	n_2	$S_2^2 \cdot 10^5$	$F > 1$	$S_{1-2}^2 \cdot 10^5$	k_{1-2}	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\Delta \pm \varepsilon_{0,95}$
Концентраты 1	64	13,837	8	2,50	3,06	5,530	7,44	70	3,81	3,79
Концентраты 2	60	2,700	8	70,89	26,25	8,905	9,44	66	0,90	0,03 ± 0,02
Руда 1	60	4,740	8	46,60	9,84	5,876	7,65	66	1,08	-0,02 ± 0,02
Руда 2	63	16,970	8	74,28	4,38	9,560	9,78	69	0,91	-0,03 ± 0,02
Хвосты 2	64	5,120	7	29,04	5,67	4,130	6,50	69	0,92	-0,02 ± 0,01
Хвосты 1	66	3,240	6	44,46	13,72	7,460	8,64	70	0,34	0,01 ± 0,02

Таблица 5.

Сопоставление результатов измерения массовой доли Al_2O_3 по массометрической оксидинолиновой методике на пробах без добавок и пробах с добавками (индексы 1 и 2 соответственно), $n_1 = n_2 = 5$

Проба	$\xi^2_1 \cdot 10^5$	$S^2_2 \cdot 10^5$	$F > 1$	$S^2_{1-2} \cdot 10^5$	$S_{1-2} \cdot 10^3$	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\Delta \pm \varepsilon_{0,95}$
Концентрат 1	3,4	11,30	3,32	2,940	5,42	0,208	0,198	$0,010 \pm 0,012$
Концентрат 2	1,5	0,60	2,50	0,420	2,05	0,098	0,096	$0,002 \pm 0,005$
Руда 21/5	0,6	3,36	5,60	0,792	2,81	0,174	0,172	$0,002 \pm 0,006$
Руда Ф506-1	1,0	7,38	7,38	1,676	4,09	0,170	0,162	$0,008 \pm 0,009$
Руда Ф506-3	1,0	4,60	4,60	1,120	3,35	0,090	0,096	$-0,006 \pm 0,008$
Хвосты	0,6	7,40	12,33	1,600	4,00	0,136	0,138	$-0,002 \pm 0,009$

Таблица 6.

Сопоставление результатов измерения массовой доли Fe_2O_3 по объемной (комплексометрической) методике и массометрической (оксидинолиновой) методике (индексы 1 и 2 соответственно), $n_2 = 6$

Проба	n_1	$S^2_1 \cdot 10^5$	$S^2_2 \cdot 10^5$	$F > 1$	$F_{1, n_2}^{0,95}$	$S^2_{1-2} \cdot 10^5$	$S_{1-2} \cdot 10^3$	k_{1-2}	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\Delta \pm \varepsilon_{0,95}$
Концентрат 4	54	1,00	0,23	4,34	4,44	0,934	3,056	58	1,78	1,785	$-0,005 \pm 0,006$
Сливы 7	57	0,54	0,15	3,60	4,4	0,508	2,254	61	0,57	0,567	$0,003 \pm 0,004$
Руда Ф506	60	0,11	0,10	1,40	4,40	0,109	1,044	64	0,741	0,747	$-0,006 \pm 0,002$
Хвосты 7	55	1,00	0,13	7,69	4,44	0,926	3,043	59	0,32	0,316	$0,005 \pm 0,006$

Сопоставление результатов измерения массовой доли Al_2O_3 по объемной (комплексометрической) методике и массометрической (окисинолиновой) методике (индексы 1 и 2 соответственно), $n_2=6$

Проба	n_1	$S_1^2 \cdot 10^5$	$S_2^2 \cdot 10^5$	$F > 1$	$F_{k_1, k_2}^{0,95}$	$S_{1-2}^2 \cdot 10^5$	$S_{1-2}^2 \cdot 10^3$	k_{1-2}	x_1	x_2	$\bar{\Delta}_{1-2} \pm \epsilon_{0,95}$
Концентрат 4	54	0,30	0,16	1,875	4,44	0,288	1,697	58	0,211	0,209	$0,002 \pm 0,003$
Сливы 7	57	0,18	0,17	1,059	4,40	0,179	1,338	61	0,193	0,198	$-0,005 \pm 0,002$
Руда Ф506	60	0,06	0,05	1,200	4,40	0,059	0,768	64	0,094	0,100	$-0,006 \pm 0,002$
Хвосты 7	55	0,06	0,03	2,000	4,44	0,057	0,754	59	0,141	0,137	$0,004 \pm 0,002$

малых значений массовой доли компонентов представлены в табл. 3—7, где они частью оказались неравноточными в терминах F и t -оценок [7]. Любопытно, что там, где положения центров рассеяния статистически различимы (табл. 3—7), эти различия, как и общая неравноточность измерений, не превышают нормы случайной (разрешительная табл. 2), систематической и суммарной погрешности измерений [6]. Когда же наиболее тривиальные (наименее трудоемкие) частные методы и комбинации методов оценивания показателя правильности МИ не позволяют сделать корректные выводы о статистической гипотезе (что и происходит, как правило, на объектах со сложной матрицей компонентов), необходимо поставить полный факторный эксперимент [8].

Факторное, по матрице Плеккета-Бармана, планирование измерительного эксперимента на искусственных смесях компонентов позволило оценить коэффициенты селективности методик измерения:

$$t_{(ij)} = \frac{t(W_j)}{t(\alpha, k)} = \frac{|W_j|}{st(\alpha, k)} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}},$$

где $t_{(ij)}$ — коэффициент селективности МИ массовой доли i -го компонента по j -му фактору; $t(W_j)$, $t(\alpha, k)$ — эмпирическое и табличное значения критерия Стьюдента; W_j — факторная разность для j -го фактора; S — среднее квадратическое отклонение,

торной разности; n_1, n_2 — число результатов наблюдений, полученных на нижнем и верхнем уровнях фактора, соответственно относительно взаимного влияния Al, Fe, Ti и влияния P, Ca, Mg, значения которых не превышают 1 [4].

На базе рассмотренного комплекса МИ и квантометра 72 000 S (ARL) оказалось возможным разработать метрологическое обеспечение экспрессного многокомпонентного РФ-метода контроля апатитонепелиновых руд и флотоконцентратов. При фиксированных условиях возбуждения основное уравнение метода представляется в рабочем виде:

$$k_i = I_i / [x_i F_i(\bar{x})]$$

для применения стандартных (аттестованных) МИ состава, где k_i — градуировочный коэффициент; I_i — сигнал измерительной информации; x_i — массовая доля компонента i ; F_i — оператор функции влияния матрицы компонентов; $\bar{x}$ — векторная матрица массовых долей (МД) компонентов (элементов), составляющих рабочее вещество.

Для тех же компонентов компаративным методом были аттестованы методики контроля воздуха рабочих зон горно-химических производств и воздуха атмосферы.

Приводим в качестве примера операционный алгоритм одной из методик измерения массовой доли Al_2O_3 (массометрический метод).

Навеску пробы, рассчитанную по формуле (1) (размер частиц — по ГОСТ 21560 0-82 — не более 0,25 мм), взятую с погрешностью не более 0,0002 г, количественно переносят в стакан с водой (2—5 см³) вместимостью 400 см³.

В эмпирических формулах

$$m = 5 \cdot x^{-1} \pm 0,02; \quad 0,5 \leq x \leq 15; \quad (1)$$

$$m = 10,00 \pm 0,02; \quad 0,1 \leq x \leq 0,5;$$

$$V(HNO_3) = 6m + 0,5 \quad (2); \quad V(HCl) = 8m + 0,5; \quad (3)$$

$$V(ж) = 0,8m + 0,5 \quad (4); \quad V(y) = 0,46m(x + 7); \quad (5)$$

$$V(Ox) = 11,8m + 0,06V \quad (6)$$

m — навеска пробы, г; x — ориентировочное значение массовой доли Al_2O_3 , %; $V(HNO_3)$, $V(HCl)$ — объемы азотной и соляной кислот плотностью 1,4 и 1,19 г/см³ соответственно, см³, необходимые для вскрытия навески; $V(ж)$ — объем водного раствора желатина с массовой долей 1%, см³; $V(y)$ — объем водного раствора уротропина с массовой долей 40%, см³; $V(Ox)$ — объем этанольного раствора 8-оксихинолина с массовой долей 2,5%, см³; V — объем раствора, из которого производят предварительное осаждение оксихинолином, см³.

К содержимому стакана приливают рассчитанные по формулам (2) и (3) количества азотной и соляной кислот, перемешивают, нагревают до кипения на песчаной бане и медленно кипя-

тят под часовым стеклом 45 мин, перемешивая стеклянной палочкой и поддерживая объем жидкости в стакане приблизительно постоянным посредством горячей воды. Снимают стакан с песчаной бани, обмывают стекло и стенки стакана горячей водой. К горячему (60—70°C) раствору приливают рассчитанный по формуле (4) объем свежеприготовленного водного раствора желатина с массовой долей 1%, энергично перемешивают раствор в течение 1 мин; помещают стакан с раствором на водяную баню и нагревают еще 10 мин. Охлаждают раствор до 40—50°C и фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячей (но не выше 70°C) водой, давая полностью стечь каждой порции. Объем фильтрата не должен превышать 200 см³. Осадок отбрасывают.

Фильтрат нагревают до слабого кипения, нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до появления небольшой мути, приливают рассчитанное по формуле (5) количество водного раствора гексаметилентетрамина (уротропина) с массовой долей 40% и выдерживают 10 мин при 80°C. Осадок фильтруют через нейлотный фильтр (красная или белая лента), промывают горячим раствором нитрата аммония с массовой долей 2% до отрицательной реакции на хлорид-ион; фильтрат с промывными водами отбрасывают, а осадок на фильтре растворяют минимальным количеством слегка подогретой азотной кислоты (1:1). В фильтрате, объемом не более 100 см³, растворяют 4,5 г оксалата аммония и раствор нейтрализуют аммиаком по бромтимоловому синему или лакмусу, прибавляя 3—5 капель концентрированной уксусной кислоты, контролируя pH в оптимальном диапазоне 3,5—4,0 по аливаринному красному (или pH-метром); нагревают раствор до 60°C и, перемешивая, медленно, по каплям, приливают рассчитанное по формуле (6) количество этанольного раствора 8-оксихинолина с массовой долей 2,5%. Нагревают раствор до кипения и кипятят 10 мин. Охлаждают. Фильтруют под вакуумом через стеклянный фильтр G4; осадок на фильтре промывают 2—3 раза горячей водой, объединяя фильтрат и промывные воды. Осадок отбрасывают.

К фильтрату, который концентрируют до объема 100—150 см³ нагреванием на водяной бане, прибавляют минимальное (но не менее 0,5 г) количество ацетата аммония — до pH=4,2 (оптимальный диапазон 4,2—5,2 ед. pH), перемешивая до полного растворения соли и контролируя pH по бромфеноловому синему (или pH-метром). К раствору приливают 60 см³ ацетона и 20—25 см³ этанольного раствора 8-оксихинолина с массовой долей 2,5%*; перемешивают, нагревают на водяной бане при 70—75°C, выпаривая ацетон до первоначального объема раствора в течение 2—3 ч. Далее раствор с осадком охлаждают и фильтруют через стеклянный фильтр G4. Осадок на фильтре промывают 2 раза уксусно-

* Оптимальный объем этого раствора составляет 0,7 см³ на 1 мг Al плюс избыток по 10 см³ на каждые 100 см³ испытуемого раствора.

кислым раствором оксихинолина с массовой долей 0,02 %, 2 раза холодной водой и высушивают до постоянной массы m_1 при 140—150 °С. Массовую долю Al_2O_3 , %, рассчитывают по формуле

$$x = 0,11097 \cdot m_1 \cdot m_1^{-1} \cdot 100, \quad (7)$$

где m_1 — масса массометрической формы; 0,11097 — фактор пересчета на Al_2O_3 .

Таким образом, на базе стандартных или аттестованных массометрических МИ с органическим реагентом-осадителем возможно построить внутренне согласованный комплекс МИ химического состава, применимый при метрологической аттестации СОС МИ (оперативных, экспрессных, сравнительных) и построении метрологических цепочек методов измерения. Органический аналитический реагент целесообразно рассматривать как специфическое средство измерения, распространяя на него оценки МХ тех методов, которые включают и определяют его применение.

Список литературы: 1. Арнс В. Ж. Геотехнологические методы добычи минерального сырья//Проблемы геотехнологии. М., 1982. С. 23—41. 2. Хольцбехер З., Дивини Л., Крал М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1979. 752 с. 3. Виноградов А. Б., Елинсон С. В. Оксихинолин. М., 1979. 328 с. 4. Чарыков А. К. Селективность методик химического анализа и способы ее численной оценки//Журн. аналит. химии. 1984. 39, № 9. С. 1708—1714. 5. ГОСТ 16263—70. Метрология. Термины и определения. 6. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М., 1979. 400 с. 7. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., 1969. 248 с. 8. Володарский Е. Т., Малиновский Б. Н., Туз Ю. М. Планирование и организация измерительного эксперимента. К., 1987. 280 с.

Поступила в редколлегию 31.01.91

УДК 541.122

З. А. ЛУГОВАЯ, канд. хим. наук, В. П. ЧУЕВ, канд. хим. наук,
Н. А. МАТВЕЕВСКАЯ, Л. И. ШЕВЧЕНКО, канд. хим. наук, Л. И. ЕВКОВА

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КЛИНИЧЕСКОГО ДЕКСТРАНА

При разработке новых лечебно-профилактических препаратов все большее применение находят водорастворимые полимеры-носители, такие, как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, декстран и др. Среди них декстран один из лучших, так как он хорошо растворим в воде, не токсичен, не пирогенен, способен к биодеструкции, при которой выделяется глюкоза, коллоидно-осмотическое давление его растворов близко к давлению плазмы крови [1]. Водные растворы этого полимера с определенной молярной массой (M) и низкой степенью разветвленности являются эффективными кровезаменителями [2].

Нативный декстран — продукт микробиологического синтеза, является сильно разветвленным полимером, его M достигает 10^7 г/моль. Основная молекулярная цепь декстрана состоит из

глюкопиранозных звеньев, соединенных α -1,6 глюкозидными связями, а боковые ответвления — из глюкопиранозных звеньев, соединенных с основной цепью α -1,3, α -1,4 связями [3]. В медицинской практике используют узкие фракции декстрана, так называемый «клинический» декстран (M $2,5 \cdot 10^4$ — 10^5 г/моль), который получают либо методом направленного синтеза, либо частичным гидролизом нативного декстрана.

Нативный декстран деструктируют кислотным гидролизом, ферментативной деполимеризацией, алкоголизом, термически, обработкой пероксидом водорода, γ -облучением, УФ и рентгеновским облучением, действием ультразвука.

В промышленных условиях для уменьшения M нативного декстрана применяют кислотный гидролиз [4]. При кислотном гидролизе и последующем фракционировании уменьшается M , полидисперсность, степень разветвленности макромолекул декстрана, что обусловлено относительной устойчивостью α -1,6 глюкозидной связи к кислотному гидролизу.

Комплексы декстрана $M = (3 \div 10) \cdot 10^3$ г/моль с железом являются основой антианемических препаратов, используемых в животноводстве почти во всех развитых странах мира. В НИИ химии Харьковского государственного университета ведутся разработки новых ветеринарных препаратов с заданным составом и свойствами. На данном этапе решаются вопросы получения продуктов взаимодействия декстрана с микроэлементами и витаминами методом механохимической активации. В предварительных исследованиях отработаны оптимальные режимы активации смесей декстрана с основными ингридиентами будущих препаратов. В данной работе представлены результаты механохимической активации самого декстрана в этих режимах.

Для исследований использовали два образца отечественного клинического декстрана, различающиеся молярной массой и степенью полидисперсности: полиглюкин — $M = (40 \div 50) \cdot 10^3$ г/моль, реополиглюкин $M = (37 \div 40) \cdot 10^3$ г/моль. Механохимическую активацию образцов декстрана проводили в активаторе барабанного типа АГО-2, диаметр шаров 10 мм, нагрузка 20 г, время активации изменяли от 10 до 40 мин.

M образцов декстрана до и после обработки определяли вискозиметрически на вискозиметре Уббелюде. Средневязкостную M рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [5]. Получены зависимости средневязкостной M и степени деструкции образцов декстрана от времени механохимической активации (рис. 1, 2).

При механической обработке вследствие неравномерного распределения внутренних напряжений либо локализации энергии удара на отдельных участках цепи разрываются химические связи с образованием макрорадикалов. Это приводит к разрыву цепного процесса, сопровождающегося уменьшением M полимера. Скорость механохимической деструкции высокомолекулярных соединений прямо пропорциональна значениям их средних M [6].

Как видно из рис. 1 и 2, при механохимической активации происходит уменьшение $\bar{M}$ обоих образцов, причем скорость деструкции реополиглюкина выше, чем полиглюкина. При обработке декстрана в течение 20 мин степень деструкции реополиглюкина достигает 50 %, в то время как у полиглюкина меньше 30 %. Согласно

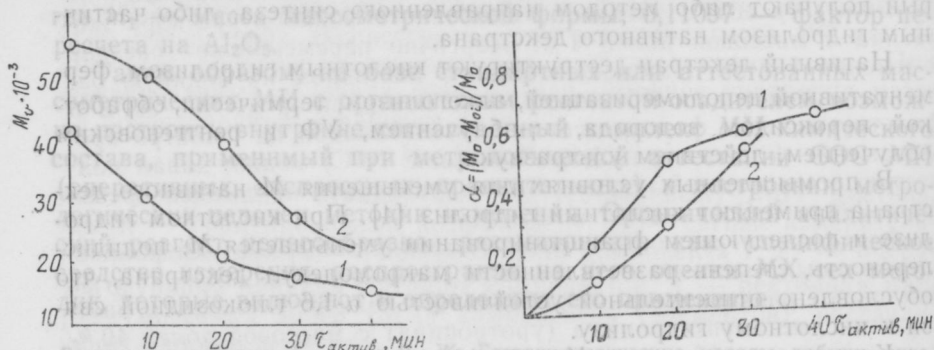


Рис. 1. Зависимость $\bar{M}$ декстрана от времени активации: 1 — реополиглюкина, 2 — полиглюкина

Рис. 2. Зависимость степени деструкции декстрана от времени активации: 1 — реополиглюкина, 2 — полиглюкина

ИК-спектрам, снятым до и после обработки, макромолекулярная структура не изменяется. Различие в степени деструкции, по-видимому, связано с меньшей полидисперсностью реополиглюкина по сравнению с полиглюкином [3].

Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований полиглюкина, более устойчивого к деструктивным изменениям при твердофазной активации.

Список литературы: 1. Васильев А. Е. Лекарственные полимеры//Итоги науки и техники. Химия и технология ВМС. 1982. № 16. С. 9—93. 2. Козинер В. Б. Полисахарид декстран, его биологическое действие и практическое применение//Успехи биол. химии. 1966, 62, вып. 2 (5), С. 197—215. Полушина Т. В. Синтетический кровезаменитель — полиглюкин. Разработка метода получения и изучение его химических, физико-химических и биологических свойств: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1968. 35 с. 4. Вирник А. Д., Хомяков К. П., Скокова И. Ф. Декстран и его производные//Успехи химии. 1975. 62, вып. 7. С. 1280—1307. 5. Черняк В. Я., Полушина Т. В. К определению молекулярного веса полиглюкина//Медицин. пром-сть СССР. 1961. № 8. С. 39—43. 6. Барамбойм Н. К. Механохимия полимеров. М., 1971. 232 с.

Поступила в редколлегию 20.06.90.

Н. П. ДЗЮБА, канд. хим. наук

СВЯЗЬ МЕЖДУ N—H КИСЛОТНОСТЬЮ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДА И ОСНОВНОСТЬЮ АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ

Наиболее простым способом оценки констант диссоциации незаряженных кислот одной природной группы в различных растворителях является использование корреляционных зависимостей между показателями констант диссоциации этих кислот в неводных растворителях и в воде согласно уравнению Н. А. Измайлова [1]:

$$pK_A^M = A^M + B^M pK_{A_2}^O,$$

где A^M и B^M зависят от растворителя и природы кислоты. Справедливость этого уравнения применительно к карбоновым кислотам и фенолам в различных растворителях была подтверждена в предыдущих работах [2—8].

Представляло интерес применить уравнение Измайлова к другим классам кислот, в частности к N—H кислотам. Такая возможность представилась в связи с появлением в 1984—1987 гг. работ М. Людвига, О. Питела, М. Вечера, измеривших константы диссоциации в различных растворителях ряда замещенных бензолсульфонамида с общей формулой $XC_6H_4SO_2NH_2$ ($X=CH_3, Cl, NO_2, OCH_3, Br, F, CN$) [9]. По этим данным были рассчитаны методом наименьших квадратов параметры A^M и B^M для 13 мета- и пара-замещенных бензолсульфонамида в апротонных диполярных растворителях: диметилформамиде, диметил-сульфоксиде, ацетонитриле, ацетоне и пиридине. В таблице приведены результаты расчетов, а также значения A^M и B^M для замещенных фенола, бензойной и уксусной кислот в тех же растворителях. Во всех случаях коэффициенты корреляции достаточно высоки.

Значения A^M зависят от природы как кислоты, так и растворителя и изменяются в широких пределах (-7 — $+3$), тогда как значения B^M варьируют в пределах 1,6—2,5 для всех приведенных кислот и растворителей.

Полученные значения A^M и B^M могут быть непосредственно использованы для практических расчетов показателей констант диссоциации pK_A^M исходя из значений pK_A кислот в воде.

Ранее [6—8] было показано, что для OH-кислот (замещенные фенола, бензойной и уксусной кислот) постоянная A^M хорошо коррелирует с параметрами основности растворителей, тогда как B^M отражает изменение сольватации при переходе от воды к неводным растворителям. В качестве характеристик основности были выбраны: $PA(B)$ — сродство к протону в газовой фазе [10], первичный эффект среды $lg\gamma_{OH^+}$ [11], параметр B Коппеля-Паю [12], донорные числа Гутмана [13] и предложенный в 1988 г. Уго П.,

Даниелем С., Макзохиным А. и Бонтемпелли Г. параметр, условно названный нами $\Delta G_{\text{yго}}$ представляющий собой энергию переноса протона из воды в неводный растворитель, определяемый методом циклической вольтамперометрии по потенциалам полуволн при электровосстановлении водорода из растворов хлорной кислоты в данном растворителе [14]. Термодинамически наиболее строгой является шкала основности в газовой фазе (шкала $PA(B)$). Поэтому было произведено сопоставление с этой шкалой других шкал. В результате оказалось, что из различных характеристик жидкофазной основности с $PA(B)$ лучше всего коррелируют $\lg \gamma_{\text{он}+}$ и $\Delta G_{\text{yго}}$, связанные непосредственно с термодинамическими характеристиками протона. Коэффициенты корреляции равны соответственно 0,974 и 0,992. Меньшие значения коэффициентов корреляции получены для зависимостей $B-PA(B)$ и $DN-PA(B)$ (0,933 и 0,941 соответственно).

Сопоставление постоянных A^M уравнения Измайлова для замещенных бензолсульфонамида с характеристиками газовой и жидкофазной основности свидетельствует также о наиболее высоких коэффициентах корреляции для шкал $PA(B)$, $\Delta G_{\text{yго}}$ и $\lg \gamma_{\text{он}+}$: 0,990, 0,995 и 0,988 соответственно. Для зависимостей A^M-DN и A^M-B коэффициенты корреляции равны соответственно 0,983 и 0,943.

Наклоны линейных зависимостей $A^M-PA(B)$ для замещенных бензойной и уксусной кислот, фенола и бензолсульфонамида оказались близкими по величине, среднее значение равно $-0,35 \pm 0,03$. Это подтверждает сделанный вывод о зависимости величины A^M прежде всего от основности растворителя. Зависимости $A^M-PA(B)$ для замещенных бензолсульфонамида практически совпадают с полученными ранее для замещенных фенола, в отличие от замещенных бензойной и уксусной кислот.

В отличие от постоянных A^M значения постоянных B^M уравнения Измайлова, характеризующие протяженность шкалы pK_A^M по сравнению с водой, в исследованных апротонных дипольных растворителях оказались близкими по величине. Среднее значение B^M для четырех исследуемых групп кислот в пределах доверительных интервалов можно считать совпадающими с B^M для фенола, равным $2,02 \pm 0,18$.

Этот несколько неожиданный результат показывает, что между значением параметра B^M и основностью растворителя нет прямой связи, так как основность исследованных растворителей изменяется в широких пределах: от «кислого» растворителя нитрометана до «основного» растворителя пиридина. Для указанных растворителей различны такие характеристики электрофильности (кислотности), как акцепторное число Гутмана [13] и параметр электрофильности E Пальма [12].

Близость значений B^M исследованных кислот, включая и $N-H$ кислоты, в апротонных дипольных растворителях свидетельствует о сходном механизме сольватации в рассмотренных системах. Это, по-видимому, преимущественная сольватация молекул при слабой

Параметры уравнения $rK_A = A_M + B_M rK_A^{H_2O}$ для замещенных бензойной и уксусной кислот, фенола и бензолсульфонида в апротонных диполярных растворителях

Растворитель (M)	Замещенные бензойной кислоты				Замещенные уксусной кислоты				Замещенные фенола				Замещенные бензолсульфонида			
	A _M		B _M		A _M		B _M		A _M		B _M		A _M		B _M	
	r	n	r	n	r	n	r	n	r	n	r	n	r	n	r	n
Диметилформамид	2,28	2,36	0,989	19	4,80	1,82	0,998	5	-2,08	2,01	0,992	8	-3,44	2,17	0,992	12
Диметилсульфоксид	0,25	2,54	0,993	9	3,34	1,94	0,999	3	-2,58	1,92	0,994	13	-3,21	1,95	0,981	11
Ацетонитрил	11,63	2,12	0,992	20	13,30	1,89	0,996	7	6,47	2,05	0,998	15	3,61	2,22	0,985	13
Ацетон	8,90	2,16	0,985	14	8,25	0,95	0,943	4	2,11	1,60	0,999	4	2,90	2,29	0,980	13
Пирридин	0,34	2,24	0,980	11	0,57	2,24	0,982	6	-7,62	2,42	0,995	7	-6,74	2,17	0,981	13

сольватации их анионов. Следует отметить, что в гидроксилсодержащих растворителях значения B^M ОН-кислот изменяются в значительных пределах (1—3), что связано с сольватацией как молекул, так и анионов кислот в этих растворителях [7].

Список литературы: 1. Измайлов Н. А., Забара И. Ф. Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот. Сообщ. IV. Константы диссоциации кислот в ацетоне и его смесях с водой//Сб. работ по физической химии. М.; Л., 1947. С. 310—328. 2. Быкова Л. Н., Петров С. И. Дифференцирующее действие амфипротных растворителей относительно производных фенола и бензойной кислоты//Успехи химии. 1970. 39, № 9. С. 1631—1660. 3. Козаченко А. Г., Матросов Е. И., Кабачник М. И. Кислотно-основное взаимодействие в нитрометане//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 7. С. 1470—1480. № 11. С. 2440—2445. 4. Дзюба Н. П. Количественная оценка условий титрования кислот и оснований в неводных растворителях//Вестн. Харьк. ун-та. 1979. № 192. Вып. 10. С. 56—60. 5. Дзюба Н. П. Метод титрования в неводных растворителях в анализе лекарственных средств//Хим. фарм. пром-сть. 1981. № 1, с. 44. 6. Дзюба Н. П. Донорно-акцепторные характеристики растворителей и их применение для оценки констант кислотно-основного титрования//VI Менделеев. дискуссии. Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне//Тез. докл. Х., 1983. С. 214. 7. Дзюба Н. П. Количественная оценка констант диссоциации ОН-кислот в неводных растворителях//Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах: Тез. докл. Х., 1987. С. 100. 8. Дзюба Н. П. Связь между $N-H$ кислотностью замещенных бензосульфонидами и основностью апротонных донорных растворителей в жидкой и газовой фазах//Химия и применение неводных растворов: Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Х., 1989. Т. 2. С. 19. 9. Ludwig M., Pytela O., Vecera M. Solvent effect in dissociation of substituted benzenesulphoxide in dimetil — formamide, dimetilsulphoxide, acetone, acetonitrile, pyridine... Collect. of Czechoslovak. Chem. Commun. 1984, 49. N 11. P. 2593—2601; 1986. 51. N 9. P. 1948—1957. 10. Конпель И. А., Мельдер У. Х., Пиквер Р. И. О взаимосвязи потенциалов ионизации и средств к протону в газовой фазе//Реакц. способности орган. соедин. 1980. 17. Вып. 4. С. 460—497. 11. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. Х., 1981. 103 с. 12. Пальм В. А. Основы количественной теории органических соединений. М., 1977. 359 с. 13. Gutmann V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents//Electrochim. Acta. 1976, 21. P. 661—670. 14. Ugo P., Daniele S., Mazzocchin G. A., Bontempelli G. Acid-base equilibria in organic solvents. P. 3. An absolute pH scale from proton basicity evaluated by cyclic voltammetry//Analytica Chimica Acta. 1988. 208. P. 207—217.

Поступила в редколлегию 10.08.90

УДК 541.135.2 : 536.4

Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук,
С. М. КИЙКО, канд. хим. наук

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ АМИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ВОДОЙ

Широкое использование жидких материалов в технологиях различных производств требует знания возможно полного набора их свойств в широком интервале температур, а для многокомпонентных материалов — и составов. Наиболее изучены в этом плане кислородсодержащие жидкие среды (вода, спирты, кетоны, эфи-

ры и их смеси). Значительно менее систематично изучены свойства аминов и их смесей с водой. Между тем эти жидкофазные материалы находят широкое применение. Например, амины и четвертичные аммониевые основания используют для извлечения (из водных растворов) и очистки солей тяжелых металлов и кислот, соединений редких и радиоактивных элементов [1]. Этилендиамин и его продукты низкомолекулярной поликонденсации (олигомеры) используются в целлюлозно-бумажной промышленности как растворители значительной основности для активации целлюлозы и других полимеров, как отвердители эпоксидных смол, а их водные растворы — как хорошие поглотители кислотных компонентов из отходящих газов доменных и коксовых печей [2, 3]. Диэтиламин используется при получении ускорителей вулканизации каучука, при производстве кориамина, новокаина [4]. Число примеров можно умножить. Но необходимость систематического исследования свойств жидкофазных материалов основного характера очевидна.

Свойства диэтиламина и его смесей с водой. В газовой фазе определены сродство к протону и основность диэтиламина (ДЭА), равные 962,74 и 928,01 кДж/моль [5]. Энтропия реакции присоединения протона в газовой фазе равна 116,55 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Известно, что последовательный переход от аммиака к первичному, вторичному и третичному амину (с одинаковыми радикалами) приводит к увеличению сродства к протону и уменьшению энтропии (см. табл. 1).

Физико-химические свойства диэтиламина

Молекулярная масса $M = 73,141$ моль

Температура плавления $T_{пл} = 223,15$ К

Температура кипения $T_{кип} = 328,15$ К

Плотность $d_4^{20} \cdot 10^{-3} = 0,7056$ кг/м³

Показатель преломления света $n_D^{20} = 1,38637$

Теплота испарения $Q = 27,86$ кДж/моль

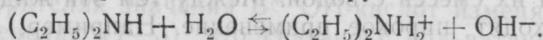
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s^{20} = 3,894$

Таблица 1

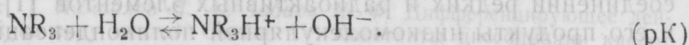
Термодинамические параметры процесса присоединения протона к этилпроизводным аммиака при 298,15°К

$-\Delta U^\circ$ кДж/моль	NH_3	$C_2H_5NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_3N$
ΔH°	886,09	925,08	962,74	986,59
ΔG°	828,43	889,10	928,01	953,95
$T\Delta S^\circ$	57,66	35,98	34,73	32,64

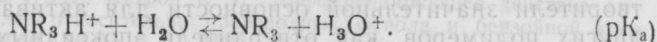
В водных растворах ДЭА диссоциирует на ионы по схеме



Данные о константах диссоциации аммиака и аминов в воде по схеме



и



где R — атом водорода или радикал, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы диссоциации аммиака и некоторых его этилпроизводных в воде при 298,15 К

Амин	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N	C ₂ H ₅ NH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ NH	(C ₂ H ₅) ₃ N
pK	4,65	3,28	3,13	4,10	3,27	2,07	3,07
pK _a	9,25	10,62	10,77	9,80	10,63	10,93	10,83

Таблица 3

Физико-химические свойства этилендиамина и его олигомеров

Свойство	ЭДА	ДЭТА	ТЭТА	ТЭПА
Молекулярная масса, кг/кмоль	60,08	103,13	146,18	189,22
Температура плавления, К	284,1	269,2	—	—
Температура кипения, К	389,3	480,2	551,0	610,0
Плотность $d_4^{20} \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	0,8994	0,9586	0,9839	0,9994
Диэлектрическая проницаемость ϵ_s при 293,15 К	13,30	12,67	10,75	9,44
Коэффициент преломления света n_D при 293,15 К	1,45677	1,48443	—	—
Давление насыщенного пара при 293,15 К, Па	1333,2	21,3	13,3	Менее 13,3

Из табл. 2 видно, что аммиак и амины являются основаниями средней силы. Сила основания при последовательном замещении водорода радикалом меняется немонотонно. При одном и том же радикале константа диссоциации дизамещенных аминов наибольшая, а константа кислотной диссоциации — наименьшая. Основность аммиака, однозамещенного и дизамещенного аминов в газовой фазе и в растворе изменяются симбатно, а тризамещенного амина — в противоположном направлении. Эта аномалия объясня-

ется [5] тем, что стабилизирующий эффект метильного замещения ионов в газовой фазе перекрывается эффектом сольватации того же иона в водном растворе, в то время как энергия Гиббса сольватации молекулы аминов мало зависит от метильного замещения. Стабилизирующий эффект обусловлен возрастающей поляризуемостью иона по мере возрастания числа алкильных групп. В то же время при попадании в раствор ионы с большим числом алкильных групп должны меньше стабилизироваться сольватацией, чем незамещенные ионы, вследствие стерических препятствий, создаваемых алкильными группами, уменьшения плотности положительного заряда на замещенных ионах и, как следствие, уменьшения прочности связывания воды в гидратной оболочке [6].

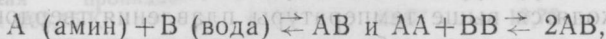
Жидкая система вода — ДЭА имеет нижнюю критическую температуру расслоения (416 К), выше которой сосуществуют две жидкие фазы: раствор ДЭА в воде и воды в ДЭА. Кривая плавления для этой системы обнаруживает два размытых максимума: один в области молярного содержания 10—16 % ДЭА, второй — 73—75 % амина. Первый максимум является сложным и находится в области составов, при которых в жидкой фазе расположена область расслоения. Предполагается, что в области размытого максимума существуют два гидрата ДЭА полуклатратной природы, т. е. такие клатраты, в которых амин, занимая полость в водородной решетке воды, в то же время образует водородные связи с молекулами «хозяина».

Состав и строение одного из полуклатратов ДЭА (в твердом состоянии) установлен [7]: молекулы воды образуют восемнадцатигранник из молекул воды, в полости которого помещается молекула ДЭА, которая через две водородные связи связана с молекулами воды каркаса. Элементарная ячейка содержит 12 таких полиэдров вокруг молекул ДЭА и содержит 12 молекул ДЭА и 104 молекулы воды (1:8,67). По Яковлеву [7], в твердом состоянии и в разбавленных растворах возможно существование не разобщенных гексагональной льдоподобной и додекаэдрической клатратных структур. В водных растворах такие клатратообразования находятся выше температуры плавления твердого гидрата-клатрата и проявляют себя как в упрочнении сетки водородных связей воды, так и в ряде термодинамических свойств, как, например, взаимной растворимости компонентов и появления областей расслоения с нижней критической температурой. Явление расслаивания является фазовым переходом жидкость-жидкость, при котором изменяется ближний порядок в отличие от плавления — фазового перехода твердое-жидкость, при котором изменяется дальний порядок. При расслоении происходит разрушение кластеров. Введение инертных добавок (аргона, ксенона) в водные растворы аминов приводит, как правило, к понижению температуры расслаивания [8] и устойчивости клатрата. Действие электролитов на устойчивость клатратов мало изучено.

Энтальпии смещения ДЭА [9, 10] с алканами (пентаном, гексаном и гептаном), бензолом и диметилформамидом малы по величине и положительны. Они, по-видимому, определяются теплотами взаимного разведения компонентов. Энтальпии смещения ДЭА с триэтиламином также невелики и меняют знак в зависимости от температуры: положительны при 333,15 К и отрицательны при 283,15 К, что, очевидно, объясняется близостью сил межмолекулярного взаимодействия между гомологами аминов.

Энтальпии смещения ДЭА с водой и этанолом отрицательны и относительно велики. Кривая энтальпии смещения вода — ДЭА сильно асимметрична, минимум смещен в сторону большого содержания воды, а в области смесей, богатых ДЭА, практически совпадает с кривой энтальпии смещения этанол — ДЭА. Совпадения энтальпий смещения для обеих систем в области составов, богатых амином, можно объяснить образованием водородных связей вода — ДЭА и этанол — ДЭА, энергии которых должны быть близки, так как реализуется одна и та же группировка $>N-H...O<$. Различия в энтальпиях смещения в областях с малым содержанием ДЭА объясняются двумя факторами. Во-первых, вода образует пространственную трехмерную сетку водородных связей, в то время как этанол способен давать цепочечные или кольцевые ассоциаты через водородную связь. Во-вторых, только вода образует клатраты с ДЭА, выступая в роли «хозяина». Молекула ДЭА, находясь внутри полости полиэдра «хозяина» — воды, одновременно образует с двумя молекулами воды, находящимися в вершинах полиэдра, две водородные связи: одну через атом азота $\equiv N... \equiv N-H-O-H$, а вторую через водород у атома азота $>N-H...O<$. Это обстоятельство, очевидно, и приводит к увеличению экзотермичности процесса смещения в области высокого содержания воды по сравнению с энтальпией смещения ДЭА со спиртом при тех же составах.

Водные растворы алифатических аминов (ДЭА, триэтиламина, метилдиэтиламина, *n*-амиламина) изучены [11] методом ультразвуковой релаксации. Наблюдающееся «избыточное» поглощение ультразвука объяснено смещением влево равновесий:



где AA, BB и AB — водородные комплексы. Для первичных, вторичных и третичных аминов наблюдаются аналогичные зависимости. Но так как третичные амины не образуют между собой водородной связи, то, очевидно, в водных растворах аминов имеет место только первая реакция.

В [12] авторами была изучена плотность системы вода-ДЭА во всем интервале составов при 278,15—323,15 К с шагом 5 К. Изотермы плотности представляют собою плавные кривые, выпуклые к оси составов. Из данных о плотности рассчитаны псевдомольные объемы

$$Q = (N_1 M_1 + N_2 M_2) / d$$

и отклонения плотности и псевдомольного объема от аддитивности. Для всех составов величины Δd положительны. Их максимальное значение приходится на состав смеси $\approx 20\%$ ДЭА. Его положение практически не зависит от температуры. Значения ΔQ отрицательны и их минимальное значение приходится на область

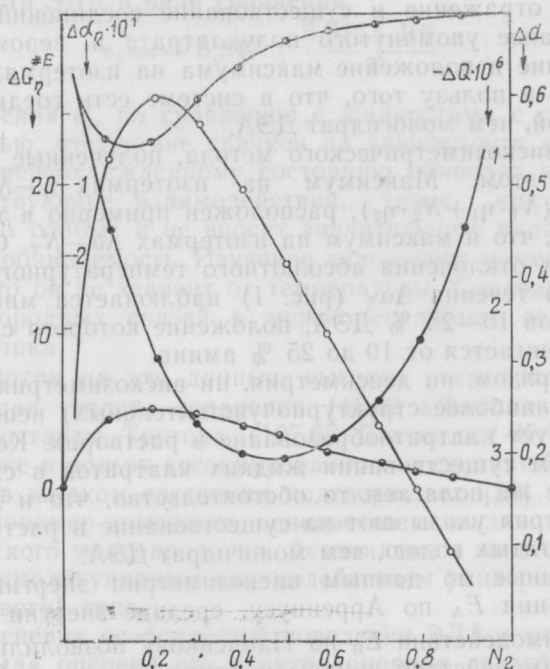


Рис. 1. Зависимость некоторых физико-химических свойств системы вода-диэтиламин от молярной доли диэтиламина:

● — ΔQ , м³/моль; ○ — $\Delta d \cdot 10^{-1}$ кг/м³; △ — $\Delta G_{\eta}^{\#E}$, кДж/моль; ▴ — $\Delta \alpha_{\eta} \cdot 10^1$
 ΔQ , Δd и $\Delta G_{\eta}^{\#E}$ при 278,15 К; $\Delta \alpha_{\eta}$ при 298,15 К

составов $\approx 45\text{--}50\%$ ДЭА. Температура практически не влияет на положение минимума на изотермах ΔQ — состав.

Измерения вязкости смесей вода-ДЭА производились в интервале температур 278,15—323,15 К с шагом 5 К [12]. Изотермы вязкость — состав представляют собою кривые с максимумом в области 18—20 % ДЭА в смеси. Высота максимума сильно зависит от температуры: при 278,15 К вязкость смесей в области максимума приблизительно в 4 раза превышает вязкость исходных компонентов, а при 323,15 К — только в 1,5 раза. С увеличением температуры наблюдается небольшое смещение положения максимума в сторону смесей с большим содержанием амина.

При сопоставлении данных физико-химического анализа системы вода-ДЭА денсиметрическим и вискозиметрическим методом (рис. 1) установлено, что кривая ΔQ — N_2 лежит в области отри-

цательных значений и имеет размытый максимум. Это свидетельствует о наличии достаточно сильного взаимодействия между компонентами, ведущего к образованию соединения ДЭА с водой. Однако наличие не четкого, размытого минимума означает, что в системе образуется не одно соединение определенного состава, а несколько. Несомненно, в размытости минимума кривой $\Delta Q-N_2$ нашло свое отражение и существование соединений включения, а именно, ранее упомянутого полуклатрата и, вероятно, других. Существование и положение максимума на изотермах $\Delta d-N_2$ говорит также в пользу того, что в системе есть соединение более богатое водой, чем моногидрат ДЭА.

Данные вискозиметрического метода, полученные нами, также говорят об этом. Максимум на изотермах $\eta-N_2$ и $\Delta\eta-N_2$, где $\Delta\eta = \eta - (N_1 \cdot \eta_1 + N_2 \cdot \eta_2)$, расположен примерно в той же области составов, что и максимум на изотермах $\Delta d-N_2$. Отметим, что на изотермах отклонения абсолютного температурного коэффициента вязкого течения $\Delta\alpha_\eta$ (рис. 1) наблюдается минимум в области составов 10—25 % ДЭА, положение которого с ростом температуры сдвигается от 10 до 25 % амина.

Таким образом, ни денсиметрия, ни вискозиметрия (а этот метод один из наиболее структурночувствительных) непосредственно не регистрирует клатратообразование в растворах. Косвенным доказательством существования жидких клатратов в системе вода-ДЭА мы все же полагаем то обстоятельство, что и денсиметрия, и вискозиметрия указывают на существование в растворах гидратов более богатых водой, чем моногидрат ДЭА.

Рассчитанные по данным вискозиметрии энергии активации вязкого течения E_A по Аррениусу, средние энергии межмолекулярного взаимодействия E_H по Панченкову позволили определить энергии взаимодействия между молекулами воды, ДЭА и воды с ДЭА. Зависимости всех перечисленных величин от состава имеют максимум в области 10—15 % ДЭА, что, по нашему мнению, свидетельствует о существовании жидких клатратов состава $\approx 1:9$ в системе вода — ДЭА.

Свойства этилендиамина, его олигомеров и их смесей с водой.

Из данных рентгенографии жидкого этилендиамина (ЭДА) и колебательной спектроскопии [13] было установлено наличие в жидком ЭДА трех конформаций: *транс*-, *ганш*- и *цис*-, что указывает на довольно свободное вращение аминных групп. На основании этого в ряде работ [14—16] объясняется наличие как хелатных, так и мостиковых комплексов ЭДА с металло-ионами.

Данные о плотности ЭДА в интервале температур 293,15—353,15 К приведены в работе [17]. Давление насыщенного пара ЭДА в интервале температур 314,15—488,15 К исследовано в работе [18]. Температурная зависимость давления насыщенного пара ЭДА представлена уравнением

$$\lg P = 8,88303 - \frac{2,1007 \cdot 10^3}{T - 43,15},$$

где T — температура в К.

Вязкость ЭДА при давлении $5 \cdot 10^6$ — $2,5 \cdot 10^7$ Па в интервале температур 303,15—483,15 К подробно изучена в работе [19]. В работе [20] приведены данные о статической диэлектрической проницаемости ЭДА в виде уравнения

$$\varepsilon_s = -6,547 + \frac{5,9753 \cdot 10^3}{T}.$$

Малые значения ε_s по сравнению с жидкостями с сильной водородной связью, отсутствие скачков на зависимости ε_s от $1/T$ при переходе к переохлажденному состоянию приводят к выводу, что короткодействующие взаимодействия, такие, как водородная связь, в ЭДА слабые и не вносят значительного вклада в диэлектрическую проницаемость. Изучение дипольного момента ЭДА [28] показало, что он не зависит от температуры. Следовательно, доля вклада водородных связей в межмолекулярное взаимодействие в ЭДА невелика.

Но, несмотря на эти данные, высокая температура кипения ЭДА, большая теплота испарения (46,02 кДж/моль) и большое значение константы Трутона ($107,65 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) свидетельствуют все же в пользу ассоциированного состояния ЭДА. Ассоциацию ЭДА в жидком состоянии подтверждает [22] изучение возможности мономер-димерного равновесия в жидкостях методами математического моделирования. Ассоциация в жидком ЭДА обусловлена межмолекулярным взаимодействием универсального (ван-дер-ваальсового) типа.

Для выяснения особенностей поведения ЭДА в водных растворах [33] была оценена его электродонорная способность. Значение $DN_{\text{СвCl}_2}$ для ЭДА составило 50 ± 3 , из чего сделан вывод, что ЭДА является донорным растворителем весьма значительной основности. В то же время, акцепторная способность ЭДА оказалась очень незначительной. Подтверждают это данные о константах ступенчатого протонирования ЭДА и отрыва протона от молекулы ЭДА в воде. Согласно [24] наиболее вероятные константы ступенчатого протонирования ЭДА равны соответственно: $pK_1^0 = -9,96 \pm 0,09$; $pK_2^0 = -7,18 \pm 0,10$. Для процесса кислотной диссоциации ЭДА в воде авторы [25] получили $pK_H^0 = 38$. Следовательно, ЭДА, являясь хорошим донором, но плохим акцептором электронов, не способен к образованию прочных водородных связей.

Физико-химические характеристики ЭДА, указывающие на его ассоциацию в жидком состоянии, судя по значениям дипольного момента, равного 1,90 Д [21], можно объяснить преимущественно диполь-дипольным взаимодействием.

Работ, посвященных изучению физико-химических свойств олигомеров ЭДА (диэтилентриамина (ДЭА), триэтилентетрамина (ТЭТА), тетраэтиленпентамина (ТЭПА) и др.), значительно меньше, чем для ЭДА. Анализ основных физико-химических характеристик первых трех олигомеров ЭДА [26] (табл. 3) показал, что

при переходе к более высокомолекулярным олигомерам повышается их плотность, температура кипения и понижается температура плавления и давление насыщенного пара. Можно ожидать уменьшения ассоциации при переходе от ЭДА к ДЭТА и далее к более высокомолекулярным веществам. Обращает на себя внимание резкое падение давления насыщенного пара при переходе от ЭДА к ДЭТА [26, 27].

Таблица 4

Плотность олигомеров этилендиамина

Т, К	Плотность ($d_4^{20} \cdot 10^{-3}$ кг/м ³)			
	ЭДА	ДЭТА	ТЭТА	ТЭПА
293,15	0,8978	0,9517	0,9791	0,9939
298,15	0,8934	0,9478	0,9751	0,9903
303,15	0,8885	0,9436	0,9711	0,9864
313,15	0,8792	0,9352	0,9632	0,9787
323,15	0,8697	0,9267	0,9553	0,9715

Таблица 5

Эмпирические константы a и b уравнения $\varepsilon_s = a + b/T$ для олигомеров этилендиамина

Химическое соединение	$-a$	$b \cdot 10^{-3}$
ЭДА	6,547	5,9753
ДЭТА	7,364	5,8737
ТЭТА	5,460	4,7533
ТЭПА	3,825	3,8893

Политермические данные о других свойствах олигомеров ЭДА были получены в работе [28]. В табл. 4 представлены данные о плотности, а в табл. 5 — коэффициенты a и b уравнения

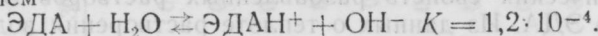
$$\varepsilon_s = d + b/T.$$

Как и в случае ЭДА, для ДЭТА и последующих олигомеров ЭДА, зависимости ε_s от $1/T$ при переходе к переохлажденному состоянию не проявляют никаких специфических особенностей, что свидетельствует об отсутствии образования водородных связей. На это указывают и мало отличающиеся от единицы корреляционные факторы Кирквуда g . Отметим, что при переходе от ЭДА к его олигомерам значения g приближаются к единице, что указывает на преобладающее состояние молекул веществ в виде свободно ориентированного диполя. Это подтверждают и данные работы [29] по изучению дипольных моментов олигомеров.

По сравнению с чистыми диаминами и их олигомерами значительно большее число работ было посвящено изучению их водных растворов. В первую очередь это относится к ЭДА.

Из диаграммы плавкости [30] системы вода — ЭДА было установлено, что ЭДА образует с водой два химических соединения: моногидрат, плавящийся при 283,65 К, и дигидрат, плавящийся инконгруэнтно при 263,25 К. Образование этих гидратов подтверждено также ходом изотерм вязкости [31]. При температуре 273,15 К дигидрату соответствует максимум, приходящийся на 33 % ЭДА в смеси, а моногидрату — характерный изгиб при 50 % ЭДА. Повышение температуры ведет к сглаживанию максимума и исчезновению перегиба, что указывает на довольно низкую термическую устойчивость образующихся гидратов ЭДА.

Концентрационная зависимость плотности водных растворов ЭДА [32] имеет сложный характер, который объяснен [33] «образованием в воде рыхлых структур на основе ЭДА», а также равновесием



В подтверждение этого предположения можно привести данные об ионном произведении среды pK_i [34] (см. табл. 6) и pH [35, 36] (см. табл. 7) смесей воды с ЭДА. Небольшие значения pK_i ука-

Таблица 6

Ионное произведение (pK_i) смесей воды с этилендиамином при 293,15 К

% ЭДА	pK_i	% ЭДА	pK_i
9,07	4,42	44,60	5,52
18,00	4,48	54,00	6,36
26,70	4,55	63,30	7,23
35,90	4,95	73,80	8,10

Таблица 7

pH смесей воды с этилендиамином при 293,15 К

% ЭДА	pH	% ЭДА	pH
0,025	10,45	20,0	13,30
0,25	11,02	30,0	14,05
0,5	11,21	40,0	14,90
1,0	11,41	50,0	15,80
2,5	11,90	60,0	16,80
5,0	12,03	70,0	17,80
10,0	12,50		

зывают на то, что образующиеся в системе гидраты ЭДА подвергаются в значительной мере ионной диссоциации с образованием ЭДАН^+ и ОН^- ионов. Уменьшение диэлектрической проницаемости среды вызывает существенное увеличение pK , что характерно для электростатического механизма взаимодействия между частицами в растворах. На это же указывают и данные [37] изучения электрической проводимости смесей воды с ЭДА. Приблизительно при 10 % ЭДА в смеси удельная электрическая проводимость составляет 0,2 См/м, что сопоставимо с удельной электрической проводимостью 0,02 М раствора хлористого калия.

Исследование равновесия жидкостью — пар в изобарических условиях [38] показано, что система вода—ЭДА является азеотропной и с ростом давления состав азеотропа смещается в область более высоких содержаний ЭДА в смесях и приблизительно при 1279,9 гПа-система вода—ЭДА теряет свои азеотропные свойства.

Многочисленные исследования были посвящены исследованию термодинамических свойств разбавленных растворов ЭДА в воде и воды в ЭДА. Из данных о теплоте растворения воды в ЭДА [39] экстраполяцией была рассчитана первая теплота растворения воды в ЭДА, равная — 15,65 кДж/моль. Первая теплота растворения ЭДА в воде согласно [40] — 31,78 кДж/моль. Эти значения, так же как энтальпия гидратации ЭДА при 298,15 К, равная — 76,8 кДж/моль, указывают на сильное взаимодействие между молекулами воды и ЭДА в их смесях. Более отрицательное значение первой теплоты растворения ЭДА в воде, по сравнению с первой теплотой растворения воды в ЭДА (приблизительно в 2 раза), может быть обусловлено различной природой межмолекулярного взаимодействия в чистой воде и ЭДА.

Для смесей воды с олигомерами ЭДА данные о их физико-химических свойствах практически отсутствуют.

Зависимость плотности смесей воды с ДЭТА от их состава [41], по сравнению со смесями воды с ЭДА, не имеет минимума при малых содержаниях ДЭТА, в то время как положение максимумов практически совпадает. Эту специфичность изменения плотности в смесях воды с олигомерами ЭДА объясняют [42] различным влиянием амина на структуру жидкой воды. С «ростом длины молекулы олигомера ЭДА степень модификации структуры воды уменьшается вследствие гидрофобного контакта между этиленовыми группами амина».

Определение температур кипения смесей воды с ТЭТА и состава насыщенного пара над ними [27] показало, что вплоть до 80 % ТЭТА в жидкой фазе его содержание в паре не превышает 1—2 %. Помимо сильного межмолекулярного взаимодействия между водой и амином, это обусловлено очень незначительной летучестью чистого ТЭТА. Данная специфическая особенность парожидкостного равновесия смесей воды с олигомерами ЭДА, наряду с их довольно высокой основностью, обуславливает широкое применение этих жидкофазных материалов для улавливания кислотных примесей при очистке различных промышленных газов.

Плотность смесей воды с диэтиламином, этилендиамином и диэтилентриамином ($d_{4}^{20} \cdot 10^{-3}$, кг/м³)

N_2	Температура, К									
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	Система вода—диэтиламин									
0,0	0,9999	0,9997	0,9991	0,9982	0,9970	0,9950	0,9940	0,9922	0,9902	0,9880
0,0999	0,9444	0,9400	0,9359	0,9317	0,9263	0,9251	0,9194	0,9151	0,9112	0,9067
0,1997	0,8954	0,8910	0,8865	0,8844	0,8802	0,8736	0,8688	0,8642	0,8599	0,8551
0,2997	0,8560	0,8516	0,8470	0,8425	0,8418	0,8333	0,8281	0,8233	0,8187	0,8135
0,3995	0,8248	0,8205	0,8157	0,8111	0,8103	0,8011	0,7960	0,7910	0,7862	0,7807
0,5002	0,8001	0,7958	0,7909	0,7861	0,7842	0,7759	0,7706	0,7654	0,7605	0,7547
0,5988	0,7806	0,7765	0,7716	0,7665	0,7632	0,7561	0,7508	0,7455	0,7405	0,7345
0,7001	0,7639	0,7601	0,7551	0,7499	0,7451	0,7394	0,7343	0,7288	0,7239	0,7176
0,7972	0,7495	0,7460	0,7410	0,7357	0,7301	0,7254	0,7201	0,7147	0,7099	0,7034
0,8957	0,7349	0,7318	0,7268	0,7215	0,7161	0,7115	0,7062	0,7008	0,6993	0,6896
1,0	0,7173	0,7154	0,7102	0,7054	0,7015	0,6957	0,6902	0,6848	0,6807	0,6737

N_2	Температура, К									
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	Система вода—этилендиамин									
0,0	0,99997	0,99970	0,99910	0,99820	0,99704	0,99566	0,99403	0,99221	0,99022	0,99804
0,0401	0,99828	0,99742	0,99631	0,99495	0,99331	0,99144	0,98962	0,98747	0,98528	0,98288
0,0702	0,99979	0,99816	0,99656	0,99471	0,99273	0,99067	0,98848	0,98594	0,98301	0,98076
0,1001	1,00469	1,00206	0,99943	0,99649	0,99426	0,99173	0,98920	0,98634	0,98333	0,98102
0,2006	1,01090	1,00726	1,00361	1,00002	0,99633	0,99265	0,98902	0,98545	0,98177	0,97813
0,3005	1,00774	1,00344	0,99913	0,99487	0,99043	0,98608	0,98208	0,97778	0,97311	0,96898
0,3436	1,00422	0,99987	0,99518	0,99129	0,98707	0,98356	0,97832	0,97390	0,96914	0,96512
0,4170	0,99272	0,98811	0,98351	0,97891	0,97425	0,96962	0,96533	0,96038	0,95586	0,95128
0,4694	0,98189	0,97754	0,97299	0,96847	0,96396	0,95937	0,95501	0,95023	0,94558	0,94093
0,5014	0,97902	0,97443	0,96985	0,96502	0,96046	0,95646	0,95199	0,94699	0,94191	0,93776
0,5303	0,97153	0,96726	0,96266	0,95827	0,95363	0,94909	0,94456	0,93991	0,93525	0,93054
0,5930	0,96404	0,95944	0,95483	0,95020	0,94553	0,94110	0,93654	0,93173	0,92717	0,92260
0,7014	0,94834	0,94372	0,93911	0,93456	0,92987	0,92526	0,92058	0,91590	0,91158	0,90681
0,7999	0,93898	0,93086	0,92624	0,92163	0,91705	0,91240	0,90769	0,90299	0,89866	0,89390
0,8997	0,92448	0,91973	0,91497	0,91015	0,90551	0,90072	0,89599	0,89106	0,88647	0,88167
1,0	0,90980	0,90672	0,90153	0,89771	0,89309	0,88872	0,88448	0,88011	0,87573	0,87120

N_2	Температура, К					
	278,15	288,15	298,15	308,15	318,15	338,15
	Система вода—диэтилтриамин					
0,0	0,99997	0,99910	0,99704	0,99403	0,99022	0,98056
0,0252	1,00604	1,00475	1,00150	0,99788	0,99363	0,98345
0,0503	1,01408	1,01128	1,00739	1,00287	0,99781	0,98674
0,1005	1,02956	1,02449	1,01860	1,01250	1,00618	0,92950
0,1507	1,03875	1,03253	1,02499	1,01764	1,01013	0,99462
0,2006	1,04127	1,03379	1,02590	1,01776	1,00972	0,99268
0,3020	1,03153	1,02416	1,01571	1,00696	0,99844	0,98095
0,4028	1,01814	1,01014	1,00171	0,99299	0,98445	0,96712
0,4985	1,00599	0,99788	0,98944	0,98087	0,97242	0,95533
0,5959	0,99496	0,98685	0,97846	0,96984	0,96153	0,94457
0,6999	0,98542	0,97770	0,96930	0,96078	0,95232	0,93543
0,8002	0,97757	0,96939	0,96094	0,95233	0,94389	0,92712
0,8417	0,97435	0,96633	0,95795	0,94962	0,94097	0,92425
0,8966	0,97086	0,96289	0,95448	0,94587	0,93742	0,92066
0,9517	0,96776	0,95958	0,95110	0,94244	0,93411	0,91724
1,0	0,96428	0,95621	0,94766	0,93902	0,93064	0,91382

Динамическая вязкость смесей воды с диэтиламинном, этилендиаминном и диэтилентриаминном ($\eta \cdot 10^3$ Па·с)

N_2	Температура, К									
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	Система вода — диэтиламин									
0,0	1,519	1,308	1,140	1,005	0,894	0,801	0,723	0,656	0,599	0,549
0,0999	9,050	6,584	5,077	3,867	3,055	2,463	2,041	1,716	1,460	1,252
0,1997	8,325	6,270	4,841	3,781	3,061	2,475	2,054	1,731	1,477	1,273
0,2997	5,853	4,612	3,701	3,005	2,473	2,059	1,712	1,444	1,236	1,070
0,3995	3,650	3,001	2,487	2,081	1,755	1,491	1,275	1,098	0,950	0,830
0,5002	2,275	1,912	1,622	1,389	1,198	1,042	0,912	0,804	0,713	0,636
0,5988	1,720	1,458	1,247	1,077	0,936	0,820	0,723	0,641	0,570	0,513
0,7001	1,168	1,007	0,876	0,768	0,677	0,601	0,537	0,481	0,434	0,393
0,7972	0,693	0,631	0,580	0,534	0,493	0,457	0,425	0,396	0,370	0,347
0,8957	0,549	0,506	0,469	0,436	0,407	0,381	0,357	0,337	0,319	0,303
1,0	0,420	0,397	0,376	0,357	0,339	0,323	0,308	0,294	0,281	0,270

N ₂	Температура, К									
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
Система вода—этилендиамин										
0,0	1,519	1,308	1,140	1,005	0,894	0,801	0,723	0,656	0,599	0,549
0,1001	5,175	4,437	3,786	3,165	2,662	2,275	1,964	1,764	1,475	1,308
0,2006	17,687	13,746	10,677	8,485	6,699	5,442	4,379	3,620	3,019	2,422
0,3005	28,600	21,620	16,471	13,270	9,642	7,550	6,029	4,883	3,976	3,149
0,3436	28,874	21,838	16,769	12,954	10,036	7,696	6,184	4,951	3,977	3,191
0,4170	24,007	18,390	14,599	11,028	8,579	6,753	5,500	4,458	3,666	2,934
0,4694	19,645	14,696	11,225	8,739	6,926	5,580	4,564	3,787	3,182	2,706
0,5014	16,379	12,889	10,446	8,264	6,477	5,274	4,336	3,605	3,019	2,475
0,5303	14,585	11,150	8,690	6,894	5,561	4,554	3,782	3,182	2,710	2,334
0,5930	9,885	8,048	6,920	5,372	4,381	3,645	3,224	2,682	2,353	1,954
0,7014	5,992	5,025	4,305	3,603	3,045	2,601	2,248	1,945	1,756	1,495
0,7999	4,212	3,607	3,077	2,714	2,342	2,042	1,793	1,564	1,403	1,240
0,8997	3,085	2,683	2,349	2,062	1,808	1,598	1,429	1,276	1,145	1,025
1,0	2,330	2,055	1,838	1,637	1,457	1,301	1,177	1,062	0,964	0,866

N ₂	Температура, К					
	278,15	288,15	298,15	308,15	318,15	328,15
Система вода—диэтилентриамин						
0,0	1,519	1,138	0,890	0,719	0,596	0,504
0,0251	2,801	2,306	1,685	1,364	1,153	1,013
0,0501	4,464	3,516	3,044	2,335	1,893	1,618
0,1003	23,270	14,972	8,589	5,596	3,860	2,815
0,1505	50,829	29,026	20,442	11,824	7,393	4,952
0,2004	111,007	59,102	34,569	18,621	10,956	6,947
0,2999	131,227	68,079	42,799	22,424	12,906	8,077
0,4007	103,721	56,381	32,668	17,936	10,717	6,917
0,5008	59,181	34,147	22,478	13,073	8,224	5,552
0,5974	48,166	29,196	16,089	9,869	6,482	4,516
0,6936	25,171	15,986	11,854	7,487	5,162	3,716
0,8003	19,296	13,077	8,531	5,901	4,207	3,181
0,8777	14,791	10,050	7,407	5,048	3,649	2,781
1,0	8,389	6,422	5,781	4,072	3,032	2,373

Авторами настоящей работы были проведены измерения плотности (табл. 8) и вязкости смесей вода—ЭДА (табл. 9) в интервале температур 278,15—323,15 К с шагом 5 К, а смесей вода ДЭТА — в интервале температур 278,15—338,15 К с шагом 10 К.

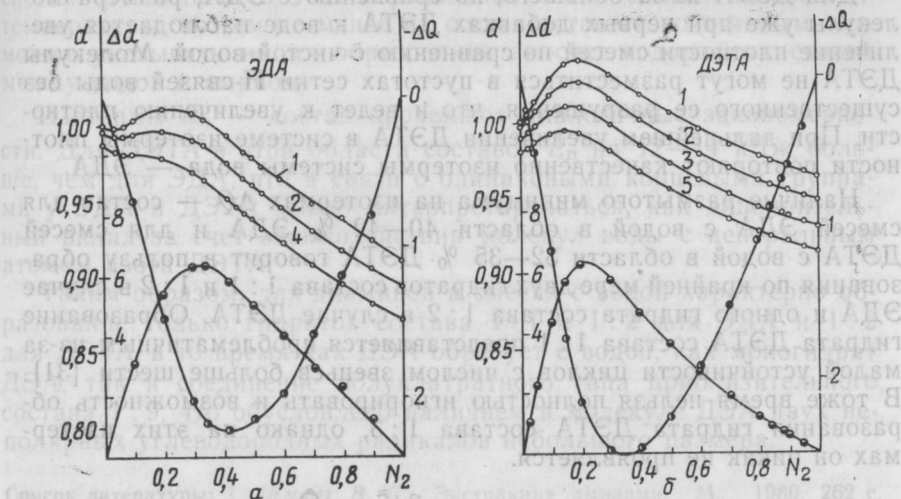


Рис. 2. Зависимость объемных свойств систем вода-этилендиамин и вода-диэтиленetriамин от молярной доли амина:

○ — $d \cdot 10^{-3}$ кг/м³; ○ — $\Delta d \cdot 10^{-1}$ кг/м³; ○ — $\Delta Q \cdot 10^6$ м³/моль; 1 — 278,15; 2 — 298,15; 3 — 318,15; 4 — 323,15; 5 — 338,15 К

Изотермы плотности, в отличие от системы вода—ДЭА, сложнее по форме и характеризуются наличием экстремальных точек (рис. 2). Для системы вода—ЭДА изотермы плотности имеют в области малых содержаний амина как минимум, так и максимум, тогда как для системы вода—ДЭТА — только максимум. С повышением температуры положение максимума плотности системы вода—ЭДА смещается в сторону уменьшения содержания амина в системе, что в конечном итоге приводит к исчезновению экстремумов на этих изотермах при 323,15 К.

Уменьшение плотности смесей воды с ЭДА при первых добавках амина, по сравнению с чистой водой, обусловлено влиянием молекул последнего на сетку водородных связей воды. При сравнительно небольших линейных размерах и способности к свободному вращению ее составных частей вокруг одинарных связей N—C и C—C молекулы ЭДА оказывают незначительное разрушающее действие на сетку водородных связей воды за счет полного или частичного размещения их в ее полостях. При этом они в первую очередь взаимодействуют с наименее связанными молекулами воды, что в совокупности и приводит к уменьшению плотности. По мере дальнейшего увеличения содержания ЭДА происходит взаимодействие молекул амина с молекулами воды из сетки Н-связей и, как следствие, увеличение плотности. Дальнейшее уменьшение

плотности с увеличением содержания ЭДА в системе обусловлено разбавлением образовавшихся ассоциатов воды с амином и постепенным переходом к состоянию чистого ЭДА, характеризующегося наличием только диполь-дипольного взаимодействия.

Для ДЭТА из-за большего, по сравнению с ЭДА, размера молекулы уже при первых добавках ДЭТА к воде наблюдается увеличение плотности смесей по сравнению с чистой водой. Молекулы ДЭТА не могут разместиться в пустотах сетки Н-связей воды без существенного ее разрушения, что и ведет к увеличению плотности. При дальнейшем увеличении ДЭТА в системе изотермы плотности повторяют качественно изотермы системы вода — ЭДА.

Наличие размытого минимума на изотермах ΔQ — состав для смесей ЭДА с водой в области 40—42 % ЭДА и для смесей ДЭТА с водой в области 32—35 % ДЭТА говорит в пользу образования по крайней мере двух гидратов состава 1:1 и 1:2 в случае ЭДА и одного гидрата состава 1:2 в случае ДЭТА. Образование гидрата ДЭТА состава 1:1 представляется проблематичным из-за малой устойчивости циклов с числом звеньев больше шести [31]. В тоже время нельзя полностью игнорировать и возможность образования гидрата ДЭТА состава 1:3, однако на этих изотермах он никак не проявляется.

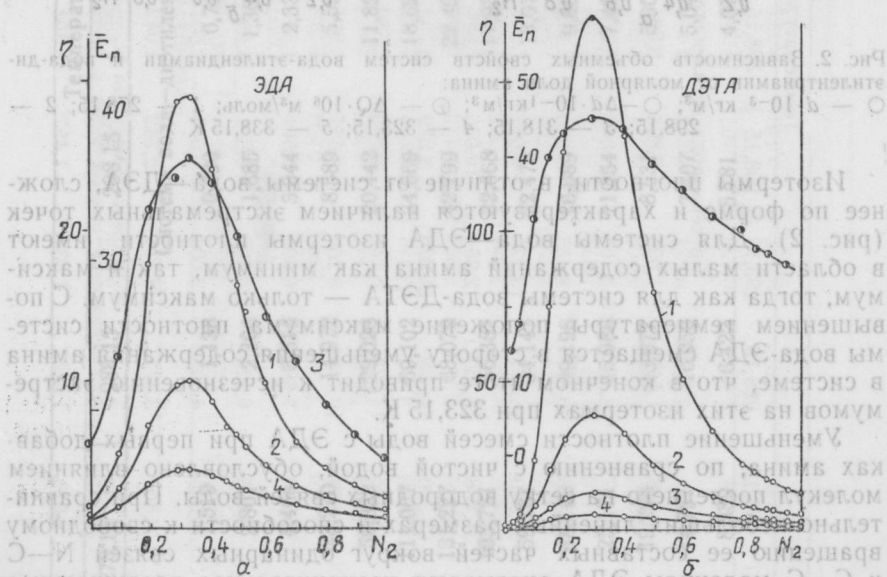


Рис. 3. Зависимость некоторых вискозиметрических свойств систем вода-этилендиамин и вода-диэтиленetriамин от молярной доли амина:

○ — $\eta \cdot 10^3$ Па·с; △ — E_n , кДж/моль; 1 — 278,15; 2 — 298,15; 3 — 318,15; 4 — 323,15; 5 — 338,15 К

Более отчетливо на образование гидратов ЭДА и ДЭТА указывают изотермы динамической вязкости и средней энергии межмолекулярного взаимодействия по Панченкову (рис. 3). Увеличе-

ние вязкости смесей ЭДА и ДЭТА с водой по сравнению с чистыми компонентами при 30—35 % аммиа в системе приблизительно в 25 и 100 раз, соответственно для ЭДА и ДЭТА, указывает на образование продуктов взаимодействия между компонентами этих систем. Устойчивость этих образований очень сильно зависит от температуры, но тем не менее их состав остается постоянным, что может указывать на их образование за счет водородных связей между водой и амином.

Изотермы E_{π} — состав проявляют аналогичные закономерности. Для ДЭТА в этой области составов E_{π} на 12—14 кДж больше, чем для ЭДА, что в связи с одинаковыми концевыми группами у ЭДА и ДЭТА может интерпретироваться, как дополнительный вклад за счет взаимодействия молекул воды с центральным атомом азота ДЭТА.

Таким образом, для диаминов в смесях с водой характерно образование только гидратов состава 1:1 и 1:2 для ЭДА и 1:2 для ДЭТА, в то время как ДЭА образует с водой, как моногидрат ДЭА, так и соединение полуклатратного типа приблизительного состава 1:9, что обусловлено наличием в молекуле ДЭА двух неполярных углеводородных радикалов небольшого размера.

- Список литературы: 1. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М., 1980. 262 с. 2. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л., 1979. 145 с. 3. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976. 367 с. 4. Краткая химическая энциклопедия. М., 1988. Т. 1. 623 с. 5. Arnett K. M., Jones F. M. III. Acomplete Thermodynamic Analysis of the «Anomalous Order» of Amine Basicities in Solution//J. Amer. Chem. 1972. 94, N 13. P. 4724—4726. 6. Ионы и ионные пары в органических растворителях/Пер. с англ. под ред. И. П. Белецкой. М., 1975. 424 с. 7. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск, 1982. 190 с. 8. Габуда С. Д. Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск, 1982. 160 с. 9. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. 252 с. 10. Белоусов В. П., Морачевский А. Е., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981. 264 с. 11. Makeller J. F., Andreas J. M. Ultrasonic Relaxation in aqueous Solutions of Alifatic Amines//Nature. 1952. P. 46—48. 12. Кругляк А. И., Иванова Е. Ф., Амири М. С. Волюмометрические и вискозиметрические характеристики системы диэтиленамин-вода. X., 1982. 22 с. Деп. в НИИТЭХим (г. Черкассы), № 1128ХП-Д82. 13. Wilson A. L. New Aliphatic Amines//Ind. Ing. Chem. 1935. 27, N 8. P. 887—889. 14. Nadjiljades N., Diot A., Theophanides T. A quantum chemical conformational analysis of the ethylenediamine molecule//Can. J. Chem. 1972. 50, N 7. P. 1005—1007. 15. Durant F., Piret P., Meersche M. Van. Etudo par diffraction de rayons X de complexes d'halogenures alcalines et de molecules organiques. IX. Structure de $\text{LiBr} \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ et de $\text{LiCl} \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ //Acta crvst. 1967. 23, P. 780—788. 16. Powell D. P., Sheppard P. The infrared spectrum of a platinumous complex having a bridging ethylenediamine group with the trans-configuration bis ethylenetetrachloro-ethylenediamine-diplatinum (II)//J. Chem. Soc. 1959. N 9—10 P. 3088—3091. 17. Иванова Е. Ф., Кругляк А. И., Иванов В. В. Аппроксимация температурной зависимости плотности чистого этилендиамина в интервале 20—80°C//Журн. физ. химии. 1976. 39. С. 817—818. 18. Sivokova M., Matejicek A., Juraska F. Tenze par ethylenediamine, diethylenetriamine a triethylenefetramine//Chem. Prumysl. 1967, 17, N 4. P. 213—214. 19. Mason D. M., Wicox O. W., Soge B. H. Viscosities of several liquids//J. Phys. Chem., 1952. 56. P. 1008—1010. 20. Ikada E. Dielectric behavior of ethylenediamine oligomer//Bull. Ints. Chem. Res., Kyoto Univ, 1967. 45, N 4—5. P. 352—362. 21. Kimura K., Toshiyasu J.,

Fujishiro R. The dipole moments of the oligomer of ethylenediamine.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1966. 39, N 8. P. 1681—1683. 22. Бондарь А. И., Филалю Ю. Я., Попович О. Т. Моделирование и исследование на ЭВМ термодинамических характеристик химических равновесий в двойных жидких системах//Укр. хим. журн. 1975. 45, № 1. С. 30—33. 23. Цветков В. Г., Буслаева М. Н., Кругляк А. И. Термодинамическое изучение электроннодонорно-акцепторных способностей этилендиамина в растворах//Реакционная способность органических соединений. Тарту, 1980. 17. Вып. 262. С. 129—136. 24. Schaal R. Fonction d'acidite dans les melanges d'eau et d'ethylenediamine//J. Chim. phys. et phys. chim. biol. 1955. 52, N 11—12. P. 784—795. 25. Keumann W. R., Bouchard A., Tramblay G. Sur quelques reaction acidebase dans les solvants fortement basiques anhydres. I. Ethylenediamine//Canad. J. Chem. 1967. 45, N 24. P. 3129—3136. 26. Wilson A. L. New Aliphatic Amines//Ind. Eng. Chem. 1935. 27, N 8. P. 867—871. 27. Kubica T., Leszczynski Z., Strzelecki J. Cigla metoda ekstrakcy nodestylacyina w wydzielaniu etyleneaminotzymywanych w procesie amonolizy 1,2-dwuchloroetanu//Przem. Chem. 1968. 47. S. 273—279. 28. Ikada E. Dielectric behavior of ethylenediamino oligomer//Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 1967. 45, N 4—5 P. 352—362. 29. White A. H., Morgan S. O.//J. Chem. Phys. 1937. 5. P. 661—665. 30. Guen R., Rosso J.-C., Carbonel L. Les systemes binaires can ethylenediamine et can — propylene 1,3-diamina//Comptes rendus des Seances de l'Academie des Sciences. Serie T. 1978. 287. P. 495—498. 31. Эльгорт М. И. Внутреннее трение и плавкость системы этилендиамин-вода//Журн. рус. физ.-хим. о-ва. 1929. 61, вып. 6, С. 947—949. 32. Huffman C. J., Huffman J. C., Schmidt F. C. Anomalies in the density of ethylenediamine-Water systems//Indiana Acad. Sci. 1965. 75. P. 90—95. 33. Изотермическая сжимаемость водных растворов диаминов и диолов//Расшир. тез. докл. IX Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике/М. Н. Буслаева, В. Н. Карцев, В. В. Ценулин и др. Тбилиси, 1982. С. 135—137. 34. Brisset J.-I., Gaboriaud R., Schaal R. Proprietes acido-basiques des melanges d'eau et d'amines II. Comparison des niveaux d'alcalinite accessibles dans differents melanges au moyen de la fonction//J. Chim. phys. et phys. chim. biol. 1970. 67, N 1. P. 1726—1732. 35. Schaal R. Fonction d'acidite dans les melanges d'eau et d'ethylenediamine//J. Chim. phys. et phys. chim. biol. 1955. 52, N 11—12. P. 784—795. 36. Schaal R. Applications de la fonction d'acidite des melanges d'eau et d'ethylenediamine//J. Chim. et phys. chim. biol. 1955. 52, N 11—12. P. 796—808. 37. Усть-Качинцев В. Ф. Электропроводность системы этилендиамин-вода//Журн. физ. химии. 1934. 5, вып. 10. С. 1391—1396. 38. Schmelser J., Quitzsche K. Isobare Flussigkeit-Dampfgleichgewichte der binaren Systeme Bensol-Athylenediamin und Wasser—Athylenediamin//Z. phys. Chemie (Leipzig). 1973. B. 252. N 5—6. S. 280—288. 39. Schmidt F. C., Godomsky S., Ault F. K. Integral heats of solution of some electrolytes and water in ethylenediamine at 25°C//J. Chem. Eng. Data. 1969. 14, N 1. 71—73. 40. Nichols N., Skold R., Spink C. Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds. 6. α , ω -dicarboxylic acids, diamines and-diols in aqueous solution//J. Chem. Thermodyn. 1976. 8, N 10. P. 993—999. 41. Афанасьев В. И., Ефремова Л. С., Волкова Т. В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново, 1988. Ч. II. 330 с. 42. Sakurai M., Komatsu T., Nakagawa T. Effects of Chain molecules on the temperature of the maximum Density of water//Bull. Soc. Chem. Japan, 1972, 45, N 4. P. 1038—1044.

Поступила в редакцию 10.06.91

АНАЛИЗ РЯДА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МИКРОКОЛОНОЧНОМ ХРОМАТОГРАФЕ МИЛИХРОМ

Качественному и количественному анализу полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды посвящено большое число работ [1—3]. В экологии не иссякающий интерес исследователей к ПАУ обусловлен, прежде всего, их канцерогенной активностью.

Трудности анализа ПАУ в экологических объектах связаны не только со сложностью и переменчивостью состава матрицы, но и недостаточной оснащенностью приборами отечественных предприятий, в частности, хроматографической аппаратурой. Последнее обстоятельство заставляет разрабатывать методики анализа для имеющегося конкретного прибора.

Нами проведено разделение, количественный анализ и одновременно идентификация флуорена, антрацена, 1, 2-бензопирена (бенз(е)пирена), 3,4-бензопирена (бенз(а)пирена), флуорантена, 1,12-бензперилена, пирена и перилена на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром-1А» с УФ-детектором.

Для разделения и анализа сложных смесей конденсированных многоядерных углеводородов применяют исключительно хроматографические методы, причем наиболее эффективными из них являются методы капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Из существующих методов ВЭЖХ нами выбран вариант обращенно-фазной хроматографии, который прост и имеет стабильные хроматографические характеристики.

В предварительных опытах применение в качестве элюента водно-метанольных смесей при различных объемных соотношениях метанола и воды не дало удовлетворительного разделения компонентов стандартной смеси ПАУ. В дальнейшем все измерения проводили в водно-ацетонитрильных смесях, так как ацетонитрил имеет более широкий диапазон прозрачности для УФ-области и меньшую вязкость. Последнее важно для «Милихрома»: из-за низкого максимального рабочего давления насоса — 5 МПа работают на низких скоростях элюента, что, в свою очередь, приводит к размыванию пиков и понижению эффективности разделения. Для хроматографирования использовали колонку размером 64×2 мм, заполненную обращенной фазой C_{18} (5 мкм). Подвижной фазой служила смесь ацетонитрил-вода в объемном соотношении 60:40 со скоростью 200 мкл/мин. Подготовка элюента соответствовала рекомендациям [4]. Измерения проводили при 40 °С. Постоянство температуры в рубашке колонки поддерживали с помощью ультратермостата УТ-15. Чувствительность детекто-

ра при измерениях хроматографических пиков ПАУ составляла 0,4—0,8 е. о. п./с; скорость диаграммной ленты — 0,05 мм/с; ширина шкалы самописца — 250 мм. Исходные растворы индивидуальны ПАУ с концентрацией 10—100 мг/дм³ готовили в ацетонитриле или этаноле из чистых реагентов без дополнительной очистки. О хроматографической чистоте используемых реагентов судили по отсутствию посторонних пиков при элюировании.

Сканирующий УФ-детектор «Милихром» позволяет снимать спектр вещества, выходящего из колонки, и идентифицировать анализируемые соединения в области спектра 190—360 нм. Если вещество выходит из колонки полностью разделенным, то о его чистоте можно судить по совпадению спектров, снятых на разных участках хроматограммы, например, «на подъеме» и «на спуске» пика. В случае неполного разделения пиков снятие спектров индивидуальных компонентов возможно лишь на некоторых участках хроматограммы. Затрудняет снятие спектра и инерционность гидравлической системы «Милихрома», так как при остановке насоса элюент продолжает определенное время протекать через детектор, сдвигая тем самым точку снятия спектра. Чтобы избежать этого, мы после остановки насоса вынимали инжектор на входе в колонку и таким образом мгновенно сбрасывали входное давление, что позволяло снять более надежный спектр. В нашей работе спектры ПАУ снимали на разных участках хроматограммы с учетом спектра элюента при тех же условиях.

Характеристические длины волн изученных ПАУ в элюенте ацетонитрил-вода (60 : 40) при 40 °С, которые могут применяться для идентификации ПАУ в анализах, приведены в табл. 1, подчеркнуты длины волн, соответствующие сильному поглощению.

В связи с тем что наиболее высокую чувствительность имеют измерения при максимальной длине волны анализируемого компонента, нами проведена градуировка в оптимальных для каждого ПАУ условиях (λ_x). Результаты градуировочной зависимости приведенной площади хроматографического пика от массы вещества для индивидуальных ПАУ представлены в табл. 2 вместе с диапазоном масс в инжектируемых пробах, мкг. Как видно, в ряду изученных ПАУ наибольшая чувствительность детектора наблюдается к антрацену, наименьшая — к 1,12-бензперилу. Однако общепотребительной длиной волны при хроматографических измерениях ароматических соединений является $\lambda = 254$ нм. Поэтому смеси ПАУ разделяли при описанных выше условиях хроматографирования. Чувствительность измерений при 254 нм по сравнению с измерениями при λ_x для перилена и бензпиренов практически не изменилась, тогда как для флуорантена, пирена и 1,12-бензперилена понизилась в 2 раза, антрацена — в 5, а флуорена — в 9 раз.

Детектор «Милихрома» позволяет также получать хроматограммы в многоволновом режиме, когда детектируют при двух и более «круглых» длинах волн (190, 200, 210 и т. д.). В связи с многоволновым режимом предъявляются требования к детек-

Таблица 1

Ультрафиолетовые спектры ПАУ в элюенте
ацетонитрил—вода (60÷40), 40°С

ПАУ	Пики для идентификации (длина волны, нм)	Длина волны для количественного анализа, нм
Флуорен	190, 206, 232, 262, 284, 290 300, 310S, 360S	262
Антрацен	190, 252, 264S, 300, 310 358	252
Флуорантен	190, 212, 222, 236, 286, 300, 324, 332, 344, 352, 360	236
Пирен	190, 198, 212, 242, 250, 264, 268, 274, 284S, 286, 290S, 306, 322, 328, 334, 350S, 360	242
Перилен	190, 200, 240, 232, 452, 286S, 316, 350S, 360	252
1,2-бензпирен (бенз(а)пирен)	190, 198, 204, 230, 236, 246S, 250S, 266 272, 278, 282, 288, 300, 306S, 310S, 318, 324, 332, 348S, 354, 360S	288
3,4-бензпирен (бенз(а)пирен)	190, 200S, 204S, 234, 264, 276, 284, 290, 296, 318S, 320, 324S, 384, 360	296
1,12-бензперилен	190, 196, 202, 238, 290, 296, 302, 324, 330, 336, 346, 352, 360	302

S — плечо

Таблица 2

Результаты градуировки индивидуальных ПАУ

ПАУ	Диапазон масс при градуи- ровке	λ_x	t_R	S^t_R	b	S^b_R
Флуорен	0,10—0,30	262	198	1,8	126	3
Антрацен	0,01—0,10	252	236	0,5	410	0,5
Флуорантен	0,02—0,10	326	277	0,2	333	16
Пирен	0,01—0,06	242	303	0,2	38	8
Перилен	0,06—0,24	252	520	0,6	31	12
1,2-бензпирен	0,15—0,60	288	628	0,5	25	5
3,4-бензпирен	0,02—0,40	296	718	2,7	32	18
1,12-бензперилен	0,10—1,20	303	911	0,5	11	20

t_R — время удерживания компонента, с; S^t_R — его относительное квадратич-
еское отклонение, %; λ_x — длина волны при измерении, нм; b — градуировоч-
ный коэффициент, с/мкг; S^b_R — его относительное среднее квадратическое
отклонение, %.

тору: отсутствие отклонения нулевой линии при различных длинах волн при снятии спектра элюента, а также чистота элюента. Единственная трудность для оператора — наблюдение за показаниями детектора при сменах длин волн, что осложняется при детектировании узких и плохо разделенных пиков, поскольку нельзя устанавливать время сканирования менее 1,2 с. Это также вносит ограничения на детектирование узких пиков, располагающихся в начале хроматограммы.

В принципе многоволновое детектирование призвано экономить время по «выуживанию» присутствующих в пробе компонентов, так как вместо многократного введения пробы в хроматографирующей при разных длинах волн можно сразу наблюдать искомые пики и соответствующую им длину волны. Однако использование четырехволнового и большего количества длин волн затрудняет чтение хроматограммы и к ним прибегают редко, например, при анализе проб неизвестного состава.

Проведенная нами трехволновая детекция искусственной смеси ПАУ при 230, 250 и 280 нм показала, что измерения при 280 нм наименее информативны ввиду низкой чувствительности к изучаемым ПАУ при данной длине волны.

Таким образом, методом обращенно-фазной хроматографии проведено разделение, количественный анализ и УФ-идентификация ряда ПАУ на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром» с УФ-детектором. В данной работе не рассматривались условия подготовки проб к анализу, так как для различных экологических объектов (почва, вода, воздух, физиологические материалы, пищевые продукты) они различны. Однако с помощью приведенных градуировочных коэффициентов (коэффициентов чувствительности) можно рассчитать необходимую степень концентрирования извлекаемого экстракцией компонента для анализа на данном хроматографе. Кроме того, измеряя спектр определяемого компонента на различных участках хроматограммы и сравнивая его с табл. 1, можно идентифицировать вещество и убедиться в его чистоте, т. е. полноте отделения от мешающих компонентов пробы. Очевидно, что чувствительность прибора тесно связана с трудоемкостью подготовки пробы для анализа и ее концентрированием: чем чувствительнее анализ, тем короче подготовительная процедура и меньше потери при концентрировании следов компонента, определяемого на уровне его предельно допустимой концентрации. Сравнение результатов хроматографических анализов органических соединений, растворенных в природных водах [5], показало, что применение таких селективных детекторов, как флуориметрический, электрохимический, электронного захвата и термоионный снижает предел определения от нескольких микрограммов до уровня нанограммов в литре воды по сравнению с универсальными пламенно-ионизационным и УФ-детекторами. Поэтому применение последующих серий хроматографа «Милихром», снабженного ЭВМ, более мощным насосом (12 МПа), блоком градиентного элюирова-

ний и высокочувствительными флуориметрическим и электрохимическим детекторами (наряду со спектрофотометрическим в ультрафиолетовой и видимой области) существенно облегчит контроль объектов окружающей среды.

Список литературы: 1. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М., 1987. 464 с. 2. Хроматографический анализ окружающей среды. М., 1979. 608 с. 3. Щебор Г., Митера И. Определение токсичных органических веществ в водной среде. I. Полиароматические углеводороды//Sb. USCHT Prazе. F. 1988. № 27. С. 125—154. РЖХим. 1989. 23Г444. 4. Стыскин Е. Л., Ицксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М., 1986. 288 с. 5. Surba P., Henpi-on M., Rosset R. Analyse de la matiere organique contenue dans des eaux de distribution par les methodes seif//Analyses. 1989. 17, N 4. С. 163—184.

Поступила в редколлегию 10.06.91

СОДЕРЖАНИЕ

Ларин В. Н., Хоботова Э. Б. Механизм ионизации меди и алюминия и создание безотходных экологически чистых технологий	3
Хоботова Э. Б. Анодная пассивация меди в щелочных растворах	13
Хименко М. Т., Алексеева Л. А. Термодинамические характеристики дипольных взаимодействий в некоторых чистых жидкостях	27
Хименко М. Т., Карпушина С. А. Некоторые структурные характеристики жидких сложных эфиров	31
Кабакова Е. Н., Бережная Т. А., Александров В. В. Вторичные стандарты для градуировки гальванических элементов при измерении рН спиртоводных растворов с большой ионной силой	36
Кравченко М. С., Осыка В. Ф., Юрченко Л. Н., Бутец С. П. Унификация способов подготовки проб для определения тяжелых металлов в природных и сточных водах	42
Мчедлов-Петросян Н. О., Цивадзе А. Ю., Сузов Ю. Н., Трофимов В. А. Колебательные спектры фенолфталеина и его аналогов в твердом состоянии	49
Иванова Е. Ф., Вьюнник И. Н., Набока И. А., Сафахан, Сузов Ю. Н. Влияние температуры, электролита и разведения апротонным компонентом на молекулярное состояние 1-гексанола	55
Калугин В. Д., Переверзева Е. Б., Науменко Т. А. Влияние оксидов в поверхностном слое ниобия на разряд Sn (II) и Sn (IV)-содержащих частиц	61
Мчедлов-Петросян Н. О., Клещевникова В. Н. Протолитические равновесия красителя бенгальского розового в мицеллярных растворах бромидов цетильтриметиламмония	65
Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Испытание метода интерпретации сложных равновесий в растворах с помощью данных имитационного моделирования	72
Кафтанов А. З., Индык Л. И. Опыт измерения химического состава руд, концентратов и пылей Хибинского и Прибалтийского месторождений	78
Луговая З. А., Чуев В. П., Матвеевская Н. А., Шевченко Л. И., Евкова Л. И. Механохимическая деструкция клинического декстрана	86
Дзюба Н. П. Связь между N-H кислотностью замещенных бензосульфонида и основностью апротонных дипольных растворителей в жидкой и газовой фазах	89
Иванова Е. Ф., Кийко С. М. Свойства некоторых жидких аминов и их смесей с водой	92
Шкляев С. А., Солод Н. В., Сумская Н. Р., Герич С. В. Анализ ряда поликлинических ароматических углеводов на микроколонном хроматографе Милихром	113

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 378

Химический анализ и экология

Редактор *З. Н. Щегельская*
Художественный редактор *Т. П. Короленко*
Технический редактор *И. А. Омельченко*
Корректор *Л. А. Емельянова*

Сдано в набор 09.02.93. Подписано в печать 23.09.93. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 7,5. Усл. кр.-отт. 7,75. Уч.-изд. л. 8,5. Изд. № 2177: Зак. 1142. Заказное.

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

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

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 378

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И АНАЛИТИКА
СОДЕРЖАНИЕ

И. Н. Ходосов, В. В. Ходосов. Влияние температуры на кинетику и механизм окисления органических соединений	3
О. В. Аношин. Анализ органических соединений в водных растворах	13
М. Т. Каваринина, С. А. Макарова. Термодинамические характеристики взаимодействия в водных растворах	27
М. Т. Каваринина, С. А. Макарова. Структурные характеристики сложных эфиров	31
Е. Н. Березина, Т. А. Калашникова, И. Ф. Игнатьев. Исторические стандарты радиуровки галванических элементов при измерении pH спиртовых растворов с большой ионной силой	36
М. С. Осыка, В. Ф. Терещенко, Л. А. Афанасьев, С. П. Умрищев. Подготовка проб для определения содержания металлов в природных и сточных водах	42
П. О. Петросян, Н. О. Циприш, А. Ю. Сидор, В. Н. Трофимов, В. А. Матвеев. Спектры флуоресценции и их применение в твердом состоянии	49
Е. Ф. Вильямс, Н. П. Набоков, В. В. Сидоренко, Суров Ю. Н. Температуры электролиза и разложения органических соединений	55
В. Д. Переворзгова, Е. Б. Носов, С. А. Макарова. Влияние окислов и кислотного слоя на поверхности на разряд при электролизе содержащих частицы	61
П. О. Петросян, Н. О. Циприш, А. Ю. Сидор, В. Н. Трофимов, В. А. Матвеев. Равновесие бенгальского розового в водных растворах бромидов триметиламмония	65
А. А. Ходосов, Ю. В. Макарова. Исследование механизма окисления сложных веществ в растворах с помощью данных из кинетического моделирования	72
А. А. Ходосов, Ю. В. Макарова. Опыт измерения содержания серебра в руде	78
А. А. Ходосов, В. П. Макарова, Н. А. Макарова, Л. Н. Еванов, И. Механохимическая деструкция глинистых минералов	88
М. П. Связь между N-H кислотностью и основностью динитрильных соединений	92
Е. Ф. Вильямс, С. М. Сидоренко. Влияние температуры на кинетику электролиза	98
С. А. Солодов, Н. В. Сидоренко, Н. П. Макарова, В. А. Макарова. Влияние температуры на кинетику электролиза	102

Служба литературы
Харьковский государственный университет
310003 Харьков, ул. Восточная, 17
Харьковская городская типография № 16
Украина, 310003 Харьков, ул. Университетская, 16

