

К-14038

П305110

ВЕСТНИК

ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 236

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ.
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1982

1 р.



Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236, 1—97.

V.N. Karazin National University



00250221

8

**ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 236

**Физическая химия растворов.
Электрохимия**

Редактор *Л. Ф. Кизилова*
Художественный редактор *В. Е. Петренко*
Технический редактор *Л. Т. Момот*
Корректоры *И. И. Коновалова, Л. А. Федоренко*

Информ. бланк № 7387.

Сдано в набор 30.03.82. Подп. в печать 18.10.82. БЦ 09372. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Вис. печать. 6 печ. л. 6,25 кр.-отт. 7 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Изд. № 956. Зак. 549. Цена 1 р.

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

Харьковская городская типография № 16
310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК

ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 236

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ.
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ

«ВИЩА ШКОЛА»

1982

УДК 543.70.

Физическая химия растворов. Электрохимия. — Вестн. Харьк. ун-та, № 236. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1982. — 97 с.

Вестник содержит статьи, посвященные вопросам физико-химии растворов электролитов, электрохимии, ионных равновесий и комплекссообразования в растворах, физико-органической химии.

Нормативные материалы приведены по состоянию на 1 января 1982 г.

Для специалистов и научных работников.

Редакционная коллегия: Д. Н. Грицан (отв. ред.), А. П. Радченкова (отв. секр.), В. В. Александров, А. А. Бугаевский, Н. Т. Гладкий, И. К. Ищенко, В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачев.

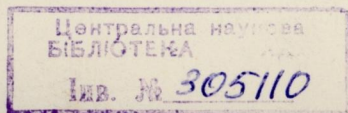
Печатается по решению Ученого совета химического факультета Харьковского университета (протокол № 1 от 23 января 1981 г.).

Адрес редакционной коллегии: 310077, Харьков-77, пл. Дзержинского, 4, Харьковский государственный университет, химический факультет, тел. 40-17-73.

Редакция естественнонаучной литературы

Б 1805000000—084
М226(04)—82

© Харьковский государственный университет, 1982



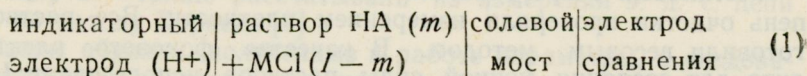
В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук,
Е. Н. КАБАКОВА

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КИСЛОТНОСТИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Задачей стандартизации измерений кислотности в любых растворителях является введение таких методов, которые обеспечивали бы максимальное приближение измеряемой величины рН к теоретической мере кислотности — $\lg a_{H^+}$.

В продолжение работы [1] мы попытались применить метод стандартизации рН-метрической установки, предложенный Н. П. Комарем [2], в неводном растворителе. В качестве неводного растворителя выбрали 100%-ный метанол-растворитель, наиболее близкий по свойствам к воде, для которого разработаны образцовые буферные растворы [3].

Метод стандартизации измерений рН, предложенный Н. П. Комарем, сводится к исследованию э. д. с. цепи с переносом (I):



Как стандартную систему используют раствор сильной кислоты HA. В неводных растворителях с этой целью удобно использовать раствор HCl.

Э. д. с. цепи (I) связана с активностью H^+ -иона по уравнению $E_I = E_0 + E_g - \theta \lg a_{H^+}$ (1), $E_0 + E_g = E^\circ$ или $E_I = E^\circ - \theta \lg m_{H^+} - \theta \lg \gamma_{H^+}$ (2), $\lg \gamma_{H^+}$ представляется в виде полинома $-\lg \gamma_{H^+} = \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} - bI$ (3),

где A, B — коэффициенты Дебая — Хюккеля; a, b — эмпирические параметры. Таким образом получаем выражение

$$E_I = E^\circ - \theta \lg m_{H^+} + \theta \left[\frac{A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} - bI \right]. \quad (4)$$

Оставляя постоянной концентрацию H^+ -иона, меняя ионную силу (I) раствора с помощью добавок нейтрального электролита

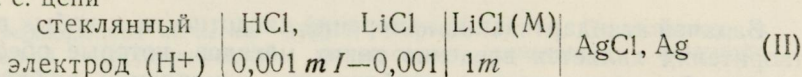
и считая $E^\ominus$ величиной, не зависящей от I , получают систему условных уравнений, решая которую, находят величину $E^\ominus$ и параметры уравнения (3) a и b .

Зная $E^\ominus$, можно определить рН исследуемого раствора по уравнению

$$\text{pH} = E_i/\theta - E^\ominus/\theta. \quad (5)$$

Но величина $E^\ominus$, в которую входят стандартный потенциал индикаторного электрода, потенциал электрода сравнения и диффузионный потенциал, присуща только данной установке. Знание параметров уравнения (3) дает нам набор коэффициентов активности H^+ -иона на широком интервале ионных сил, а это позволяет контролировать величину постоянной установки $E^\ominus$.

Чтобы определить параметры уравнения (4), измеряли э. д. с. цепи



в 100%-ном метаноле в интервале ионных сил 0,001—2 m . Для работы выбрали стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07, использовавшийся в неводных растворителях [4] и широко применяющийся для определения рН, а также хлорсеребряный электрод, приготовленный термоэлектrolитическим методом [2]. Стеклянный электрод калибровали в цепи без переноса против водородного электрода. Все измерения проводили при $t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ с помощью установки, описанной в [1].

Метиловый спирт очищали по известной методике [5], степень очистки проверяли измерением плотности. Все растворы готовили весовым методом. В качестве фоновго электролита для создания ионной силы раствора использовали LiCl (о. с. ч.), как хорошо растворимую соль.

Э. д. с. цепи (II) в зависимости от ионной силы раствора приводим ниже:

	I	0,001	0,01015	0,02608	0,05326	0,08183	0,1044
— э. д. с. (В)		0,3639	0,3690	0,3667	0,3634	0,3612	0,3607
	I	0,2410	0,5122	0,7515	1,1101	1,5182	1,9952
— э. д. с. (В)		0,3570	0,3527	0,3504	0,3463	0,3437	0,3393

При расчете ионной силы принимали HCl и LiCl полностью диссоциированными электролитами. Результаты обработки данных на ЭЦВМ М-20 — величина $E^\ominus$, параметры a и b , их дисперсии и интервальные значения отражены ниже:

$E^\ominus$ (В)	$S_{E^\ominus}^2 \cdot 10^6$	a (Å)	S_a^2	b	$S_b^2 \cdot 10^4$
$-0,5518 \pm 0,0006$	0,85	$9,6 \pm 0,8$	1,77	$-0,130 \pm 0,012$	4,0

Интервальные значения приведены с надежностью $\alpha=0,95$.

Коэффициенты Дебая — Хюккеля в 100%-ном метаноле рассчитаны по формулам

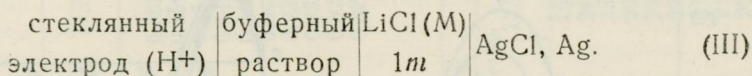
$$A = \frac{1,82455 \cdot 10^6 \sqrt{d}}{\sqrt{DT}} \quad (6); \quad B = \frac{50,2904 \sqrt{d}}{\sqrt{DT}} \quad (7)$$

$$A=1,6855$$

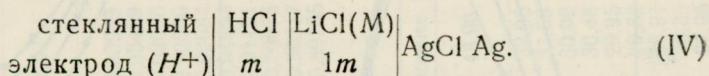
$$B=0,4522$$

Величины плотности (d) и диэлектрической проницаемости (D) взяты из работ [5, 6].

Для сравнения рН-метрическую ячейку калибровали по методу АНБС с помощью образцовых буферных растворов [3] в цепи



Калибровочный график использовали для определения рН растворов HCl в интервале концентраций 0,001—1*m* из измерений э. д. с. цепи



Для этих же растворов величины рН определяли, используя E° по формуле (5). Полученные результаты отличаются не более чем на 0,03 ед. рН.

Кроме того, для подтверждения достоверности результатов величину E° также рассчитывали из измерений э. д. с. цепи (IV) по методу Харнеда [7].

Таким образом, полученные в работе параметры, а следовательно, и коэффициенты активности γ_{H^+} на фоне LiCl можно использовать для стандартизации измерений рН в 100%-ном метиловом спирте.

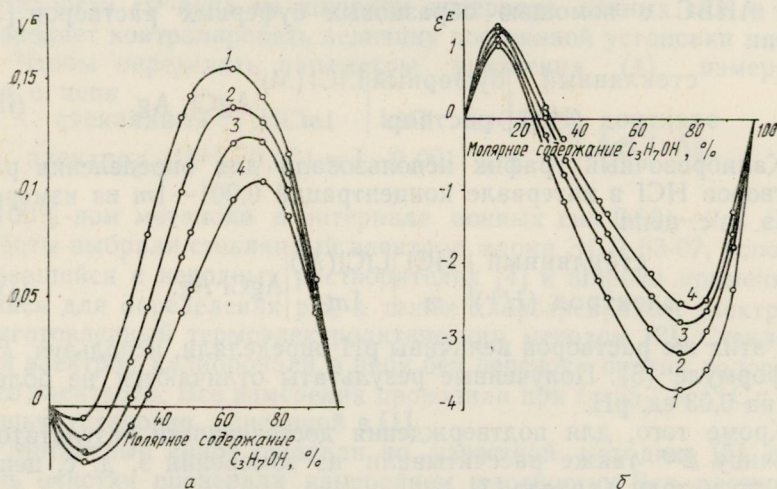
Список литературы: 1. Александров В. В., Бережная Т. А., Кобакова Е. Н. Сопоставление методов стандартизации рН-метрических установок. — Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы № 2885/79 Деп. 2. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах кислот и оснований средней силы. — Очерки современной геохимии и аналитической химии. — М.: Наука, 1972. — 604 с. 3. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика/Пер. с англ. Изд. 2-е. — Л.: Химия, 1972. — 400 с. 4. Границы применимости стеклянных электродов различных марок в смесях изопропилового спирта и ацетона с водой/В. В. Александров, Т. А. Бережная, Л. Т. Лебедева и др. — Электрохимия, 1977, 13, с. 610. 5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы их очистки. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 518 с. 6. Albright P. S., Gosting L. J. Dielectric Constants of the methanol-water system from 5 to 55°. — Journ. of Amer. Chem. Soc., 1946, 68, № 6, p. 1061—1063. 7. Харнед Г., Оуен Б. Физическая химия растворов электролитов/Пер. с англ. — М.: Изд-во иностр. лит., 1952. — 628 с.

Поступила в редколлегию 20.12.80.

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,
В. В. ЛИТИНСКАЯ, Г. П. ХОМЕНКО

ИЗБЫТОЧНЫЕ ОБЪЕМЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ СИСТЕМЫ ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ — ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Данная работа является продолжением исследований избыточных объемов V^E и диэлектрических проницаемостей ϵ^E жидких бинарных систем [1, 2]. Измерены плотности (табл. 1) и ди-



Зависимость избыточных объемов (а) и диэлектрических проницаемостей (б) от состава системы изопропиловый спирт — диметилсульфоксид при разных температурах, °С: 1 — 20; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 60.

электрические проницаемости (табл. 2) растворов изопропилового спирта в диметилсульфоксиде в широком диапазоне концентраций при температурах 20—60°C. Зависимости избыточных объемов и диэлектрических проницаемостей системы изопропиловый спирт — диметилсульфоксид от состава при некоторых температурах представлены на рисунке. Зависимости сложные, с двумя экстремумами, причем минимуму V^E соответствует максимум ϵ^E , максимуму V^E — минимум ϵ^E . Положение экстремумов изменяется с ростом температуры. Так, минимум V^E при 20°C лежит при 10%-ном мольном содержании, при 60°C — при 13%-ном мольном содержании изопропилового спирта в смеси. Максимум же соответственно при 65 и 70%-ном мольном содержании. Максимум избыточной диэлектрической проницаемости практически соответствует минимуму $V^E \approx 12\%$ мольного содержания изопропилового спирта. Минимум ϵ^E смещен по сравне-

Таблица 1

t °C	Мольное содержание C ₃ H ₇ OH, %							
	0,00	11,78	27,70	33,89	45,60	48,90	64,37	73,74
15		1,06436	1,00914	0,98816	0,94976	0,93949	0,89111	0,86282
20	1,10083	1,05930	1,00414	0,98343	0,94512	0,93489	0,88697	0,85913
25	1,09566	1,05403	0,99932	0,97858	0,94062	0,93020	0,88197	0,85409
30	1,09065	1,04923	0,99449	0,97384	0,93595	0,92556	0,87744	0,84970
35	1,08569	1,04421	0,98969	0,96905	0,93126	0,92084	0,87281	0,84512
40	1,08058	1,03934	0,98490	0,96429	0,92659	0,91623	0,86814	0,84067
45	1,07559	1,03440	0,98002	0,95953	0,92150	0,91121	0,86337	0,83606
50	1,07050	1,02942	0,97522	0,95493	0,91609	0,90675	0,85885	0,83141
55	1,06556	1,02437	0,97043	0,94990	0,91234	0,90217	0,85397	0,82677
60	1,06046	1,01939	0,96566	0,94508	0,90752	0,89735	0,84937	0,82206
							83,15	92,26
								100

Таблица 2

t °C	Мольное содержание C ₃ H ₇ OH, %							
	0	11,78	27,70	33,89	45,60	48,90	64,37	73,74
15		45,61	39,81	37,55	33,37	32,06	27,04	25,03
20	47,24	45,06	39,12	37,01	32,72	31,56	26,42	24,53
25	46,50	44,56	38,45	36,48	32,12	30,99	25,92	23,79
30	45,97	43,93	37,71	35,88	31,53	30,48	25,26	23,42
35	45,38	43,32	37,20	35,27	30,88	29,95	24,70	22,78
40	44,73	42,64	36,65	34,70	30,28	29,32	24,16	22,29
45	44,12	42,04	36,08	34,06	29,62	28,91	23,73	21,84
50	43,59	41,43	35,61	33,68	29,12	28,35	23,24	21,29
55	42,99	40,85	35,09	33,26	28,80	27,95	22,77	20,83
60	42,37	40,33	34,62	32,81	28,37	27,43	22,62	20,42
							83,15	92,26
								100

нию с максимумом V^E в сторону увеличения содержания изопропилового спирта. Он лежит в интервале 75 (20°C) — 80 (60°C) % мольного содержания последнего.

Глубина экстремумов на обеих зависимостях изменяется существенно. С ростом температуры глубина минимума V^E и максимума ϵ^E увеличиваются, а также растет интервал концентраций, в котором V^E имеет отрицательные, а ϵ^E положительные значения. Глубина же максимума V^E , минимума ϵ^E с ростом температуры уменьшается, как и интервал концентраций, в котором V^E имеет положительные, а ϵ^E отрицательные значения. Очевидно, причины, вызывающие наблюдаемый концентрационный ход V^E и ϵ^E в системе изопропиловый спирт — диметилсульфоксид, одинаковы.

Обширные исследования М. И. Шахпаронова [3] показали, что в системах, характеризующихся положительными отклонениями от закона Рауля, избыточные диэлектрические проницаемости отрицательны. При отрицательных отклонениях от закона Рауля избыточные диэлектрические проницаемости могут быть положительными и отрицательными. Исследуемая нами система, следовательно, характеризуется отрицательными отклонениями от закона Рауля. В таких же системах разнородные молекулы притягиваются сильнее однородных [4].

Значит, смещение усиливает общее молекулярное взаимодействие, затрудняя выход молекул в пар. Межмолекулярное взаимодействие в растворах многообразно. Оценить удельный вес конкретного вида взаимодействия трудно. Однако в обзоре [5] отмечено, что систематические исследования V^E приводят к качественной картине межмолекулярных взаимодействий. Хотя объемные изменения — результат многочисленных явлений, происходящих при смещении, сопоставление с другими избыточными термодинамическими величинами (G^E , H^E , C_p^E и т. д.) и результатами нетермодинамических исследований (спектроскопия, диэлькометрия и др.) позволило сделать вывод о причинах концентрационной зависимости избыточных объемов. Положительные значения V^E приписываются Вандер Ваальсовым силам взаимодействия, отрицательные — сильным специфическим взаимодействиям, а S-образный характер является результатом того, какой из названных эффектов в данном интервале концентраций преобладает.

Таким образом, одновременное исследование и сопоставление избыточных объемов и диэлектрических проницаемостей дает более широкую информацию о системе.

Список литературы: 1. Хименко М. Т., Гриценко Н. Н. Объемные и диэлектрические свойства растворов этиленгликоля и диэтиленгликоля в воде, ацетоне и метаноле. — Журн. физ. химии, 1977, 51, с. 476—477. 2. Хименко М. Т., Литинская В. В. Избыточные диэлектрические проницаемости и объемы некоторых смешанных растворителей при разных температурах. — Вестн. ХГУ, вып. 11, с. 3—7. 3. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. — М.: Изд-во МГУ, 1963. — 282 с. 4. Ере-

мин Е. Н. Основы химической термодинамики. — М.: Высш. школа, 1974. — 338 с. 5. Handa Y. P., Benson G. C. Volume changes on mixing two liquids, a review of the experimental techniques and the literature data. — Fluid Phase Equilibria, 1979, 3, p. 185—249.

Поступила в редколлегию 23.12.80.

УДК 532.77+541.8

А. И. КРУГЛЯК, канд. хим. наук,
Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук,
М. Н. БУСЛАЕВА, канд. хим. наук,
С. М. КИЙКО

ОБ АССОЦИАЦИИ ЭТИЛЕНДИАМИНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

При исследовании структуры и поворотной изомерии этилендиамин методом газовой электронографии [1] установлено, что наиболее стабильной в газовой фазе является гош-конформация, причем доля других конформаций не превышает 5%. Для проверки данных о поворотной изомерии этилендиамина был проведен конформационный анализ молекулы этилендиамина методом ППДП/2. Установлена [2] возможность существования этилендиамина в двух конформациях — гош- и транс-, причем гош-конформация всего на 3,7 кДж/моль стабильнее, чем транс-конформация. Результаты этих работ хорошо согласуются с данными квантово-механического анализа этилендиамина, предпринятого в работе [3], в которой расширенным методом Гюккеля исследовано вращение вокруг связи С—С в этилендиаминах.

В расчетах не принималось во внимание межмолекулярное взаимодействие между молекулами, и, таким образом, бралась только одна изолированная молекула. Вопрос же об ассоциации этилендиамина в жидком состоянии является особенно важным, учитывая его способность (теоретически по крайней мере) к образованию ассоциатов посредством N—H связей, а также за счет диполь-дипольного взаимодействия, и роль, которую она может играть при изучении свойств растворов и процессов комплексообразования в них.

В твердом состоянии этилендиамин образует цепи [4], связанные между собой N—H—N связью (3,26 Å). Это значит, что между молекулами этилендиамина наблюдается слабая водородная связь.

Водородная связь между молекулами жидкого этилендиамина рассмотрена в работах [5, 6], в которых исследована температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{ст}$) и дипольного момента (μ). На зависимости $\epsilon_{ст}$ — T отсутствуют прерывы или скачки при переходе к жидкому переохлажденному состоянию; значение параметра Кирквуда близко к единице. Исходя из этого [5] сделан вывод о том, что этилендиамин проявляет свойства такие же, как и полярные жидкости,

не обладающие водородной связью. К такому же мнению приходят авторы [6], основываясь на отсутствии зависимости μ от температуры. С этими логичными и обоснованными выводами нельзя не согласиться.

Однако отсутствие водородной связи не может служить веским доказательством существования этилендиамина в мономер-

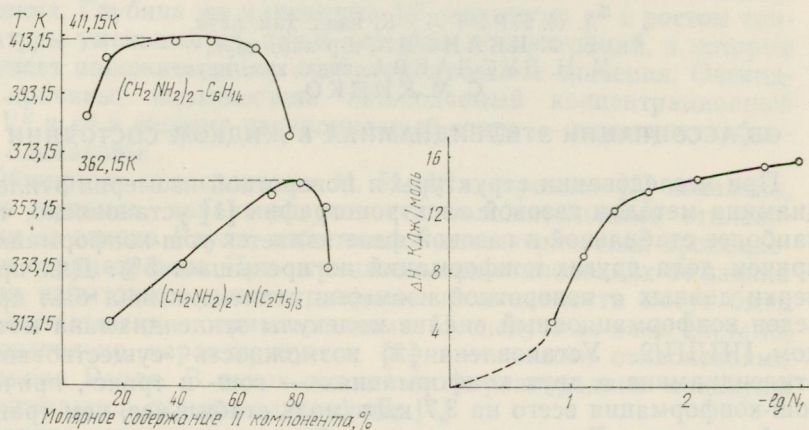


Рис. 1. Диаграммы взаимной растворимости этилендиамина с гексаном и триэтиламином.

Рис. 2. Интегральные энтальпии растворения этилендиамина в гексане при 298,15 К.

ном состоянии. Достаточно высокое значение его дипольного момента ($\mu = 1,84$ Д) свидетельствуют о том, что жидкие ассоциаты в этилендиаmine могут образовываться за счет диполь-дипольного взаимодействия. Это предположение подтверждают также высокая температура кипения (390, 35 К при 1013 гПа), теплота испарения (45,5 кДж/моль при 298, 15 К), довольно высокое значение константы Трутона (25,68 — почти такое же, как и для воды), а также ограниченная растворимость с некоторыми жидкостями (например, с гексаном и даже триэтиламином), которая определена нами по методу Алексеева (рис. 1).

Чтобы выяснить справедливость предположения об ассоциированном состоянии жидкого этилендиамина, мы определяли его вязкость в интервале 283, 15—323, 15 К вискозиметром Оствальда закрытого типа. Точность термостатирования составляла $\pm 0,05^\circ$. Очищали этилендиамин и другие органические жидкости по известным в литературе методикам. Далее, по уравнению Панченкова

$$\eta = Ad^{4/3} T^{1/2} \left(\operatorname{ch} \frac{\varepsilon_{cr}}{RT} - 1 \right) \quad (1)$$

оценивали среднюю энергию межмолекулярного взаимодействия в жидком этилендиамина, которая оказалась равной 16,5 кДж/моль. В данном случае под этой характеристикой подразумевается энергия, необходимая для разрыва всех связей в 1 моле жидкого этилендиамина.

Чтобы проверить правильность полученного результата, мы изучили интегральные энтальпии смешения этилендиамина с гексаном. Измерения проводились в адиабатическом калориметре, в интервале концентраций этилендиамина 0,2—3% в смеси (система этилендиамин—гексан, как указывалось ранее, имеет ограниченную растворимость с ВКТР 373К) при 298,15 К. Как видно из концентрационной зависимости величин $\Delta H_{\text{см}}$ этилендиамина с гексаном (рис. 2), интегральные энтальпии смешения этилендиамина с гексаном положительны, увеличиваются с разбавлением, что характерно для ассоциированных жидкостей. Первая интегральная энтальпия растворения этилендиамина в гексане (при молекулярном содержании этилендиамина, %) составила 15,7 кДж/моль и может характеризовать энергию разрыва связей в ассоциатах этилендиамина (при условии, что в этой области концентраций этилендиамин мономерен, т. е. в области больших разбавлений равновесие $(En)_k \rightleftharpoons kEn$ смещается вправо.

Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [7], в которой методом математического моделирования равновесий также установлено наличие равновесия $(En)_k \rightleftharpoons kEn$ и определена константа ассоциации, которая оказалась равной 0,7717.

Таким образом, этилендиамин в жидком состоянии довольно сильно ассоциирован. Наиболее вероятный механизм межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию ассоциатов — диполь-дипольное взаимодействие между молекулами этилендиамина.

Список литературы: 1. Yokozeki Akimichi, Kuchitsu Kozo. Structure and rotational isomerism of ethylenediamine as studied by gas electron diffraction. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, № 11, p. 2926—2930. 2. Pople J. A., Segal G. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB_2 and AB_3 system. — Journ. Chem. Phys., 1966, 44, p. 3289—3296. 3. Blyholder G., Coulson C. A. Basis of extended Huckel formalism. — Theor. Chim. Acta, 1968, 10, f. 4, p. 316—324. 4. Ikada E. Dielectric behavior of ethylenediamine oligomer. — Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ., 1967, 45, № 4—5, p. 352—362. 5. Kimura Ko., Toshiyasu Y., Fujishiro R. The dipole moment of the oligomer of ethylenediamine. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 39, № 8, p. 1681—1683. 6. Jamet — Delcroix, S. et Gillier — Pandraud H. Determination de la structure cristalline de l'ethylenediamine $NH_2-CH_2-CH_2NH_2$ — C. R. Acad. Sci. Paris, 1972, 274, serie C, № 8, s. 771—773. 7. Бондарь А. Г., Филалов Ю. Я., Попович О. Т. Моделирование и исследование на ЭВМ термодинамических характеристик химических равновесий в двойных жидких системах. — Укр. хим. журн., 1979, 45, № 1, с. 30—32.

Поступила в редколлегию 13.12.80.

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

ТЕРМОДИНАМИКА ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ БЛАГОРОДНОГАЗОВОГО ТИПА

Сольватация частиц является одним из основных факторов, определяющих свойства растворов. Особенно важна роль сольватации в растворах электролитов, где энергия взаимодействия ион — растворитель существенно больше энергии взаимодействия растворитель — растворитель. Однако вычисление на основании модельных представлений термодинамических характеристик сольватации ионов в различных по химической и физической природе растворителях часто не дает удовлетворительного совпадения с экспериментальными данными. Эти расхождения могут быть объяснены различными причинами. С одной стороны, при делении экспериментальных суммарных величин, относящихся к стехиометрической смеси ионов, не разработаны общие принципы определения ионных составляющих. С другой стороны, применяемые для расчета модели учитывают, как правило, лишь процессы образования первичного комплекса иона и борновскую поляризацию всего объема раствора, хотя, несомненно, в процесс сольватации вносят свой вклад и последующие сольватные слои, но количественный учет этих вкладов затруднен.

Возможен и другой подход к расчету энергетики последовательных стадий сольватации ионов, а именно, на основе экспериментальных данных, без использования каких-либо модельных представлений. Этот подход [1] позволит выяснить некоторые существенные детали процесса сольватации, скорректировать независимые экспериментальные данные, полученные различными методами и в различных научных школах. Такой подход оказался возможным для расчета энергетики последовательных стадий процесса гидратации ионов благородногазового типа. Для других растворителей нет всех необходимых экспериментальных данных для некоторых стадий.

В качестве исходного состояния приняты ионы в газовой фазе и растворитель в жидкой фазе, в качестве конечного — гидратированные ионы в растворе (условия стандартные). Переход из начального в конечное состояние совершается следующим образом. Из жидкого растворителя испаряется n молей воды, равное координационному числу иона в растворе. В газовой фазе образуется первичный гидрат иона путем последовательного присоединения молекул воды к иону от $n_h=1$ до $n_h=n$. Затем газобразный первично гидратированный ион конденсируется в жидкий растворитель. При этом образуются связи между молекулами воды, находящимися в первичной оболочке, и молекулами

жидкой воды, т. е. образуются вторичная и последующие гидратные оболочки. Кроме того, имеет место борновская поляризация жидкой фазы под действием иона.

Энергетика процесса гидратации ионов представлена следующим уравнением:

$$\Delta Y_{c,i}^0 = n \cdot \Delta Y_{\text{исп}} + \sum \Delta Y_{n_k-1, n_k} + \Delta Y_{\text{конд}} + \Delta Y_{\text{Б}}. \quad (*)$$

Здесь Y — термодинамическая функция (G , H или S) процесса гидратации иона; $\Delta Y_{\text{исп}}$ относится к процессу испарения 1 моля воды; $\sum \Delta Y_{n_k-1, n_k}$ является суммой термодинамических функций процесса последовательного присоединения молекул воды к иону в газовой фазе. $\Delta Y_{\text{конд}}$ относится к процессу конденсации ионного газового кластера в жидкий растворитель и образования вторичной и последующих гидратных оболочек. $\Delta Y_{\text{Б}}$ определяется борновской поляризацией.

В настоящее время все члены уравнения (*), за исключением $\Delta Y_{\text{конд}}$, могут быть получены на основании независимых экспериментальных данных, если известны координационные числа сольватации (КЧС) ионов. Следовательно, можно получить численное значение $\Delta Y_{\text{конд}}$. В расчете использовались следующие данные. $\Delta H_{c,i}^0$ получены по правилу аддитивности из суммарных $\sum \Delta H_{c,i}^0$ [2] для электролитов при условии $\Delta H_{c, \text{Na}^+}^0 = -472,9$ кДж/моль по Дракину [3]. Величины $\sum \Delta H_{c,i}^0$ взяты из сводки Воробьева как наиболее надежные [2], $\Delta S_{c,i}^0$ — из сводки Васильева, Золотарева, Капустинского и др. [4]. Величины $\Delta G_{c,i}^0$ рассчитаны по уравнению $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Значения КЧС катионов взяты из сводки [5]. Для ионов Li^+ и Na^+ расчет производился для двух значений КЧС (4 и 6). КЧС анионов принималось равным КЧС изоэлектронных катионов. В расчете использовались гольдшмидтовские значения кристаллографических радиусов ионов r_i с поправкой на КЧС иона (Δr —3% для КЧС=4 и +6% для КЧС=8).

Для определения эффективного радиуса воды были использованы данные о рассеянии рентгеновских лучей водными и неводными растворами электролитов. Оказалось, что расстояние между катионом и кислородом молекулы растворителя $r_{\text{о-м}}$ для данного иона в воде, спиртах, карбоновых кислотах и амидах остается постоянным (таблица) [6]. Во всех этих растворителях в процессе сольватации ионов реакционным центром является атом кислорода. Разность ($r_{\text{о-м}} - r_i$) для всех катионов во всех кислородсодержащих растворителях оказалась постоянной и равной $1,48 \cdot 10^{-10}$ моль. Это значение и было принято в качестве эффективного радиуса молекулы воды. Значение диэлектрической проницаемости воды (78,54 при 25°C) и $d\epsilon/dT = -0,377$ взято из [7]. Величины $\sum \Delta H_{n_k-1, n_k}$ и $\sum \Delta G_{n_k-1, n_k}$ взяты из работ Кебарле и сотр. [8, 9]. Если максимальное число молекул

Ион (КЧС)	Li ⁺ (4)	Li ⁺ (6)	Na ⁺ (4)	Na ⁺ (6)	K ⁺ (6)	Rb ⁺ (8)	Cs ⁺ (8)	F ⁻ (6)	Cl ⁻ (6)	Br ⁻ (8)	I ⁻ (8)
$r_i \cdot 10^{-10} \text{ м}$	0,73	0,78	0,95	0,98	1,33	1,54	1,70	1,33	1,81	2,02	2,27
$r_i + 2r_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-10}$	3,69	3,74	3,88	3,94	4,29	4,50	4,66	4,29	4,77	4,98	5,23
$-\Delta H_{c,i}^\circ$	587,2	587,2	472,8	472,8	388,1	364,0	339,7	452,3	311,8	280,9	240,4
$-\Delta G_{c,i}^\circ$	559,7	559,7	454,7	454,7	380,9	360,0	336,7	414,0	290,5	264,2	230,4
$-\Delta S_{c,i}^\circ$	92,1	92,1	61,1	61,1	26,0	13,4	10,0	128,5	71,6	56,2	33,7
$n \cdot \Delta H_{\text{исп}}$	166,2	249,3	166,2	249,3	249,3	332,4	332,4	249,3	249,3	332,4	332,4
$n \cdot \Delta G_{\text{исп}}$	34,3	51,5	34,3	51,5	51,5	68,6	68,6	51,5	51,5	68,6	68,6
$n \cdot \Delta S_{\text{исп}}$	442,3	663,6	442,3	663,6	663,6	884,5	884,5	663,6	663,6	884,5	884,5
$-\Sigma \Delta H_{n_k-1, n_k}$	405,4	514,2	307,1	403,3	333,5	388,7	366,5	386,6	290,0	367,9	319,7
$-\Sigma \Delta G_{n_k-1, n_k}$	272,8	302,1	194,1	222,6	152,7	144,8	125,1	228,0	115,9	118,8	113,8
$-\Sigma \Delta S_{n_k-1, n_k}$	444,8	711,3	379,1	606,3	606,3	818,0	809,6	531,8	583,7	825,1	690,4
$-\Delta H_{\text{Б}}$	189,1	186,5	179,8	177,1	162,6	155,0	149,7	162,6	146,3	140,1	133,4
$-\Delta G_{\text{Б}}$	185,9	183,3	176,7	174,1	159,8	152,4	147,2	159,8	143,8	137,7	131,1
$-\Delta S_{\text{Б}}$	10,9	10,9	10,0	10,0	9,6	8,8	8,8	9,6	8,4	8,0	7,5
$-\Delta H_{\text{конд}}$	158,9	135,7	152,2	141,8	141,8	152,7	155,9	152,3	124,9	108,4	119,8
$-\Delta G_{\text{конд}}$	135,4	125,8	118,3	109,5	119,8	131,5	133,1	77,6	82,3	76,2	54,1
$-\Delta S_{\text{конд}}$	78,7	33,5	114,2	108,4	73,6	71,1	76,6	251,0	142,8	107,5	237,2
$\Delta H_{\text{пол}}$	7,3	113,6	13,9	107,5	107,5	179,5	176,5	97,0	124,4	224,0	212,4
$-\Delta G_{\text{пол}}$	101,3	74,3	84,0	58,1	68,3	62,9	64,5	26,1	30,8	7,7	14,6
$\Delta S_{\text{пол}}$	363,6	630,1	328,0	555,2	589,9	813,4	808,4	413,0	520,6	777,0	664,4
$-\Delta h_{\text{конд}}$	39,8	22,2	37,7	25,1	25,1	18,8	20,9	37,7	20,9	12,6	14,6
$-\Delta g_{\text{конд}}$	33,5	20,9	29,3	16,7	20,9	16,7	16,7	12,6	12,6	10,5	6,3
$-\Delta S_{\text{конд}}$	20,9	6,3	29,3	16,7	12,6	8,4	10,5	41,8	25,1	12,6	37,7

воды, присоединившейся к иону в газовом кластере, оказывалось меньше КЧС для данного иона, то недостающие значения $\Delta Y_{n_k-1, n_k}$ получали экстраполяцией зависимости $\Delta Y_{n_k-1, n_k} = f(n_k)$ до нужного значения n . Термодинамические функции процесса испарения воды рассчитаны по уравнениям

$$\Delta H_{\text{исп}} = \lambda - RT \text{ и } \Delta G_{\text{исп}} = 2,303 RT \lg P_1/P_2,$$

где λ — скрытая молярная теплота испарения воды; P_1 — парциальное давление паров воды при 25°C; P_2 — атмосферное давление. Как видно из данных таблицы, величины $\Delta H_{\text{исп}}$, $\Delta G_{\text{исп}}$ и $\Delta S_{\text{исп}}$ отрицательны. Следовательно, гидратация ионов благородногазового типа не заканчивается созданием первичной сольватной оболочки, но включает вторичный и, возможно, в некоторых случаях — третичный сольватные слои. Последующий за первичным сольватный слой у изоэлектронных катионов и анионов примерно одинаково прочен ($\Delta H_{\text{конд. катион}} \approx \Delta H_{\text{конд. анион}}$), но более упорядочен ($|\Delta S_{\text{конд. катион}}| < |\Delta S_{\text{конд. анион}}|$) и менее устойчив ($|\Delta G_{\text{конд. катион}}| > |\Delta G_{\text{конд. анион}}|$) у анионов по сравнению с катионами.

Представляет интерес сравнение величин термодинамических функций процесса конденсации газового ионного кластера, относенных к одной молекуле воды первичного гидратного слоя $\Delta y_{\text{конд}} = \Delta Y_{\text{конд}}/n$. Величина $\Delta y_{\text{конд}}$ представляет удельное свойство иона. Ионы образуют ряды: по прочности связи между водой первичного и вторичного гидратных слоев

$$\begin{aligned} \text{Li}^+ (4) \approx \text{Na}^+ (4) \approx \text{F}^- > \text{Na}^+ (6) \approx \text{K}^+ > \text{Li}^+ (6) \approx \text{Cs}^+ \approx \\ \approx \text{Cl}^- \approx \text{Rb}^+ > \text{I}^- > \text{Br}^-; \end{aligned}$$

по устойчивости

$$\begin{aligned} \text{Li}^+ (4) > \text{Na}^+ (4) > \text{Li}^+ (6) \approx \text{K}^+ > \text{Na}^+ (6) \approx \text{Rb}^+ \approx \text{Cs}^+ > \text{F}^- \approx \\ \approx \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-; \end{aligned}$$

по упорядоченности

$$\begin{aligned} \text{F}^- > \text{I}^- > \text{Na}^+ (4) > \text{Cl}^- > \text{Li}^+ (4) > \text{Na}^+ (6) > \text{K}^+ \approx \text{Br}^- > \text{Cs}^+ > \\ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ (6) \end{aligned}$$

Сумма $(n\Delta Y_{\text{исп}} + \Delta Y_{\text{конд}}) = \Delta Y_{\text{пол}}$ по смыслу аналогична энергетическим затратам процесса образования полости в жидкой фазе для помещения в нее первично гидратированного иона. Однако этот процесс включает не только разрыв связей между молекулами жидкой воды и раздвигания их, но и переориентировку молекул воды как образующих стенку полости, так и расположенных в области, прилегающей к стенке полости, для подготовки их к взаимодействию с молекулами воды первичного

гидратного слоя иона. Роль переориентации наглядно видна при сопоставлении $\Delta Y_{\text{пол}}$ для двух ионов, K^+ и F^- , имеющих одинаковые размеры (r_i), но противоположные знаки. Процесс образования полости в жидкой воде характеризуется следующими закономерностями:

$$\Delta H_{\text{пол}} > 0; \Delta S_{\text{пол}} > 0, \text{ но } \Delta C_{\text{пол}} < 0.$$

Таким образом, использование независимых, но скоррелированных экспериментальных данных дает возможность расчета энергетики отдельных стадий процесса гидратации ионов. Эти сведения могут быть привлечены для построения модели гидратации и других теоретических моделей.

Список литературы: 1. Иванова Е. Ф., Кийко С. М. Расчет энергетики отдельных стадий процесса гидратации ионов благородногазового типа. — Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Иваново, 1979, с. 145—148. 2. Воробьев А. Ф. Термодинамика водных растворов электролитов. — В кн.: Совр. проблемы физ. химии. — М.: Изд-во МГУ, 1972, 6, с. 165—192. 3. Дракин С. И. Строение первой сольватной оболочки ионов в растворах и кристаллических сольватах. — В кн.: Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1978, с. 56—60. 4. Наиболее вероятные значения химических теплот, энергий и энтропий гидратации ионов при бесконечном разведении/В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, А. Ф. Капустинский и др. — Журн. физ. химии, 1960, 34, с. 1763—1767. 5. Дракин С. И., Шпакова С. Г., Дель Пино Х. Строение аквокомплексов в богатых водой кристаллогидратах и координационные числа ионов в растворах. — Физика молекул, 1976, вып. 2, с. 75—90. 6. Иванова Е. Ф. Развитие и экспериментальная проверка идей Н. А. Измайлова о координации растворителя ионами. — Вестн. Харьк. ун-та, № 192. Вопросы физ. химии, 1979, вып. 10, с. 8—12. 7. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. — М.: Стандарты, 1972. — 410 с. 8. Dzidic I., Kebablar. Hydration of the Alkali Ions in the Gas Phase. Enthalpies and Entropies of Reactions $M^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightleftharpoons M^+(H_2O)_n$ — Journ. Phys. Chem., 1970, 74, № 7, p. 1466—1474. 9. Arshadi M., Yamdagni, Kebablar P. Hydration of Halide Negative Ions in the Gas Phase. II. Comparison of Hydration Energies for the Alkali Positive and Halide Negative Ions. — Journ. Phys. Chem., 1970, 74, № 7, p. 1475—1482.

Поступила в редколлегию 16.12.80.

УДК 541.17/54—16

В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук,
Т. И. ГРИЦАН

О КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ ЖЕЛЕЗА-2 И КАДМИЯ

Ранее изучалась бинарная система соосажденных оксалатов железа-2 и цинка [1—3], при этом установили факт неограниченной взаимной растворимости компонентов системы в твердом состоянии. Сопоставление кинетических характеристик реакции

термолиза твердых растворов (ТР) с величиной энтальпии смешения ($\Delta H_{см}$) ТР позволило сделать вывод: зависимость скорости термолиза ТР от состава определяется зависимостью от состава величины $\Delta H_{см}$.

Чтобы проверить этот вывод, изучали продукты совместного осаждения системы $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Рассмотрена кинетика и стехиометрия реакции термолиза оксалата кад-

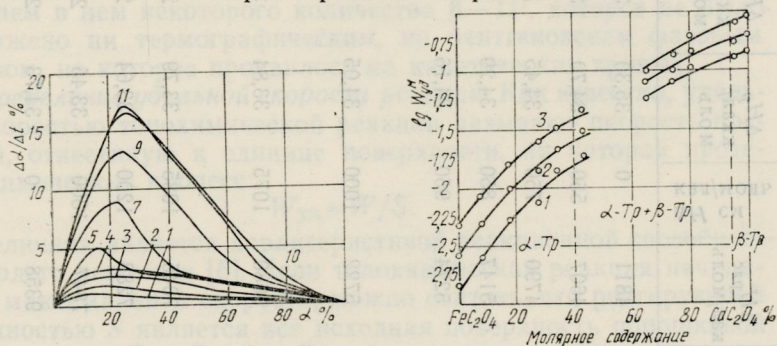


Рис. 1. Зависимость скорости реакции термолиза $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ от степени превращения α для препаратов 1—5, 7, 9—11 системы соосаженных оксалатов железа-II и кадмия при 360°C .

Рис. 2. Фазовый состав и зависимость $\lg W_{уд}^M$ термолиза соосаженных оксалатов железа-II и кадмия от их состава для температур, $^\circ\text{C}$: 1—350; 2 — 360, 3 — 370.

мия [4] при $350\text{—}380^\circ\text{C}$ и установлено, что суммарный процесс протекает в основном по схеме $\text{CdC}_2\text{O}_4 = \text{Cd} + 2\text{CO}_2$ $\Delta H_{298} = -29,3$ ккал/моль (1), а скорость его после прохождения через максимум тормозится продуктом реакции — жидким металлом.

Химическим и термографическим исследованием, а также рентгеновским фазовым анализом продуктов совместного осаждения оксалатов железа-2 и кадмия установлен факт ограниченной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии: на основе решетки $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется α -ТР, в котором предельное молярное содержание CdC_2O_4 составляет около 40%, и β -ТР, образующийся на основе решетки тригидрата оксалата кадмия, в котором молярное содержание оксалата железа составляет, вероятно, не более 5% [5]. В препаратах промежуточных составов существуют одновременно обе фазы ТР.

Вид кинетических кривых. Зависимость скорости реакции от степени превращения (α) вещества показана на рис. 1. Здесь скорость выражена отношением прироста α к приросту времени (в мин). Эти кривые получены по ранее применявшейся нами газообъемной методике при постоянном (атмосферном) давлении [4]. Скорость термолиза препаратов 1—4 (номера препаратов и их состав приведены в таблице) проходят через пологий максимум, но, начиная с препарата 5, появляется острый

№ пробы	Молярное содержание CdC_2O_4 %	g, г	$S_{\text{уд}}$ м ² /г	$-\lg W_{\text{уд}}^{\text{м}}$ при °C			$\Delta H_{\text{рас}}$ ккал/моль	$\Delta H_{\text{см}}$ ккал/моль	ΔH_p ккал/моль	$\Delta H'_p$ ккал/моль	E ккал/моль
				350	360	370					
1	0	0,1439	27,9	2,8819	2,5825	2,3204	4811	0	35,30	35,30	51,4 ± 2
2	7,9	0,1483	24,7	2,5907	2,3095	2,0440	4607	550	34,70	34,27	50,4 ± 0,2
3	17,7	0,1539	20,6	2,2844	1,9944	1,7785	4790	750	34,45	33,49	46,3 ± 4
4	28,2	0,1598	16,8	2,1248	1,8404	1,5764	5147	850	34,29	32,76	50,2 ± 1
5	33,8	0,1630	14,6	1,8421	1,6631	1,4815	5274	950	34,16	32,32	33,1 ± 0,7
6	43,2	0,1683	11,9	(2,0246)	(1,7922)	(1,5357)					(44,9 ± 3)
				1,7245	1,5326	1,3345	5722	1000	34,05	31,71	35,8 ± 1
7	65,2	0,1807	7,3	(2,0452)	(1,7101)	(1,4485)					(54,6 ± 6)
				1,2358	1,0893	1,0020	6680	1075	33,84	30,30	21,5 ± 5
				(1,7751)	(1,4929)	(1,2378)					(49,4 ± 1)
8	74,6	0,1861	6,9	1,0975	1,0034	0,8421	7045	1085	33,79	29,74	23,5 ± 6
9	80,5	0,1894	6,3	0,9795	0,8753	0,7051	7283	1200	33,64	29,27	25,8 ± 6
10	95,2	0,1977	5,3	0,8883	0,7357	0,5767	7847	1300	33,45	28,28	28,0 ± 2
11		0,2004	4,9	0,8386	0,6928	0,5206	9358	0	34,73	29,30	29,2 ± 3

максимум скорости, после которого скорость реакции снижается до уровня скорости реакции препарата 4. С переходом от препарата 5 к препарату 9 это снижение скорости реакции до указанного уровня наступает при все больших значениях степени превращения в соответствии с уменьшением содержания в препарате оксалата железа и α -ТР. Появление острого максимума скорости на кривой препарата 5 обусловлено, как мы полагаем, присутствием в нем некоторого количества β -ТР, которое не было обнаружено ни термографическим, ни рентгеновским фазовым анализом, но которое проявилось на кинетических кривых.

Определение удельной скорости реакции. Как известно, удельной скоростью топохимической реакции называют скорость последней, отнесенную к единице поверхности, на которой протекает химический процесс:

$$W_{\text{уд}} = W/S.$$

Эта величина является характеристикой реакционной способности твердого вещества [6]. Если топохимическая реакция начинается с максимальной скорости, можно считать, что реагирующей поверхностью S является вся исходная поверхность порошковой навески g , т. е. $S = gS_{\text{уд}}$, где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность исходного вещества. Если же максимальная скорость реакции наступает после некоторого периода возрастания скорости, то произведение $g \cdot S_{\text{уд}}$ необходимо умножить на величину, пропорциональную площади реагирующей поверхности в данный момент времени, и выраженную долей исходной поверхности навески реагента, т. е. в нашем случае на $(1-\alpha)^{2/3}$. Тогда

$$W_{\text{уд}}^m = \frac{W}{S} = \frac{(\Delta\alpha/\Delta t)_m}{(1-\alpha)_m^{2/3} g S_{\text{уд}}} = K_m/g \cdot S_{\text{уд}}, \quad (2)$$

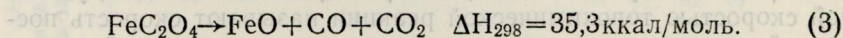
где индекс m означает, что соответствующие величины относятся к максимальной скорости реакции, $K_m = \frac{(\Delta\alpha/\Delta t)_m}{(1-\alpha)_m^{2/3}}$. Следовательно,

но, для определения $W_{\text{уд}}$ необходимо располагать сведениями о величине $S_{\text{уд}}$ исследуемых препаратов. В таблице приведены значения $S_{\text{уд}}$ препаратов системы, предварительно обезвоженных в вакууме при 150°C . Удельная поверхность измерялась методом низкотемпературной адсорбции азота, экспериментальные значения обрабатывались по методу БЭТ. Там же приводятся $\lg W_{\text{уд}}^m$ для каждого препарата при трех температурах. Каждое из приведенных в таблице значений $\lg W_{\text{уд}}^m$ является средним из 3—4 опытов для каждого препарата при указанной температуре.

На рис. 2 показана зависимость $\lg W_{\text{уд}}^m$ — состав системы. Кривые, выражающие эту зависимость, не обладают какими-либо особыми точками, отражающими изменение фазового состава системы.

Величины экспериментальной энергии активации термолитиза каждого препарата приведены в таблице. Они представляют

собой средние значения из результатов расчета по формуле $E = 4,575 \Delta \lg W_{\text{уд}}^m / \Delta 1/T$ для трех интервалов между тремя температурными точками. Можно заметить, что различие между величинами E термоллиза препаратов 1—4 и 5—11 существенно превышает максимальную погрешность определения E , что позволяет отнести эти группы значений E к двум различным реакциям термического разложения препаратов. E порядка 50 ккал/моль (препараты 1—4) определяют скорость термоллиза α -ТР, идущего с образованием оксида металла и для оксалата железа реакция разложения выражается уравнением



Так как $W_{\text{уд}}^m$ определена нами из величин $W_{\text{макс}}$, то значения E порядка 30 ккал/моль (препарат 5—11) обуславливают скорость термоллиза β -ТР, идущего с острым максимумом скорости (рис. 1), по уравнению (1).

Часто скорость топохимической реакции после достижения максимума выражается уравнением [6]:

$$\Delta \alpha / \Delta t = K(1 - \alpha)^{2/3}. \quad (4)$$

В нашей системе постоянство величины K соблюдается в некотором интервале значений α , в реакциях препаратов 1—4 сразу после максимума скорости. На кривых скорость — α препаратов 5—7 постоянство значений K устанавливается только после снижения скорости реакции до уровня, соответствующего скорости разложения препарата 4 (рис. 1), т. е. после того, когда термоллиз β -ТР практически закончился, а термоллиз α -ТР еще продолжается. Значения удельных скоростей термоллиза препаратов 5—7, вычисленные из полученных значений K по формуле $W_{\text{уд}} = K/g \cdot S_{\text{уд}}$, а также значения E , вычисленные из зависимости $\lg W_{\text{уд}} - 1/T$ для препаратов 5—7, приводятся в таблице в скобках. Они практически совпадают со значениями E препаратов 1—4, вычисленными из зависимости $\lg W_{\text{уд}}^m - 1/T$. Это совпадение может рассматриваться как подтверждение того факта, что кинетические кривые препаратов 5—7 выражают скорость двух последовательно идущих реакций термоллиза β -ТР и α -ТР.

Сопоставление термохимических и кинетических параметров реакций термоллиза. В качестве термохимических параметров реакций термического разложения препаратов изучаемой системы мы пользовались величинами энтальпий реакций (ΔH_p) и энтальпий смешения ТР ($\Delta H_{\text{см}}$). Последние были определены из экспериментально полученных величин интегральных энтальпий растворения ($\Delta H_{\text{рас}}$) препаратов в 2М растворе HCl при 298 К.

К вопросу о величине ΔH_p возможны два подхода.

а) Скорость термоллиза препаратов системы определяется скоростью его начальной стадии, которая состоит в образовании оксидов металлов. Существование такой стадии в процессе термоллиза компонентов системы является твердо установленным фактом. В таком случае ΔH_p ТР следует вычислять по уравнению

$$\Delta H_p = x\Delta H_1 + (1-x)\Delta H_2 - \Delta H_{см} = \Delta H_{ид} - \Delta H_{см},$$

где ΔH_1 и ΔH_2 — энтальпии термоллиза 1 и 2-го компонентов соответственно; x — молярная доля первого компонента; $\Delta H_{ид}$ — энтальпия термоллиза идеального ТР. Энтальпия термоллиза оксалата кадмия, протекающего с образованием CdO , равна 34,73 ккал/моль — величина, полученная на основе данных [7].

б) Величина ΔH_p ТР представляет собой сумму энтальпий реакций (1) и (3). В таком случае ΔH_p ТР получается по уравнению

$$\Delta H'_p = x\Delta H_3 + (1-x)\Delta H_1 - \Delta H_{см} = \Delta H'_{ид} - \Delta H_{см},$$

где ΔH_3 — энтальпия реакции (3) разложения оксалата железа; ΔH_1 — энтальпия реакции (1) термоллиза оксалата кадмия.

Все термохимические данные имеются в таблице.

Характер связи между $W_{уд}^M$, с одной стороны, и ΔH_p и $\Delta H_{см}$ — с другой, можно установить, используя соотношение Поляни-Эванса [8], связывающее энергию активации E реакции с ее тепловым эффектом:

$$E_{экз} = B - \beta|\Delta H| \text{ и } E_{энд} = B + (1-\beta)\Delta H, \quad (5)$$

где B и β — постоянные в пределах данной серии однотипных реакций, $E_{экз}$, $E_{энд}$ — энергии активации экзотермической и эндотермической реакции соответственно. Учитывая эндотермический характер термического разложения препаратов

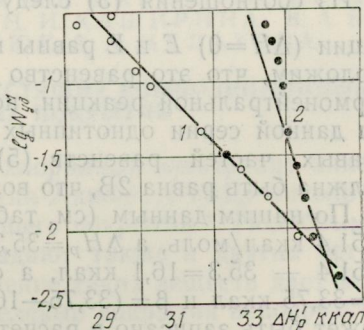


Рис. 3. Зависимость $\lg W_{уд}^M$ для температуры 370°C от $\Delta H'_p$ (1) и ΔH_p (2) реакций термоллиза соосаженных оксалатов железа-II и кадмия.

нашей системы и заменив в уравнении Аррениуса $W_{уд} = A \cdot \exp^{-E/RT}$ E ее значением из (5), после логарифмирования получим $\lg W_{уд} = C - \sigma \cdot \Delta H$, где $C = \lg A - \lg e/RT \cdot B$, $\sigma = \lg e/RT(1 - \beta)$.

В рассматриваемом здесь случае связи удельной скорости реакций термоллиза бинарных ТР с ΔH этих реакций

$$\lg W_{уд}^M = C - \sigma \Delta H_{ТР} = C - \sigma/\Delta H_{ид} - \Delta H_{см}. \quad (6)$$

Эта зависимость может иметь линейный характер в том случае, если между C и $\Delta H_{\text{ТР}}$ также существует линейная связь. Известно, что между $\lg A$ и E самых различных реакций наблюдается приблизительно линейная зависимость, известная под названием «компенсационного эффекта» [9]. Поэтому можно ожидать, что связь между $\lg W_{\text{уд}}$ и $\Delta H_{\text{ТР}}$ также будет близка к линейной до того предела, пока задаваемые значения $\Delta H_{\text{ТР}}$ будут относиться к однотипным реакциям.

На рис. 3 приведен график зависимости $\lg W_{\text{уд}}^m$ от ΔH_p (прямая 2) и $\Delta H_p'$ (прямая 1), на котором видно, что линейная зависимость между параметрами в обоих случаях соблюдается для α —ТР и оксалата железа, которые реагируют при термоллизе однотипно. Точки, соответствующие препаратам 7—10 и особенно оксалату кадмия, существенно отклоняются от прямой (2) для зависимости $\lg W_{\text{уд}}^m - \Delta H_p$, но более удовлетворительно располагаются вблизи прямой $\lg W_{\text{уд}}^m - \Delta H_p'$.

Уравнение (6) можно использовать для оценки величины $\Delta H_{\text{см}}$ ТР. Так как $C - \sigma \cdot \Delta H_{\text{ид}} = \lg W_{\text{ид}}$, то

$$\Delta H_{\text{см}} = \lg W_{\text{уд}} - \lg W_{\text{ид}} / \sigma = \frac{\lg W_{\text{уд}} - \lg W_{\text{ид}}}{1 - \beta} \frac{RT}{\lg t}. \quad (7)$$

Зная величину удельной скорости реагирования чистых компонентов, ТР и состав последних, можно определить величину логарифма отклонения удельной скорости от аддитивности — $(\lg W_{\text{уд}} - \lg W_{\text{ид}})$. Для расчета $\Delta H_{\text{см}}$ необходимо знать величину β . Один из возможных подходов к решению этого вопроса основан на следующих соображениях.

Из соотношения (5) следует, что для термонеutralной реакции ($\Delta H = 0$) $\bar{E}$ и E равны постоянной B , а сумма $\bar{E} + E = 2B$. Положим, что это равенство соблюдается не только в случае термонеutralной реакции, но также для любой реакции, хотя бы данной серии однотипных реакций и, следовательно, сумма правых частей равенств (5) $B - \beta(\Delta H) + B + (1 - \beta)\Delta H$ также должна быть равна $2B$, что возможно, если $\beta = 0,5$.

По нашим данным (см. таблицу), для оксалата железа $E_{\text{энд}} = 51,4$ ккал/моль, а $\Delta H_p = 35,3$ ккал/моль, следовательно, $E_{\text{экз}} = 51,4 - 35,3 = 16,1$ ккал, а сумма $E_{\text{экз}} + E_{\text{энд}} = 67,5 = 2B$, тогда $B = 33,75$ ккал и $\beta = (33,75 - 16,1) / 35,3 = 0,5$. В таком случае (7) может быть записано в расчетной форме:

$$\Delta H_{\text{см}} = (\lg W_{\text{уд}} - \lg W_{\text{уд}}) 9,157. \quad (7a)$$

Приводим средние результаты расчета $\Delta H_{\text{см}}$ совместно осажденных оксалатов железа = 2 и кадмия по (7a) из величин $\lg W_{\text{уд}}^*$ при 350, 360 и 370°C.

№ препарата	2	3	4	5	6	
$\Delta H_{\text{см}}$ (эксперим.)	550	750	850	950	1000	кал/моль
$\Delta H_{\text{см}}$ (расч.)	750	1300	1200	1600	1400	кал/моль

Вычисленные для каждой из этих температур величины $\Delta H_{\text{см}}$ отличаются от приводимых средних величин на $\pm 5-20\%$. По сравнению с величинами $\Delta H_{\text{сма}} = \text{ТР}$, полученными калориметрическими измерениями, вычисленные по (7а) $\Delta H_{\text{см}}$ выше на 40—80%, т. е. совпадают по порядку величины с экспериментально определенными значениями.

Таким образом, уравнение (7а) может быть использовано для оценки величины энтальпии смешения ТР по величине отклонения логарифма удельной скорости реакции ТР от его аддитивного значения.

Список литературы: 1. Грицан Т. И., Корниенко В. П. Термоліз твердих розчинів оксалатів заліза-2 та цинку. — Вісн. Харк. ун-ту, 1971, № 73. Хімія, вип. 2, с. 33—36. 2. Корниенко В. П., Грицан Т. И. Ентальпія змішування і швидкість термолізу оксалатних твердих розчинів. — Доп. АН УРСР, 1973, № 3, серія Б, с. 257—259. 3. Корниенко В. П., Грицан Т. И. Энтальпия смешения и скорость термоліза оксалатных твердых растворов. — Кинетика и катализ, 1974, 15, вып. 6, с. 1431—1435. 4. Корниенко В. П., Дубровская М. Н., Грицан Т. И. Термическое разложение оксалата кадмия. — Кинетика и катализ, 1968, 9, вып. 3, с. 535—541. 5. Корниенко В. П., Грицан Т. И., Кач Е. Л. О взаимной растворимости оксалатов железа-2 и кадмия. — Журн. неорган. химии, 1968, 13, вып. 10, с. 2695—2700. 6. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций. — М.: Химия, 1974. — 220 с. 7. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с. 8. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд. АН СССР, 1954. — 350 с. 9. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. — М.: Химия, 1978. — 360 с.

Поступила в редколлегию 26.12.80.

УДК 621.357.7

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук,
Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук, Н. И. КАШИРИНА, В. А. БОРИ-
СОВА, О. А. ДОМЕНЮК, А. А. МАЛАХОВА

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

При введении в сульфатно-хлоридный электролит никелирования небольших количеств бутин-2-диол-1,4 (БД) никель осаждается на катоде в виде блестящего покрытия *. Подобным блескообразующим действием обладают также и другие органические вещества. Так как применение таких веществ дает возможность получать блестящие никелевые покрытия непосредственно в гальванической ванне, что позволяет исключить последующую трудоемкую операцию — полировку и большие непроизводительные потери никеля, некоторые блескообразующие добавки нашли применение в гальваностегии. Однако важный для теории

* Блестящие электролитические покрытия/Под ред. Ю. Матулиса. — Рига: Минтис, 1969. — 615 с.

электродных процессов и электрокристаллизации металлов вопрос о механизме блескообразующего действия органических веществ до сих пор остается неясным. Это обстоятельство затрудняет совершенствование технологии электролитического никелирования и научно обоснованный поиск новых эффективных блескообразующих добавок.

В данном сообщении приведены некоторые результаты исследования механизма блескообразующего действия БД при электроосаждении трехслойных никелевых композиционных покрытий, содержащих в качестве неметаллической фазы (наполнителя) каолин и высокодисперсную цементную пыль, улавливаемую электрофильтрами на цементном заводе.

Для электроосаждения никеля применялись электролиты, содержащие (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — $250 \div 300$; NaCl — $10 \div 15$; H_3BO_3 — $30 \div 40$; $\text{pH} = 4,5 \div 5,5$. Кроме того, в электролит I — для электроосаждения первого (полублестящего) слоя дополнительно вводился формальдегид (60%-ный) в количестве 0,1—0,3 мл/л; в электролит II — для электроосаждения второго (блестящего) слоя — хлорамин Б — 2,0—2,5 г/л и БД (27%-ный) — 1,0—1,5 мл/л; для электроосаждения третьего композиционного слоя никеля применялся электролит III (электролит II + суспензия каолина ОПС — экстра — 0,625 г/л) или электролит IV (электролит II + суспензия цементной пыли 0,625 г/л). Объем раствора — 100 мл; анод — никелевая, катод — медная пластины; рабочая поверхность анода в два раза превышала поверхность катода; катодная плотность тока 3,0—3,5 а/дм²; выход по току никеля составлял 95,3—96,1%; температура электролита 50°С; раствор перемешивался мешалкой.

При указанных условиях никель осаждался из электролитов III и IV в виде зеркально-блестящих покрытий. Измерение блеска полученных покрытий проводили на универсальном фотометре ФМ-56 при наклоне образца к эталону (σ) равном 22,5°. Предварительно было установлено, что именно такому значению угла наклона соответствует максимальный блеск осадка. Экспериментальные данные показали, что наиболее высоким блеском обладают электролитические осадки никеля, полученные из электролита IV. Измеренная при помощи твердомера ПМТ-3 зависимость микротвердости никелевых покрытий H , от плотности тока I , полученных из электролитов I—IV, представлена на рис. 1.

В ходе исследований определялись также другие характеристики полученных электролитических осадков никеля.

Толщина покрытий определялась методом струи по ГОСТ-3003-58. При этом исследовалась зависимость толщины покрытия от плотности тока и продолжительности электролиза. Установлено, что качественные равномерные по толщине покрытия получаются в тех пределах I_k и t , которым соответствует линейная зависимость толщины покрытия от указанных параметров.

Адгезия электролитических осадков никеля определялась по изгибу образца. Испытания показали, что покрытие, полученное из электролита IV, не отслаивается от подложки вплоть до излома ее, что свидетельствует о хорошем сцеплении с основой.

Исследования коррозионной устойчивости покрытий проводились в специальной камере с влажной атмосферой, в которую

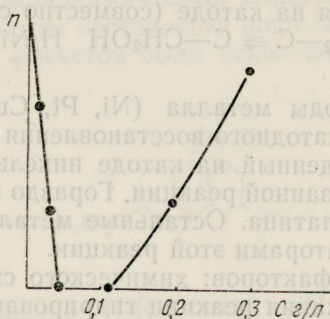
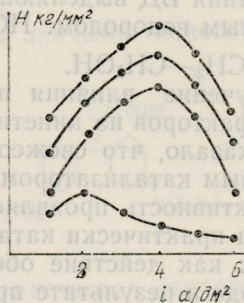


Рис. 1. Зависимость микротвердости никелевых покрытий от плотности тока в электролитах I—IV.

Рис. 2. Влияние концентрации 1,4-бутиндиола на скорость седиментации суспензии ЦП в электролите IV.



впрыскивался 3%-ный раствор хлористого натрия в количестве 150 мл/ч на 1 м³ камеры. Результаты испытаний, проведенных в заводской лаборатории, показали высокую коррозионную устойчивость покрытий, полученных из исследуемых электролитов.

Определение пористости покрытий также дало хорошие результаты. Полученные покрытия имели не более 15 пор на 1 дм² поверхности, т. е. удовлетворяли требованиям, предъявляемым к защитно-декоративным никелевым покрытиям.

Важное значение для выяснения механизма блескообразующего действия БД имеют результаты исследования его электрохимического поведения.

Сравнение $I - \Delta\phi_k$ -кривых, снятых в гальванодинамическом режиме при электроосаждении никеля из электролитов I и II, показывает, что БД заметно повышает катодную поляризацию. Однако возрастание $\Delta\phi$, обусловленное адсорбцией БД на границе электрод — раствор, само по себе не может обеспечить электроосаждение блестящих никелевых покрытий.

Решающая роль в механизме блескообразующего действия БД принадлежит способности этого вещества препятствовать накоплению пузырьков водорода на поверхности катода и тем самым устранять помехи для нормального протекания процесса электрокристаллизации никеля.

Во-первых, это происходит вследствие того, что формирующийся на растущей поверхности катода ориентированный

полярными концами в сторону раствора слой молекул БД приводит к уменьшению краевого угла смачивания в системе металл—раствор—пузырек водорода, т. е. БД устраняет физико-химическую неоднородность и неравнодоступность поверхности катода, обусловленную одновременным протеканием процессов электрокристаллизации никеля и выделения водорода.

Во-вторых, осаждение никеля сопровождается реакцией гидрирования БД выделяющимся на катоде (совместно с никелем) активным водородом: $\text{HOCH}_2-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}/\text{Ni}} \text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Изучение влияния природы металла (Ni, Pt, Cu, Cd, Pb) и др. факторов на кинетику катодного восстановления бутиндиола показало, что свежесаженный на катоде никель является активным катализатором указанной реакции. Гораздо более слабую активность проявляет платина. Остальные металлы не являются практически катализаторами этой реакции.

Так как действие обоих факторов: химического связывания водорода в результате протекания реакции гидрирования и гидрофилизации поверхности катода суммируется, бутиндиол является эффективной добавкой, препятствующей накоплению водорода и формированию его макропузырьков на поверхности катода и тем самым устраняет помехи для нормального протекания процесса электрокристаллизации никеля, обеспечивает выравнивание поверхности покрытия и высокую отражательную способность.

Важным фактором, определяющим качество композиционных покрытий, является устойчивость суспензии — электролита. Установлено, что БД стабилизирует суспензию; зависимость: скорость седиментации частиц цементной пыли — концентрация БД характеризуется, как видно из рис. 2, наличием минимума (максимум устойчивости).

Таким образом, показано, что цементная пыль, улавливаемая электрофильтрами на цементных заводах и являющаяся отходом производства, может быть использована в качестве наполнителя, обладающего комплексом ценных физико-химических свойств. Рекомендован электролит и оптимальные условия электроосаждения блестящих трехслойных композиционных никелевых покрытий.

УДК 543.4

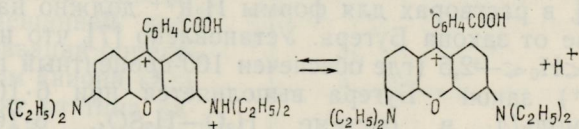
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОНИЗАЦИИ КАТИОНА РОДАМИНА В В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

В ходе исследования кислотно-основных свойств родамина В было обнаружено, что значение концентрационной и смешанной константы ионизации двухзарядного катиона красителя умень-

шается с ростом ионной силы (μ) сильнее, чем это можно предположить на основании известных полуэмпирических уравнений, например, уравнения Дэвиса. Подобное явление может быть вызвано дополнительными взаимодействиями в системе, например, образованием ионных пар. Настоящая статья представляет собой попытку из одних и тех же экспериментальных данных оценить как термодинамическую константу кислотной ионизации, так и константы нестойкости ионных пар.

Для расчетов были использованы значения констант равновесия



(сокращенно: $\text{H}_2\text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{HR}^+ + \text{H}^+$) в растворах серной, хлорной и соляной кислот: концентрационные (K^c), смешанные (K^m) и в шкале функций кислотности H_x . Все константы получены ранее [1—4] спектрофотометрическим методом. При определении смешанных констант рН измеряли стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 в цепи с переносом. Обсуждение результатов основано на спектральной неразличимости катионов красителя и соответствующих им ассоциатов с анионами среды. Небольшие (1—3 нм) смещения полосы HR^+ в концентрированных растворах кислот и солей (дополнительно к изменениям, объясняемым протонизацией) вряд ли можно считать доказательством существования ионных пар, так как спектр нейтральной формы красителя R в концентрированных растворах солей претерпевает подобные же изменения. При определении константы ионизации экспериментально находится величина $\text{p}K = \text{pH} + \lg Q$; (Q — отношение концентраций форм H_2R^{2+} и HR^+ , включая соответствующие им ионные ассоциаты). Подробности определения величин Q (учет влияния эффекта среды на спектры HR^+ и H_2R^{2+}) приведены в [3]. Расчет μ в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, основанный на измерениях рН стеклянным электродом [3, 4], подтверждается данными о равновесном составе разбавленной серной кислоты, полученными методом КРС [5]. Равновесие ионизации формы H_2R^{2+} может быть рассмотрено изолированно от других ступеней ионизации, о чем свидетельствуют значения показателей констант ионизации форм H_3R^{3+} и HR^+ : —7,4 (H_0) и 3,2 соответственно.

Экстраполяция к $\mu = 0$ зависимости ($\text{p}K_{\text{H}_2\text{R}}^m - \mu$) с помощью ряда полуэмпирических уравнений [1, 3, 4] дает существенно различные значения $\text{p}K_{\text{H}_2\text{R}}^T$, хотя на экспериментально изученном интервале эти уравнения практически одинаково описывают

зависимость. Этот метод оценки pK^T считаем поэтому недостаточно надежным. В частности, удачно описывает зависимость уравнение $pK^M = a + b \sqrt{\mu}$ (до $\mu = 3$), что противоречит общепринятой модели концентрированных растворов. Поэтому такая аппроксимация лишь внешне удовлетворительна.

Согласно [6], ионы H_2R^{2+} в водно-солевых и водно-минерально-кислых средах существуют в виде H_2RX_2 . Этим объясняют [6] высокие значения константы димеризации формы H_2R^{2+} в системах с различными анионами (10^3 — 10^5) — более высокие, чем для HR^+ и R . Этот факт мы проверили экспериментально. Согласно [6], в растворах для формы H_2R^{2+} должно наблюдаться отклонение от закона Бугера. Установлено [7], что на интервале — $5,0 \leq H_0 \leq -2,5$ (где обеспечен 100-процентный выход формы H_2R^{2+}) закон Бугера выполняется при $6 \cdot 10^{-6} \leq c \leq 8 \times 10^{-3}$ моль/л в системе $H_2O-H_2SO_4$, $6 \cdot 10^{-5} \leq c \leq 2 \times 10^{-3}$ моль/л в системе H_2O-HCl и $6 \cdot 10^{-6} \leq c \leq 3 \cdot 10^{-4}$ в системе $H_2O-HClO_4$ при фиксированной концентрации кислоты, однако в различных кислотах и при различных их концентрациях значения молярных коэффициентов поглощения могут изменяться на 5—10% [7]. Поэтому данные [6] о высоких константах димеризации, видимо, неверны. Последние были рассчитаны в [6] совокупно с другими параметрами из данных по растворимости, очень малой (10^{-6} — 10^{-7} моль/л), и без анализа погрешностей.

В [6] предполагалось образование частиц $HR^+ \cdot X^-$, оценка константы нестойкости их для $X^- = Cl^-$ равна $3,4 \cdot 10^{-3}$ (необычайно низкое для водных растворов значение). Значения K_{HR}^T и $K_{нест}^T$ были найдены из зависимости $1/K_{HR}^C = 1/K_{HR}^T + [Cl^-]/K_{HR}^T \times$
 $\times K_{нест}^T$.

В то же время зависимость смешанных констант pK_{HR}^M от μ в растворах хлорида калия и нитрата калия на широком интервале μ носит, по нашим данным [1, 2, 4], стандартный характер, и попытка интерпретировать наблюдаемый солевой эффект по [6] ведет к существенному изменению $K_{нест}$ (примерно в 20 раз). К такому же выводу приводит значение $pK_{HR}^C = 3,37$, полученное в [6] при концентрации хлорида калия 1 моль/л. Таким образом, подобная модель для HR^+ -ионов в воде нецелесообразна. Видимо, полученный в [6] тренд величины pK_{HR}^C вызван несовершенством методики ее определения, так как серия опытов по определению pK_{HR}^M и pK_{HR}^C , поставленная нами при концентрации соляной кислоты от $3 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л показала, что солевой эффект вполне учитывается уравнением Дебая [2].

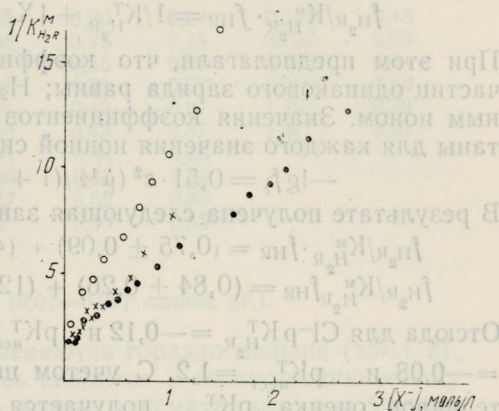
При интерпретации солевого эффекта для величины pK_{H_2R} в данной работе принималось во внимание лишь образование

ионных пар $H_2R^{2+} \cdot X^-$ (ионные тройники $H_2R^{2+} \cdot X_2^-$ считали значительно менее устойчивыми; см. ниже). На изученном интервале ионных сил значение $pK_{H_2R}^M$ с ростом μ увеличивается во всех системах; отсутствует экстремум этой зависимости при ионных силах 0,6—0,8, имеющий место для систем, неидеальность которых описывается уравнением Дэвиса. В пользу гипотезы образования ионных пар говорит и тот факт, что при одинаковом значении ионной силы величина смешанной константы ионизации определяется типом аниона (X^-) и не зависит от типа катиона (H^+ или смесь H^+ , K^+ и Na^+).

Рассмотрим зависимость $1/K_{H_2R}^M$ от $[X^-]$ (рисунок). Для всех изученных систем она практически прямолинейна. (При дальнейшем повышении ионной силы $pK_{H_2R}^M$ продолжает увеличиваться. Например, при концентрации хлорида лития 4,53 моль/л при $pH=1,28$ (HCl) значение $pK_{H_2R}^M$ было найдено равным 1,73). Прежде всего используем упрощенную модель, отнеся по [6] весь солевой эффект за счет ионных пар:

$$1/K_{H_2R}^M = 1/K_{H_2R}^T + [X^-]/K_{H_2R}^T \cdot K_{\text{нест.}}^T \quad (1)$$

Расчет $1/K_{H_2R}^T$ и $1/K_{H_2R}^T \cdot K_{\text{нест.}}^T$ проведен по способу наименьших квадратов (табл. 1). Отклонения рассчитанных значений



Зависимость $1/K_{H_2R}^M$ от $[X^-]$; 20°C:

○ — $HClO_4$; ● — HCl ; × — H_2SO_4

(в последнем случае $[X^-] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$).

Таблица 1
Значения $pK_{H_2R}^T$ и $pK_{\text{нест.}}^T$, рассчитанные по уравнению (1) для различных систем

Системы	$HCl; HCl + NaCl$ $0,05 \leq [Cl^-] \leq 3,2$ моль/л	$HClO_4$ $0,05 \leq [ClO_4^-] \leq 1,5$ моль/л	H_2SO_4 $0,07 \leq [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \leq 1,1$ моль/л
$pK_{H_2R}^T$	$0,18 \pm 0,13$	$0,32 \pm 0,14$	$0,19 \pm 0,06$
$pK_{\text{нест.}}^T$	$0,45 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,03$

$1/K_{H_2R}^M$ от экспериментальных не превышают 10% и составляют в среднем 3%.

Другой подход заключается в попытке выделить из общего солевого эффекта ту часть, которая обусловлена образованием ионных пар. Для этого необходимо учесть коэффициенты активности всех равновесных форм:

$$f_{H_2R}/K_{H_2R}^M \cdot f_{HR} = 1/K_{H_2R}^T + [X^-] f_{H_2R}/K_{H_2R}^T \cdot K_{\text{нест}}^T.$$

При этом предполагали, что коэффициенты активности f для частиц одинакового заряда равны; $H_2R^{2+}X^-$ считали однозарядным ионом. Значения коэффициентов активности были рассчитаны для каждого значения ионной силы по Дэвису:

$$-\lg f_z = 0,51 \cdot z^2 (\mu^{1/2} / (1 + \mu^{1/2}) - 0,2\mu).$$

В результате получена следующая зависимость:

$$f_{H_2R}/K_{H_2R}^M \cdot f_{HR} = (0,75 \pm 0,09) + (4,82 \pm 0,70) f_{H_2R} [Cl^-];$$

$$f_{H_2R}/K_{H_2R}^M f_{HR} = (0,84 \pm 0,26) + (12,5 \pm 1,2) f_{H_2R} [ClO_4^-].$$

Отсюда для $Cl-pK_{H_2R}^T = -0,12$ и $pK_{\text{нест}}^T = 0,8$ для $ClO_4^- pK_{H_2R}^T = -0,08$ и $pK_{\text{нест}}^T = 1,2$. С учетом ширины доверительных интервалов оценка $pK_{H_2R}^T$ получается практически одинаковой.

Однако ввиду неопределенности коэффициентов активности ионного ассоциата $H_2R^{2+} \cdot X^-$ подход является полуколичественным. В частности, аналогичные расчеты были проделаны в предположении, что $H_2R^{2+} \cdot X^-$ ведет себя подобно трехзарядному иону. Для системы $H_2O-HClO_4$ (до $\mu=1$) получено $pK_{H_2R}^T = 0,1$; $pK_{\text{нест}}^T = -0,5$. Возможно, однако, что при этом переоценен вклад «физических» взаимодействий. Кроме того, уравнение Дэвиса само по себе является достаточно приближенным.

Попытаемся теперь учесть неспецифическую часть солевого эффекта использованием функций кислотности. Метод функций кислотности учитывает в принципе коэффициенты активности обеих форм индикатора, входящие в величину H_x , и полученные этим методом значения pK считаются термодинамическими. Однако, если исследуемый реагент не относится к индикаторам того же типа, что и использованные для построения функции H_x , то значение константы ионизации реагента может существенно меняться с изменением кислотности. В работах Винника и сотрудников закономерное изменение pK ряда индикаторов (в частности, третичных аминов [8]), полученных в шкале H_0 , количественно интерпретировано с помощью модели образования ионных пар ($HB^+ \cdot X^-$). Таким образом, кажущееся непочинение индикаторов различных типов функции H_0 объяснено в [8] образованием ионных пар. При протонизации формы HR^+ родамина В наблюдается существенное непостоянство значений pK_{H_2R} , рассчитанных в шкале H_0 . Вместе с тем в шкале H'''

Значения pK_{H_2R} в шкалах H_0 и H'''

$C_{H_2SO_4}$ моль/л	$pK(H_0)$	$pK(H''')$	C_{HCl}	$pK(H_0)$	$pK(H''')$	C_{HClO_4}	$pK(H_0)$
0,074	0,21	0,21	0,049	0,20	0,24	0,544	0,48
0,077	0,18	0,18	0,098	0,15	0,15	0,707	0,56
0,124	0,21	0,21	0,197	0,35	0,26	0,816	0,61
0,153	0,26	0,23	0,296	0,35	0,32	0,979	0,60
0,230	0,31	0,28	0,394	0,42	0,37	1,25	0,70
0,248	0,31	0,26	0,493	0,43	0,37	1,47	0,81
0,307	0,33	0,26	0,591	0,44	0,36		
0,371	0,34	0,28	0,690	0,48	0,38		
0,495	0,42	0,31	0,887	0,52	0,36		
0,619	0,44	0,35	1,08	0,55	0,35		
0,743	0,48	0,37					
1,11	0,54	0,36					

(Погрешность определения pK : $\pm (0,01-0,05)$ единиц pK).

значения pK формы H_2R^{2+} изменяются гораздо меньше (табл. 2). Таким образом, вопрос и здесь сводится к соотношению между H_0 и H''' , так как родамин В можно рассматривать как третичный амин — протонизируется азот [4]. (Поскольку функции H_0 и H_+ в среде серной кислоты с концентрацией, меньшей 10 моль/л, совпадают, считаем, что и в данном случае заряд основания не влияет на характер протонизации).

Если солевой эффект, не учтенный величиной H_0 , отнести за счет образования $H_2R^{2+} \cdot X^-$ и пренебречь зависимостью $K_{\text{нест}}^C$ от μ , имеем $1/K_{H_2R}^{H_0} = 1/K_{H_2R}^T + [X^-]/K_{H_2R}^T K_{\text{нест}}^T$.

Обрабатывая зависимость $1/K_{H_2R}^{H_0}$ от $[X^-]$ по способу наименьших квадратов, имеем $1/K_{H_2R}^{H_0} = (1,59 \pm 0,39) + (8,59 \pm 2,94)[Cl^-]$;

$0,05 \leq C(HCl) \leq 1,1$; $pK_{H_2R}^T = 0,20$; $pK_{\text{нест}}^T = 0,73$; $1/K_{H_2R}^{H_0} = (1,51 \pm 0,11) + (1,91 \pm 0,24)[[HSO_4^-] - [SO_4^{2-}]]$; $pK_{H_2R}^T = 0,18$;
 $pK_{\text{нест}}^T = 0,10$; $1/K_{H_2R}^{H_0} = (1,12 \pm 0,26) + (1,66 \pm 0,23)[HSO_4^-] +$
 $+ (20,4 + 11,8)[SO_4^{2-}]$; $pK_{H_2R}^T = 0,05$.

Последнее уравнение отражает попытку учета взаимодействия H_2R^{2+} с SO_4^{2-} . Однако концентрация сульфата на исследованном интервале составляет не более 5% общего количества H_2SO_4 , и точность оценки коэффициента при $[SO_4^{2-}]$ в последнем уравнении невысока. Поэтому из имеющихся данных получить оценку константы нестойкости $H_2R^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ трудно (хотя значение ее должно быть, видимо, ниже, чем для $H_2R^{2+} \cdot HSO_4^-$).

Наконец, была сделана попытка учесть зависимость $K_{\text{нест}}^{\text{C}}$ от μ при помощи уравнения Дэвиса; при этом $\text{H}_2\text{R}^{2+} \cdot \text{Cl}^-$ считали однозарядным ионом. В растворах соляной кислоты найдено: $1/K_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{T}} = 1,61$; $1/K_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{T}} \cdot K_{\text{нест}}^{\text{T}} = 1,94$. Оценка $\text{p}K_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{T}}$ совпала с полученной выше, значение $\text{p}K_{\text{нест}}^{\text{T}}$ занижено, видимо, вследствие некоторой переоценки солевого эффекта по Дэвису.

Учитывая неопределенность используемых подходов, можно лишь констатировать близость полученных оценок $\text{p}K_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{T}}$ между собой и сравнительно невысокую устойчивость ассоциатов $\text{H}_2\text{R}^{2+} \cdot \text{X}^-$. Поскольку значения H_0 , полученные разными авторами, различаются в пределах $\pm 0,1$, то трудно ожидать лучшего совпадения величин $\text{p}K_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{T}}$, найденных из рН-метрических данных и из значений H_0 .

Поведение одно- и двухзарядных катионов ряда сложных индикаторов (сафранин Т [9], родамин В, родамин 6Ж) в ходе протонизации определяется исключительно типом центра основности. Поскольку протонизация катиона родамина В укладывается в схему, предложенную для протонизации третичных аминов, следует принять, что ассоциация протекает, как и в случае индикаторов более простого строения [8], по протонизованному азоту.

Наблюдаемые эффекты мы интерпретируем следующим образом. Значение $K_{\text{нест}}$ для 1—1 электролитов, оцененное по Бьерруму [10], весьма велико, а критическое расстояние мало ($r_0 = 3,57 \text{ \AA}$). Хотя краситель гидрофобен и катион, видимо, слабо гидратирован, заряд $+1$, как показывают молекулярные диаграммы, сильно делокализован.

В двухзарядном катионе красителя заряд локализован на протонизованном азоте гораздо сильнее; $r_0 = 7,14 \text{ \AA}$ (хотя для подобного катиона расчет r_0 по формуле из работы [10] условен). С нашей точки зрения, главная причина образования ионных пар заключается в сравнительно слабой гидратации протонизованной диалкиламиногруппы. Катион красителя сохраняет способность поляризовать анионы кислот — этим можно объяснить сравнительно низкое значение $K_{\text{нест}}$ для ассоциата с перхлорат-ионом. Протонизованная моноалкиламиногруппа (родамин 6Ж), а тем более первичная аминогруппа гидратированы сильнее, и образование ионных пар менее выражено. Вероятно, «простые» индикаторы нитроанилинового ряда имеют сходные устойчивость и строение ионных пар, тем более, что трудно предположить появление новых особенностей комплексообразования для пары $\text{HSO}_4^- \dots \text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+$ — по сравнению с $\text{HSO}_4^- \dots \text{H}_3\text{N}^+$. По-видимому, ассоциация $\text{H}_2\text{R}^{2+} \cdot \text{X}^-$ с анионом X^- столь же незначительна, как и HR^+ с X^- .

Слабая устойчивость ионных пар $H_2R^{2+} \cdot X^-$ и незначительность изменений видимых и ультрафиолетовых спектров красителя в области доминирования формы H_2R^{2+} при варьировании $[X^-]$ [7] позволяет заключить, что $H_2R^{2+} \cdot X^-$ являются сольватно-разделенными ионными парами. Выполнение закона Бугера для формы H_2R^{2+} подтверждает, что полное преодоление электростатического отталкивания положительных зарядов (локализованных на атомах азота) при димеризации за счет образования частиц $H_2R^{2+} \cdot X_2^{2-}$ и $H_2R^{2+} \cdot X^-$ маловероятно. Это согласуется с выводами о нестойкости частиц $H_2R^{2+} \cdot X_2^{2-}$ и слабой устойчивости частиц $H_2R^{2+} \cdot X^-$, сделанными в настоящей работе. Конечно, такой вывод основан на предположении, что димеризация должна была бы проявиться в спектрах; для большинства красителей это действительно так. Кроме того, постоянство значения pK_{H_2R} при постоянной концентрации кислоты и переменной концентрации красителя подтверждает, что димеризация H_2R^{2+} не происходит.

Список литературы: 1. Адамович Л. П., Мельник В. В., Мчедлов-Петросян Н. О. Равновесия родамина В в водно-солевых растворах. — Журн. физ. химии, 1979, 53, с. 356—359. 2. Мчедлов-Петросян Н. О., Мельник В. В. Выбор метода исследования кислотно-основных свойств родамина В. — Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 2395—79. 3. Мчедлов-Петросян Н. О. Исследование протонизации катиона родамина В в системах: $H_2O-H_2SO_4$; $H_2O-HClO_4$; H_2O-HCl ; $H_2O-HCl-NaCl$. — Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 259хи-Д81. 4. Мчедлов-Петросян Н. О. Исследование ионных равновесий аналитических реагентов ксантенового ряда. — Дис. канд. хим. наук. — Харьков, 1979. — 296 с. 5. Зарахани Н. Г., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Гомогенные каталитические активные растворы. XII. Равновесный состав системы серная кислота — вода при 15°C. — Журн. физ. химии, 1979, 53, с. 2289—2293. 6. Ramette R. W., Sandell E. B., Rhodamine B Equilibria. — Journ. Amer. chem. Soc., 1956, 78, 4872—4876. 7. Мчедлов-Петросян Н. О. Спектры двухзарядных катионов родамина В. — Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 243хп—Д81. 8. Либрович Н. Б., Зарахани Н. Г., Винник М. И. Механизм ионизации третичных ароматических аминов и триарилкарбинолов в водных растворах серной кислоты. — Журн. физ. химии, 1972, 46, с. 395—399. 9. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Шевченко Т. Л. Спектрофотометрическое определение констант протонизации сафранина Т. — Журн. аналит. химии, 1974, 29, с. 983—987. 10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—646 с.

Поступила в редколлегию 10.12.81.

УДК 543.4

М. В. ПОДДУБНАЯ, канд. хим. наук, Н. Б. БУЛАВИНА,
И. В. ТЕЛЕЖЕНКО

ИК-СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Наиболее полную информацию о ион-молекулярных взаимодействиях в растворе по ИК-спектрам можно получить при изучении всех спектральных характеристик поглощения соответствующих колебаний.

В работе изучено поведение пиковых оптических плотностей и полуширин полос валентных колебаний связей $C=O$ и $C-H$ ацетона и метилэтилкетона при внесении солей $NaClO_4$, $NaB(C_6H_5)_4$, NaI и $(C_4H_9)_4NJ$.

Условия записи спектров описаны в работе [1]. Соли перекристаллизованы и подвергнуты длительной осушке в вакуумном шкафу. Растворители очищены по методикам [2]. Контроль степени чистоты осуществлялся по плотности, показателям преломления и спектроскопически.

Измеренные характеристики указанных выше полос ацетона и метилэтилкетона в виде чистых жидкостей и в растворах солей приведены в таблице.

Пиковые оптические плотности ($D_{\max}$) и полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) полос валентных колебаний связей $C=O$ и $C-H$ ацетона и метилэтилкетона в жидком состоянии и в растворах солей

Растворитель	Соль	Концентрация соли, м/д	$D_{C=O}^{\max}$	$\Delta\nu_{1/2}^{C=O}$, см ⁻¹	$D_{C-H}^{\max}$			
					3005	2967	2926	
Ацетон	—	—	1,03	15	0,79	0,37	0,30	
	$NaClO_4$	1,0	1,42	18	0,64	0,41	0,46	
	$NaB(C_6H_5)_4$	1,0	1,41	18	0,67	0,40	0,46	
	NaI	1,0	1,40	18	0,73	0,39	0,65	
	$(C_4H_9)_4I$	0,3	1,05	15	0,84	0,44	0,55	
					2984	2943	2909	2885
Метилэтилкетон	—	—	1,10	23	0,81	0,47	0,28	0,20
	$NaClO_4$	1,0	1,30	26	0,78	0,48	0,29	0,25
	$NaB(C_6H_5)_4$	1,0	1,32	28	0,76	0,49	0,27	0,26
	NaI	0,5	1,28	30	0,82	0,52	0,35	0,33
	$(C_4H_9)_4I$	0,5	1,12	24	0,92	0,65	0,42	0,42

Как видно из таблицы, введение солей, содержащих ион Na^+ , приводит к росту интенсивности и уширению полосы валентных колебаний связей $C=O$ ацетона. Как показано нами [1], в аналогичных условиях наблюдается смещение этой полосы в низкочастотную область. Эти изменения в карбонильном поглощении ацетона полностью согласуются с описанными в литературе [3—5] и интерпретируются как результат взаимодействия катиона соли с кислородом карбонильной группы ацетона. При добавлении тех же натриевых солей к метилэтилкетону полоса валентных колебаний $C=O$ метилэтилкетона обнаруживает полное сходство с поведением полосы $C=O$ ацетона. Рост интенсивности и полуширины полосы $C=O$ растворителей при одновременном смещении ее в область низких частот однозначно указывают на наличие взаимодействия между ионами Na^+ и молекулами метилэтилкетона.

При добавке к ацетону и метилэтилкетону соли $(C_4H_9)_4NJ$, содержащей крупный катион, интенсивность, полуширина и частота [1] полосы $C=O$ растворителей практически не изменяется. Неизменность полосы $C=O$ молекул ацетона и метилэтилкетона при появлении в растворе этой соли свидетельствует о том, что взаимодействие между катионом $(C_4H_9)_4N^+$ и молекулами растворителей не существенно.

Поглощение валентных колебаний связей $C-H$ молекул растворителей представлено в спектре ацетона тремя полосами [6], а в спектре метилэтилкетона — четырьмя [7], причем полосы 2984 , 2943 и 2885 см^{-1} метилэтилкетона обусловлены колебаниями связей $C-H$ именно метильных групп.

При добавлении к растворителям солей $NaClO_4$ и $NaB(C_6H_5)_4$, содержащих большие анионы, в области поглощения метильных групп наблюдаются аналогичные изменения. Интенсивность высокочастотной полосы (3005 см^{-1} ацетона и 2984 см^{-1} метилэтилкетона) уменьшается, а интенсивность всех остальных полос увеличивается, причем наибольшие изменения испытывает низкочастотная полоса (2926 см^{-1} ацетона и 2885 см^{-1} метилэтилкетона). Такое перераспределение интенсивностей полос без смещения полос можно объяснить влиянием, главным образом, катиона [4], взаимодействие которого с карбонильной группой молекул растворителей ведет к перераспределению электронной плотности и на связях $C-H$ метильных групп.

При добавке NaJ спектральная картина оказывается иной: интенсивность высокочастотной полосы практически такая же, как и в чистых растворителях, а интенсивности всех прочих полос выше, чем в растворах солей $NaClO_4$ и $NaB(C_6H_5)_4$. При добавке $(C_4H_9)_4NJ$ интенсивности всех полос, в том числе и высокочастотной, оказываются намного больше интенсивности соответствующих полос и чистых растворителей и растворителей с добавками всех предшествующих солей. Как показано выше, взаимодействие иона $(C_4H_9)_4N^+$ с молекулами растворителей незначительно, поэтому наблюдаемый рост интенсивностей полос $C-H$ с учетом их смещения) при внесении иодидов следует отнести за счет действия иона J^- , который, возможно, образует водородные связи посредством атомов водорода метильных групп растворителей.

Список литературы: 1. Поддубная М. В. Изучение сольватации солей в апротонных растворителях методом ИК-спектроскопии. — Вестн. Харьк. ун-та, сер. хим., 1978, № 175, с. 100—102. 2. Органические растворители/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958, — с. 520. 3. Wong M. K., Mc. Kinney W. J., Popov A. I. Spectroscopic Studies of Ionic solvation. VIII. Alkali Metal. Salts in Aceton Solutions. — Journ. Phys. Chem., 1971, p. 56—58. 4. Перельгин И. С., Климчук М. А. Инфракрасные спектры координированного ацетона. — Журн. прикл. спектроскопии, 1974, 20, с. 907—909. 5. Borucka J., Sadley J., Kecki Z. The application of CNDO treatment to the interpretation of the infrared Spectra of Electrolyte solutions of aceton. — Arv. Mol. Relax Processes. 1974, 5, p. 253—259. 6. Francis S. A.

Intensities of Some Characteristic Infrared Bands of Ketones and Esters. — Journ. Chem. Phys., 1951, 19, p. 942—948. 7. De Maine P. A. D., Daly L. H., De Maine M. M. Experimental studies of solution processes. VI. Effects of Solvent on infrared absorption spectra. — Canad. Journ. Chem., 1960, 38, p. 1921—1926.

Поступила в редколлегию 20.11.79.

УДК 541.13.+621.357

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,
Н. С. ОПАЛЕВА

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СВИНЦА НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ Д-16

Изучение контактного обмена в системе сплав алюминия—раствор соли свинца представляет как самостоятельный научный, так и практический интерес в связи с необходимостью решения прикладных задач, связанных с нанесением тонких (1—10 мкм) свинцовых покрытий на сплавы алюминия без какого-либо промежуточного подслоя. Такие покрытия должны удовлетворять комплексу требований, в частности, иметь минимальную пористость, хорошее сцепление с основой, сверхпроводимость, экранную способность и другие важные свойства. Возможность электроосаждения прочно сцепленных с алюминиевой основой свинцовых покрытий определяется, по-видимому, полнотой подавления процессов саморастворения и контактного выделения свинца в момент погружения образца в раствор. В данном сообщении приводятся результаты исследования процесса цементации свинца на сплаве алюминия Д-16 в растворах различного состава в условиях без наложения катодной поляризации и под током, показано влияние этого явления на выход по току и свойства электролитических осадков.

Таблица 1

Электрохимическая реакция	E° , В
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	—1,670
$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	—2,350
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	—0,126
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	—0,540
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	+0,000
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	—0,828
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401

Самопроизвольное растворение алюминия в водных растворах, содержащих ионы свинца, обусловлено положением его в ряду напряжений. Из табл. 1 [1] видно, что стандартный потенциал алюминия в кислых и в щелочных растворах имеет значительно более отрицательные значения, чем другие электродные системы, входящие в состав растворов свинцевания.

Высокие значения электродвижущих сил (E) локальных короткозамкнутых элементов, составленных из соответствующих окислительно-восстановительных систем и Al-электрода ($1,5 \div 2,9$ В), являются причиной больших скоростей контактного обмена.

Процесс саморастворения Al-сплава в растворах электролитов свинцевания без наложения катодной поляризации может осуществляться с участием различных окислителей — растворенного кислорода (1а, б), гидроксоний-ионов или молекул воды (2а, б) и комплексов свинца (3а, б, в).

1. а) $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 6\text{OH}^-$; б) $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3$.
2. а) $2\text{Al} + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{H}_2 \uparrow$; б) $2\text{Al} + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^- + 3\text{H}_2 \uparrow$.
3. а) $2\text{Al} + 3\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{Pb} \downarrow$; б) $2\text{Al} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^- + 4\text{OH}^- + 3\text{Pb} \downarrow$;
в) $2\text{Al} + 3\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-} + 8\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^- + 6\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + 3\text{Pb} \downarrow$.

Снизить скорость саморастворения Al-основы и контактного выделения свинца удастся путем нанесения промежуточного слоя из более электроположительного, чем алюминий, металла (например, цинка, никеля, железа [2]) или путем оксидирования (химического или анодного [3]), в процессе которого формируется высокопористый защитный слой оксида алюминия. Однако в наших исследованиях применение различных промежуточных слоев полностью исключается.

Кинетику контактного обмена изучали в растворах, широко используемых в практике электролитического свинцевания (табл. 2).

Для исследования взяты по два состава тетрафтороборатных и плюмбитных растворов, отличающихся, в основном, концентрацией соли свинца и один состав электролита на основе пирофосфата.

Все исследования проведены в условиях контакта растворов с кислородом воздуха при комнатной температуре ($20-22^\circ\text{C}$). После опыта свинец растворяли в 2 н. HNO_3 , в которой сплав Д-16 не травится.

Скорость контактного выделения свинца — V_{Pb} и саморастворения алюминиевого сплава — $V_{\text{Д-16}}$ рассчитывали из данных

Таблица 2

Исходные компоненты	Концентрации компонентов М или (г/л)				
	ТФБ-I*	ТФБ-II	П-I	П-II	ПФ
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	0,335	0,167	—	—	—
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	0,400	0,167	0,100
HBF_4 (100%)	2,687	1,343	—	—	—
H_3BO_3	0,420	0,323	—	—	—
NaOH	—	—	4,000	5,000	—
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$	—	—	0,597	0,543	—
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_5$	—	—	—	0,238	—
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	—	—	—	—	1,200
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	0,007	—	—
Желатина (Ж)	(2)	(2)	—	—	—
Столярный клей (СК)	(2)	(2)	—	—	—
Декстрин (Д)	—	—	—	—	(8)

* ТФБ — тетрафтороборатный, П — плюмбитный, ПФ — пирофосфатный электролиты.

гравиметрии при раздельном определении количеств контактно выделенного свинца и растворенного сплава.

В отсутствие поляризации саморастворение алюминиевого сплава в тетрафтороборатных и плюмбитных растворах по урав-

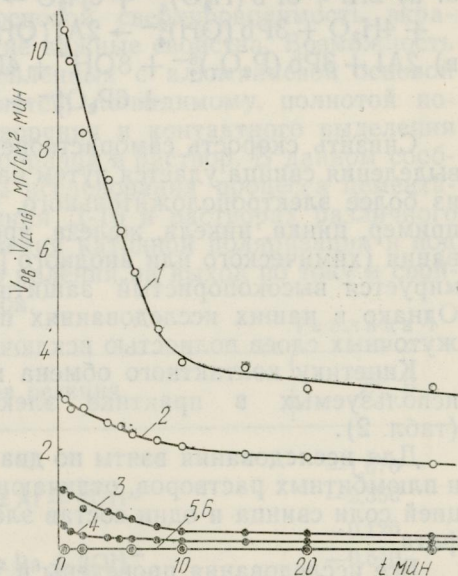
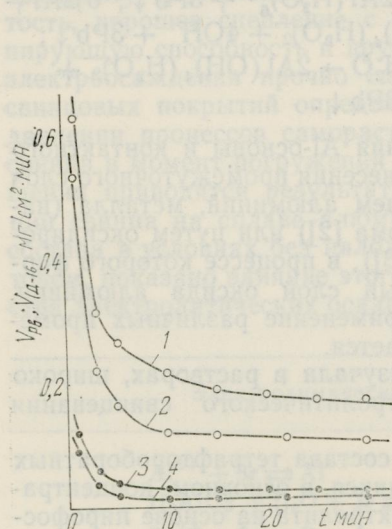


Рис. 1. Изменение скоростей контактного осаждения свинца (V_{Pb} — 1, 2) и растворения сплава ($V_{\text{Д-16}}$ — 3, 4) во времени опыта в тетрафтороборатных растворах. Растворы: 1, 3 — (ТФБ-I); 2, 4 — (ТФБ-II).

Рис. 2. Влияние состава раствора и времени опыта на скорость контактного осаждения свинца (V_{Pb} — 1, 2, 5) и растворения сплава ($V_{\text{Д-16}}$ — 3, 4, 6).

Растворы: 1, 3 — (П-I); 2, 4 — (П-II); 5, 6 — ПФ.

Таблица 3

t мин	$\Delta P/S$ мг/см ²			
	ТФБ-I	ТФБ-II	П-I	П-II
0	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,408	—	5,208	1,519
1,0	0,630	0,524	8,650	2,942
2	—	0,587	16,635	5,545
3	0,943	—	—	—
4	—	—	29,078	9,604
5	1,323	0,822	35,474	12,280
6	—	—	37,212	14,039
8	—	—	35,631	17,643
10	2,148	1,201	35,747	20,903
15	2,852	1,760	56,403	28,355
20	3,588	—	70,779	36,745
22	—	2,439	—	—
25	4,334	—	—	—
30	5,052	3,102	94,049	63,197
40	5,581	3,655	—	—
50	6,8725	4,345	—	—
60	7,4695	—	—	139,358

нениям 2а, б; 3а, б подтверждается газовыделением и осаждением слоя металлического свинца. Процессы 1а, б протекают с очень незначительной скоростью (в силу исчезающе малой концентрации растворенного кислорода в растворе), поэтому дают незначительный вклад в саморастворение сплава. Как видно из графиков 1 и 2 (рис. 1) значения $V_{Рь}$ (кривые 1, 2) и $V_{(д-16)}$ (кривые 3, 4) в кислых и в щелочных растворах в первые 10 минут снижаются в 2—3 раза. В дальнейшем, вследствие экранирования поверхности сплава слоем свинца и высокого перенапряжения водорода на нем, газовыделение подавляется, а цементация протекает с практически постоянной скоростью. Фактическое постоянство скоростей саморастворения и цементации во времени в этих условиях объясняется отсутствием полного экранирования поверхности алюминиевого сплава вследствие формирования пористого свинцового осадка. Результаты определения удельного привеса контактно выделяющегося слоя свинца во времени, представленные в табл. 3, подтверждают такое предположение. Из данных табл. 3 видно, что количество свинца непрерывно возрастает, а это возможно лишь в условиях, когда цементационный процесс осуществляется через поры металлического слоя и контролируется диффузией участников реакции.

Особый интерес представляют результаты, полученные в пирофосфатном растворе (рис. 2, зависимости 5, 6). Установлено, что в этом электролите $V_{Рь}$ и $V_{(д-16)}$ равны нулю. Отсутствие саморастворения и контактного выделения свинца в этих растворах мы связываем с тем, что при малых концентрациях H_3O^{+}

ионов в растворе ($\text{pH}=8,5-8,6$) процессы 1 и 2 исключены, а процесс по уравнению 3в затрудняется предшествующей стадией распада прочных пирофосфатных комплексов свинца, константа неустойчивости которых по данным [4] составляет $\approx 6,8 \times 10^{-12}$.

Результаты исследования коррозионного поведения Al-сплава в различных электролитах в условиях без наложения катодной

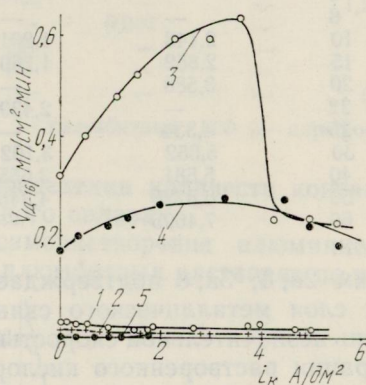
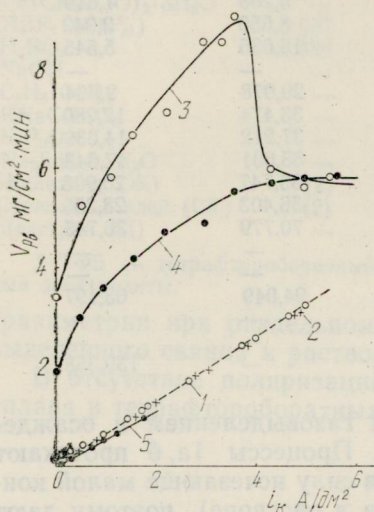


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения свинца от катодной плотности тока в растворах различного состава. Растворы: 1 — (ТФБ-I); 2 — (ТФБ-II); 3 — (П-I); 4 — (П-II); 5 — ПФ. Пунктир — теоретическая зависимость.

Рис. 4. Зависимость скорости растворения сплава от катодной плотности тока в растворах различного состава. Растворы: 1 — (ТФБ-I); 2 — (ТФБ-II); 3 — (П-I); 4 — (П-II); 5 — ПФ.

поляризации показывают, что скорость цементационного процесса снижается в ряду: плюмбит > тетрафтороборат > пирофосфат. Она возрастает с увеличением концентрации соли свинца в растворе (рис. 1, 2, кривые 1, 2); в плюмбитных растворах она на 1,0—1,5 порядка выше по сравнению с тетрафтороборатными электролитами.

На рис. 3, 4 представлены результаты расчетов скоростей осаждения свинца и растворения сплава Д-16 в растворах свинцевания при электролизе. На рис. 3 пунктиром показана теоретическая зависимость $V_{\text{пр}}-i_k$, построенная при условии $t = \text{Const}$ и электроосаждения свинца со 100%-ным выходом по току (ВТ). Как видно из этих данных, совпадение экспериментальных данных с теоретическими в случае тетрафтороборатных растворов наблюдается при $i_k \geq 1 \text{ А/дм}^2$ (зависимости 1, 2). Нелинейный участок в диапазоне 0—1 А/дм² обусловлен протеканием контактного обмена в процессе электролиза по уравне-

нию 3а. Некоторое снижение V_{Pb} в ТФБ-II при $i_k \geq 3$ А/дм², по-видимому, связано со снижением ВТ при повышенных плотностях тока.

В растворах пирофосфата свинца (рис. 3, кривая 5) в диапазоне i_k от 0 до 0,4 А/дм² наблюдается полное соответствие экспериментальных данных теоретической зависимости. Последующее отклонение (снижение) значений V_{Pb} от теоретической прямой связано с уменьшением ВТ металла вследствие протекания при повышенных плотностях тока параллельного процесса — восстановления молекул растворителя по уравнению 2б.

В плюмбитных растворах скорость контактного выделения свинца остается очень высокой во всем исследованном интервале i_k , поэтому величины V_{Pb} значительно превышают теоретическую зависимость. Необходимо отметить, что характер ($V_{Pb}-i_k$)-зависимости во многом определяется концентрацией соли свинца в растворе. При высокой $[Na_2PbO_2]$ на этой зависимости имеет место даже максимум (рис. 3, кривая 3), обусловленный отслаиванием от дюралевой основы (вследствие низкой адгезии и значительной массы осадка) слоя контактно и электролитически осажденного металла.

Полученные результаты позволяют высказать предположение, что в тетрафтороборатных и пирофосфатных растворах при определенных i_k можно подавить контактный обмен на сплаве Д-16 и, таким образом, успешно решать вопросы электроосаждения прочно сцепленных гальванических осадков свинца. Однако анализ характера зависимости $V_{Pb}-i_k$ в различных растворах не дает исчерпывающего ответа на вопрос о возможности полного подавления процесса саморастворения Al-сплава и зависимости скорости этого процесса от i_k при катодном осаждении свинца. О протекании или полном торможении саморастворения Al-сплава в процессе электроосаждения можно судить только на основании прямых данных о коррозии катодной основы, которые представлены на рис. 4.

Как и следовало ожидать, базируясь на представлениях об электрохимической природе контактного обмена, во всех электролитах (рис. 4) наблюдается симбатность хода зависимостей — ($V_{(Д-16)}-i_k$) с результатами определения скоростей выделения металлического свинца ($V_{Pb}-i_k$). Но при этом следует отметить, что если результаты в плюмбитных и пирофосфатных электролитах свинцевания полностью согласуются с представлениями, высказанными при обсуждении данных $V_{Pb}-i_k$ (рис. 3), то в тетрафтороборатных растворах этого не наблюдается — при $i_k \geq 1$ А/дм² имеет место незначительное саморастворение сплава; в диапазоне 1 ÷ 5 А/дм² $V_{(Д-16)}$ имеют значения: в (ТФБ-I) — 0,020 ÷ 0,018, в (ТФБ-II) — 0,010 ÷ 0,008 мг/см²мин. Вполне возможно, что такие низкие и мало изменяющиеся с ростом i_k значения $V_{(Д-16)}$ связаны с протеканием процесса саморастворения

Al-основы по уравнению 2а в момент контакта электрода с раствором. Тем не менее, факт неполного подавления саморастворения сплава при электроосаждении свинца из (ТФБ)-электролитов необходимо констатировать и обязательно учитывать при разработке условий осаждения свинцовых покрытий с удовлетворительной адгезией.

Контактный обмен на поверхности Al-сплава в растворах свинцевания оказывает решающее влияние на технологические параметры процесса, в частности, на выход по току и качество

Таблица 4

i_k А/дм ²	ВТ %				
	П—I	П—II	ТФБ-I	ТФБ-II	ПФ
0,08	5000,0	4500,0	440,0	270,0	95,5
0,13	4100,0	2721,0	320,0	210,0	94,4
0,19	2695,0	1600,0	250,0	180,0	93,6
0,30	2200,0	1300,0	170,0	142,0	96,4
0,46	1300,0	1030,0	130,0	121,3	92,0
0,58	1140,0	1008,4	126,2	108,0	86,1
0,94	902,4	680,5	106,8	106,4	89,0
1,12	898,0	650,0	105,0	100,0	88,2
1,40	602,6	430,0	101,0	99,5	86,0
1,80	443,6	400,0	101,5	99,5	86,5
2,20	486,3	328,6	100,0	98,0	—
3,00	398,2	240,0	100,0	97,0	—
3,80	349,3	210,0	100,5	97,0	—
4,50	194,0	209,0	100,0	98,0	—
5,50	172,2	160,7	100,0	98,0	—

гальванических покрытий. Результаты определения выходов по току в различных растворах представлены в табл. 4. Можно видеть (см. табл. 4), что в пирофосфатном электролите отсутствие процесса контактного выделения свинца при электролизе не вызывает аномалий в характере изменения ВТ. Металл осаждается с ВТ > 100%.

В тетрафтороборатных растворах протекание контактного выделения свинца приводит при малых i_k к резкому увеличению ВТ по сравнению с теоретически возможным. Интервал i_k , в котором проявляется контактный обмен (ВТ > 100%), определяется концентрацией соли свинца. Так, для (ТФБ-I) он составляет 0 ÷ 2,2 А/дм², в случае (ТФБ-II) — 0 ÷ 1,12 А/дм².

В растворах плюмбита натрия в исследуемом диапазоне плотностей тока подавить процесс контактного обмена полностью вообще не удастся. Как видно из экспериментальных данных, с увеличением i_k от 0,08 до 5,50 А/дм² ВТ снижается соответственно в (П—I) с 5000 до 172, а в (П—II) — с 4500 до 160,7%. Образующиеся при электролизе щелочных растворов слои свинца оказываются совершенно непригодны для технологических

целей: они очень рыхлые и легко отслаиваются от катодной основы.

Полученные результаты по кинетике процессов саморастворения сплава и контактного выделения свинца при электролизе указанных растворов, по влиянию этого процесса на выход по току и качество катодных отложений позволяют рекомендовать пирофосфатные и тетрафтороборатные растворы для электроосаждения свинца на сплав Д-16 в отсутствие подслоя другого металла. Контактный обмен в кислых растворах может быть практически полностью подавлен при повышенных плотностях тока ($3-5 \text{ А/дм}^2$).

Список литературы: 1. *Добош Д.* Электрохимические константы. Пер. с англ. и венгерск. под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Мир, 1980. — 365 с. 2. *Лайнер В. И.* Гальванические покрытия легких сплавов. — М.: Металлургия, 1959. — 138 с. 3. *Справочное* руководство по гальванотехнике. Ч. 1. Пер. с нем. под ред. И. Б. Сциборовской. — М.: Металлургия, 1972. — 347 с. 4. *Пурин Б. А.* Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. — Рига: Зинатне, 1975. — 196 с.

Поступила в редколлегию 22.12.80.

УДК 546.72 : 543.24

В. М. ЗАРЕЧЕНСКИЙ

АНАЛИЗ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

В производстве печатных плат для радиоэлектронной промышленности широкое распространение получили травильные растворы на основе хлорного железа [1]. В процессе травления в растворе увеличивается содержание ионов меди и железа (II), а железа (III) уменьшается, что приводит к снижению скорости травления печатных плат. В связи с этим возникает необходимость оперативного контроля ионного состава таких растворов для своевременной корректировки их или замены свежими.

В литературе имеются сведения об использовании для анализа травильных растворов спектрофотометрического метода [2, 3], полярографического [4] метода, основанного на сочетании распределительной хроматографии и фотоэлектроколориметрии [5], различные титриметрические методы [6, 7]. Однако использование этих методов для оперативного контроля ионного состава отработанных травильных растворов не представляется возможным из-за сложности процесса определения и необходимости применения дорогостоящей аппаратуры и дефицитных реактивов.

Нами разработан простой и быстрый метод анализа отработанных травильных растворов, доступный для реализации в обычной цеховой лаборатории. Количественное содержание железа (II) определяем потенциометрическим титрованием

бихроматом калия. При этом исключается мешающее влияние на результаты анализа больших количеств меди, присутствующих в анализируемом растворе.

Количественное содержание меди определяем комплексонометрическим титрованием трилоном Б после предварительного окисления железа (II) в анализируемой пробе. Индикатор — мурексид. Образовавшееся железо (III) маскируется фторидом и в дальнейшем не мешает определению меди. Было также установлено, что в присутствии ацетат-ионов переход окраски более четкий. Поэтому рекомендуется титрование проводить в присутствии ацетат-ионов.

Суммарное количество меди и железа определяем комплексонометрическим титрованием трилоном Б в ацетатно-буферной среде с индикатором ксиленоловым оранжевым. В этих условиях медь и железо титруются совместно.

Количественное содержание общего железа определяем по разности между суммарным количеством меди и железа и содержанием меди, уже ранее определенной. Количественное содержание железа (III) определяем по разности между общим железом и железом (II).

Методики определения железа (II), железа (III) и меди в травильных растворах.

Приготовление раствора для титрования: 10 мл исходного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 20 мл серной кислоты концентрации 3 моль/л (для предупреждения образования гидроокиси железа после разбавления) и доводят дистиллированной водой до метки.

Определение железа (II): к 15 мл разбавленного травильного раствора добавляют 10 мл серной кислоты концентрации 3 моль/л и 10 мл концентрированной фосфорной кислоты. Титруют раствором бихромата калия концентрации C ($1/6 K_2Cr_2O_7$) 0,1 моль/л с платиновым электродом (например, с ЭПВ-1) до скачка потенциала. Для измерения потенциала пригоден любой рН-метр-милливольтметр (рН-340, рН-121 и др.). Расчет массовой концентрации железа (II) проводится по формуле $C_{Fe(II)} = 9,3078 \cdot V$, г/л (1), где V — объем в мл бихромата калия, пошедшего на титрование.

Определение меди: к 20 мл разбавленного травильного раствора добавляют 10 мл раствора перекиси водорода с массовой долей 30%. После охлаждения к раствору прибавляют около 1 г фторида калия, 10 мл аммиачного буфера, 10 мл раствора ацетата натрия концентрации 0,5 моль/л. После этого вводят индикатор — мурексид и титруют раствором трилона Б концентрации 0,1 моль/л до перехода окраски в красно-фиолетовую.

Расчет массовой концентрации меди проводят по формуле $C_{Cu} = 7,9433 \cdot V$, г/л (2).

Определение общего железа: к 10 мл разбавленного травильного раствора добавляют 10 мл перекиси водорода с массовой

долей 30%. После охлаждения к раствору добавляют 2—3 мл сульфасалициловой кислоты с массовой долей 1%, 2—3 мл раствора роданида калия с массовой долей 10%, 20 мл ацетатного буферного раствора и индикатор — ксиленоловый оранжевый. Титруют раствором трилона Б концентрации 0,1 моль/л до перехода окраски в желтую.

Расчет общего железа проводят по формуле: $C_{\text{Fe(общ)}} = 13,96 \times V - 0,879 C_{\text{Cu}}$, г/л (3), где V — объем трилона Б, пошедшего на титрование.

Расчет железа (III) проводят по формуле: $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(общ)}} - C_{\text{Cu}}$, г/л (4).

Минимально определяемая массовая концентрация железа (II) по предлагаемой методике составляет 36 мг/л, а меди — 32 мг/л. Время полного анализа не превышает 30 мин.

В качестве иллюстрации приведены данные анализа искусственно приготовленных (табл. 1) и производственных (табл. 2) травильных растворов с использованием предлагаемых методик.

Таблица 1

№ раствора	Массовая концентрация, г/л		Метрологические характеристики* ($n=3$, $\alpha=0,95$)		
	Взято	Получено	S	ϵ	$\Delta \pm$, %
1	$C_{\text{Fe(II)}} = 8,19$	8,15	0,0322	0,08	0,94
	$C_{\text{Fe(III)}} = 170,12$	170,68	0,418	1,04	0,61
	$C_{\text{Cu}} = 4,72$	4,74	0,0151	0,037	0,78
2	$C_{\text{Fe(II)}} = 38,1$	38,24	0,132	0,33	0,86
	$C_{\text{Fe(III)}} = 142,08$	141,86	0,412	1,02	0,72
	$C_{\text{Cu}} = 21,76$	21,86	0,0607	0,15	0,66
3	$C_{\text{Fe(II)}} = 100,12$	99,48	0,326	0,81	0,98
	$C_{\text{Fe(III)}} = 80,09$	80,72	0,314	0,78	0,98
	$C_{\text{Cu}} = 56,96$	56,67	0,165	0,41	0,72

* n — число определений, α — коэффициент надежности, S — стандартное отклонение среднего результата, ϵ — доверительный интервал, Δ — относительная погрешность определений.

Таблица 2

Результаты анализа производственных травильных растворов

№ раствора	Массовая концентрация, г/л	Метрологические характеристики ($n=3$, $\alpha=0,95$)		
		S	ϵ	Δ %
1	$C_{\text{Fe(II)}} = 16,94$	0,181	0,46	2,74
	$C_{\text{Fe(общ)}} = 172,75$	0,556	1,38	0,82
	$C_{\text{Cu}} = 8,79$	0,0922	0,23	2,61
2	$C_{\text{Fe(II)}} = 32,06$	0,173	0,43	1,34
	$C_{\text{Fe(общ)}} = 172,676$	0,506	1,26	0,73
	$C_{\text{Cu}} = 19,11$	0,102	0,249	1,32
3	$C_{\text{Fe(II)}} = 114,77$	0,351	0,88	0,61
	$C_{\text{Fe(общ)}} = 172,42$	0,515	1,28	0,74
	$C_{\text{Cu}} = 65,35$	0,196	0,486	0,74

Относительная ошибка определений во всех случаях не превышает 3%.

Простота выполнения анализа по предлагаемым методикам, использование широко распространенных реагентов и приборов делают указанные методики доступными для воспроизведения в обычных заводских и цеховых лабораториях.

Список литературы: 1. *Bogenschlutz F., Joston J., Morten A. Regenerirverfahren für Atzlasungen in der Leiterplattenfertigung.* — *Galvanatechnik*, 1979, № 9, s. 316—323. 2. *Шведова Л. В., Абрамов Т. Ф., Шумов А. А.* Спектрофотометрическое определение меди (II) и железа (III) при их совместном присутствии. — *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1980, 23, № 3, с. 371—373. 3. *Goydisch B. L.* Simple methods for analyzing ferric chloride entchant. — *Microchimic. acta*, 1972, 2, № 3—4, 229—233. 4. *Parry E. P., Anderson D.* Polarographic determination of copper and iron in entchant solution. — *Anal. Chem.*, 1973, 45, № 3, p. 458—460. 5. *Губарева Е. В., Якимович А. Г., Карканица В. А.* Количественное определение железа (II), железа (III) и меди (II) физико-химическими методами анализа в травильных растворах. — В кн.: *Химия и хим. технол.*, вып. 11. — Минск, Высшая школа, 1976, 141—148. 6. *Vesely V., Pribil R.* Contributions to the basic problems of complexometry. VII. Determinations of copper and iron. — *Talanta*, 1961, № 10, p. 743—745. 7. *Agterdenbos G., Tellingen E.* Jadametric determination of copper and iron in one solution. — *Talanta*, 1961, 8, № 7, p. 532—534.

Поступила в редколлегию 13.01.81.

УДК 543.70.541.72

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, ХАМУДА Б. С. ЗАИЕН,
Т. Б. РАСТОРГУЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МОЛЯРНОГО ПОГАШЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМАХ СО СТУПЕНЧАТЫМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ

Задача определения коэффициентов молярного погашения (кмп) при спектрофотометрическом изучении ступенчатых равновесий в общем случае сводится к измерению их вместе с константами равновесий. Это приводит к существенному усложнению расчетов, а главное — к потере точности за счет резкого увеличения числа совокупно определяемых, коррелированных величин. Предварительное измерение кмп уменьшает эти затруднения. Чаще всех используемым методом «по насыщению» удается определить кмп максимально координированного комплекса и комплекса состава 1 : 1 обычно при большом избытке лиганда в первом случае и ионов металла — во втором.

Если в системе образуется два комплекса со значительно отличающимися константами, такое измерение кмп не вызывает затруднений. Однако в большинстве случаев, когда лиганд — слабая кислота, область (по pH) «насыщения», т. е. область доминирующего существования равновесной частицы при избытке ионов металла не проявляется, так как происходит разрушение комплекса 1 : 1 за счет протонизации лиганда.

Если в системе образуется три комплекса, например состава 1:1; 1:2; 1:3, и нет области доминирующего существования второго комплекса, то его кмп измеряют обычно совокупно с константами равновесий, что, разумеется, усложняет расчет и требует точного измерения набора величины рН. В таком случае можно определить кмп промежуточного комплекса так, как описано в [1] для частиц в кислотно-основных равновесиях.

Ниже описаны такие измерения в системе празеодим-1-/2-пиридилазо-/резорции (ПАР) — вода с использованием для буферного раствора солянокислого гидроксиламина. Константы протонизации, кмп равновесных частиц ПАР известны [2]. В этой системе кмп комплекс PrR^+ (R^{2-} — депротонизованная форма ПАР) образуется при $\text{pH} \approx 5$ и выше и не имеет по рН области доминирующего существования, т. е. при $5 < \text{pH} < 6$ он существует в равновесии с реагентом, не проявляя постоянства концентрации.

Для измерения кмп комплекса PrR^+ в этом случае необходимо знать концентрацию несвязанного в комплекс реагента. Ее можно определить, используя экстракцию реагента в органический растворитель. Тогда, предполагая, что PrR^+ не экстрагируется, и измеряя концентрацию $[\text{H}_2\text{R}]^0$ в органической фазе, используют величину константы распределения $P(\text{H}_2\text{R}^0 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R}^0)$ и рН.

λ нм	PrR^+ $n=5$ $\varepsilon \cdot 10^{-2}$	Δ	PrR_2 $n=8$ $\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Δ	PrR_3^{3-} $n=8$ $\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Δ	λ нм	H_2R $n=7$ $\varepsilon \cdot 10^{-2}$	Δ	λ нм	H_2R $n=7$ $\varepsilon \cdot 10^{-2}$	Δ
470	109	6	39	2	55,4	0,4	350	140	1	420	113	2
480	113	6	52	1	67,0	0,5	360	157	1	430	97	1
490	117	7	62	1	93,0	0,7	370	175	1	440	82	1
500	118	7	74	4	105,4	0,4	380	184	1	450	67	0,6
510	112	6	81	3	109,0	0,7	390	179	2	460	52	0,5
520	99	6	76	3	108,5	0,7	400	161	2	470	41	0,5
530	82	5	71	2	101,6	0,6	410	133	2	480	32	0,5
540	59	4	65	1	92,0	0,5						
550			31	1	75,3	0,5						
560					49,2	0,4						

Для этой цели мы применяли хлороформ. Спектр поглощения ПАР (таблица) в хлороформе, насыщенном водой, определяли растворением его навесок и измерением оптической плотности растворов прямым и дифференциальным вариантом.

Константа распределения P рассчитана совокупно с константой диссоциации $K_1(\text{H}_3\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R} + \text{H}^+)$ по измерениям коэффициента распределения q и $2 < \text{pH} < 3,5$:

$$q = \frac{[\text{H}_2\text{R}]^{\text{BP}}}{(\text{H}_2\text{R})^{\text{B}} + [\text{H}_3\text{R}^+]^{\text{B}}} = \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{R}} a_{\text{H}_2\text{O}} h^2 P}{\varphi_{\text{H}_2\text{R}} a_{\text{H}_2\text{O}} h^2 + \varphi_{\text{H}_3\text{R}^+} a_{\text{H}_3\text{O}^+} h^3} = \frac{P}{1 + K_1^{-1} h}, \quad (1)$$

где a — равновесные концентрации; σ_j — общие константы протонизации; $K_1 = \sigma_2 \sigma_3^{-1} \varphi_{H_3R} \varphi_{H_2R}^{-1}$; φ — обратные коэффициенты активности.

Решение системы $q_i^{-1}P + h_i(-K_1^{-1}) = 1$ проводили способом наименьших квадратов. Правильность значений $P = 40,3 \pm 2$ подтверждается совпадением совокупно с ней измеренной $pK_1 = 2,81 \pm 0,1$ с величиной $pK_1 = 2,84 \pm 0,02$, полученной из спектрофотометрических измерений [2].

Определяя концентрацию реагента в органической фазе и пользуясь его константой распределения, можно, зная pH, рассчитать общую концентрацию не связанного в комплекс реагента в водной фазе:

$$A' (H_2R)^0 = P (H_2R)^B = P \varphi_{H_3R} a \sigma_2 h^2; a = (R^{2-}) = (H_2R)^0 / P \sigma_2 h^2 \varphi_{H_2R};$$

$$A' = [(H_2R)^0 / P \sigma_2 h^2 \varphi_{H_2R}] \sum_{j=0}^3 h^j \sigma_j.$$

Тогда, зная общую концентрацию реагента A , можно определить концентрацию C_K комплекса состава 1:1 $A-A' - [H_2R]^0 = C_K$. Учитывая аддитивность оптической плотности D равновесных форм реагента и комплекса, находим $\epsilon_K = (D + \sum_{j=1}^3 \epsilon_{H_jR} h^j \sigma_j) / C_R^{-1}$.

В таблице приведены рассчитанные таким образом кмп комплекса PrR^+ .

Коэффициенты молярного погашения комплекса PrR_3^{3-} измерены по насыщению при $pH \approx 12$ с избытком ПАР. Состав этого комплекса определен методом изомолярных отношений при $pH = 12,5$. Наложение спектров поглощения реагента и комплекса учитывали следующим образом. В раствор сравнения вводили такую же концентрацию реагента, как и в основной раствор. Тогда $D = \epsilon_K C_K + \epsilon_R A - n \epsilon_R C_K - \epsilon_R A$, откуда $\epsilon_R = (D + n \epsilon_R C_K) / C_K$, здесь $n = 3$ — отношение числа лигандов к металлу в комплексе; C_K — концентрация комплекса, равная введенной концентрации металла. В таблице приведены кмп комплексов PrR_3^{3-} .

Коэффициент молярного погашения комплекса MR_2^- , не имеющего области доминирующего существования, определяли, учитывая следующие соображения.

В большинстве систем со ступенчатым комплексобразованием, так же как и в описываемой, можно легко выбрать узкую область pH, в которой существуют в основном только две из трех равновесных частиц, например, в данном случае PrR^+ и PrR_2^- , а в другом — PrR_2^- и PrR_3^{3-} .

Оптическая плотность, измеренная против раствора реагента, как описано выше, определяется следующим уравнением ($pH \approx 8,5$):

$$D^{\lambda_1} = \epsilon_{MR}^{\lambda_1} [MR] + \epsilon_{MR_2}^{\lambda_1} [MR_2] + \epsilon_P^{\lambda_1} (A - C') - \epsilon_R^{\lambda_1} A = \epsilon_{MR}^{\lambda_1} [MR] + \epsilon_{MR_2}^{\lambda_1} [MR_2] - \epsilon_R^{\lambda_1} C', \quad (2)$$

учитывая, что $C' = [MR] + 2[MR_2]$ — концентрация ПАР, связанного в комплекс

$$D^{\lambda_1} = [MR](\varepsilon_{MR}^{\lambda_1} - \varepsilon_R^{\lambda_1}) + [MR_2](\varepsilon_{MR_2}^{\lambda_1} - 2\varepsilon_R^{\lambda_1}). \quad (3)$$

Если обозначить начальную концентрацию металло-иона через C_0 и учесть, что при избытке реагента практически весь металл связан в комплексы, то $C_0 = [MR] + [MR_2]$; $[MR_2] = C_0 - [MR]$ и тогда $D^{\lambda_1} = [MR](\varepsilon_{MR}^{\lambda_1} - \varepsilon_R^{\lambda_1}) + (C_0 - [MR])(\varepsilon_{MR_2}^{\lambda_1} - 2\varepsilon_R^{\lambda_1})$. (4)

Такое же уравнение можно записать для любой другой длины волны:

$$D^{\lambda_2} = [MR](\varepsilon_{MR}^{\lambda_2} - \varepsilon_R^{\lambda_2}) + (C_0 - [MR])(\varepsilon_{MR_2}^{\lambda_2} - 2\varepsilon_R^{\lambda_2}). \quad (5)$$

Исключая $[MR]$ из уравнений (4), (5) и выделив неизвестные

$$\begin{aligned} \varepsilon_{MR_2}^{\lambda_1} \text{ и } \varepsilon_{MR_2}^{\lambda_2}, \text{ получим } (C_0 \varepsilon_{MR}^{\lambda_2} - D^{\lambda_2} - C_0 \varepsilon_R^{\lambda_2}) \varepsilon_{MR_2}^{\lambda_1} + (D^{\lambda_1} - C_0 \varepsilon_{MR}^{\lambda_1} + \\ + C_0 \varepsilon_R^{\lambda_1}) \varepsilon_{MR_2}^{\lambda_2} = D^{\lambda_1} (\varepsilon_{MR}^{\lambda_2} + \varepsilon_R^{\lambda_2}) - D^{\lambda_2} (\varepsilon_{MR}^{\lambda_1} + \varepsilon_R^{\lambda_1}) + 2(\varepsilon_R^{\lambda_1} \varepsilon_{MR}^{\lambda_2} - \\ - \varepsilon_{MR}^{\lambda_1} \varepsilon_R^{\lambda_2}). \end{aligned} \quad (6)$$

Второе уравнение с теми же неизвестными для $pH \approx 10$, при котором в равновесии существуют преимущественно частицы PrR_2^- и PrR_3^{2-} , получается аналогичным путем с учетом того, что $C' = 2[MR_2] + 3[MR_3]$ и ε_R , представляющий собой условный кмп для всех форм реагента, меняется в зависимости от соотношения равновесных частиц реагента, при изменении pH. Поэтому в уравнении (7) для второго pH обозначения D и ε_R выделены

$$\begin{aligned} \text{чертой снизу: } (C_0 \varepsilon_{MR_3}^{\lambda_2} - \underline{D^{\lambda_2}} - 3C_0 \varepsilon_{-R}^{\lambda_2}) \varepsilon_{MR_2}^{\lambda_1} + (D^{\lambda_1} - C_0 \varepsilon_{MR_3}^{\lambda_1} + \\ + 3C_0 \varepsilon_R^{\lambda_1}) \varepsilon_{MR_2}^{\lambda_2} = D^{\lambda_1} (\varepsilon_{MR_3}^{\lambda_2} - \varepsilon_R^{\lambda_2}) + D^{\lambda_2} (\varepsilon_R^{\lambda_1} - \varepsilon_{MR_3}^{\lambda_1}) + 2C_0 (\varepsilon_R^{\lambda_1} \varepsilon_{MR_3}^{\lambda_2} - \\ - \varepsilon_R^{\lambda_2} \varepsilon_{MR_3}^{\lambda_1}). \end{aligned} \quad (7)$$

Решая систему двух уравнений при разных комбинациях длин волн и pH, рассчитывали кмп комплекса PrR_2^{2-} . Дисперсию определяли из отклонений от среднего результата расчета ε_{MR_2} в комбинациях выбранной длины волны с остальными (авторы не уверены в правильности такого подхода к оценке дисперсии). Результаты измерений приведены в таблице.

Опробованный вариант измерения кмп значительно упрощает спектрофотометрическое измерение констант комплексообразования и позволяет независимо контролировать общепринятое измерение констант равновесий и кмп.

Например, зная кмп образующихся комплексов, можно совокупно определить их концентрации в равновесной смеси,

используя последние, определить концентрацию не связанного в комплексы реагента, а следовательно, и концентрацию депротонизованной формы лиганда, что обеспечивает возможность расчета констант комплексообразования по измерениям рН и Д. Кроме того, в прикладном смысле рассматриваемый вариант имеет высокую степень общности, так как обеспечивает возможность исследования большинства систем, используемых в фотометрическом анализе, где наиболее эффективны комплексы с полидентатными лигандами, а комплексы с числом лигандов на один металл более трех встречаются очень редко.

Список литературы: 1. Полковниченко И. Т., Перьков И. Г. О варианте измерения коэффициентов молярного погашения при спектрофотометрическом изучении ступенчатых равновесий. ВИНТИ, № 782—75 деп. от 20 марта 1975. 2. Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Чапманов П. Е. Изучение равновесий протонизации в системах 1-(2-пиридилазо)-резорцин—вода — NaCl, KCl. — Журн. физ. химии, 1974, 48, № 4, с. 1065.

Поступила в редакцию 09.12.80.

УДК 541.8.532.7

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, ТЫВЬЕТШАНГ,
Е. А. ПАЛЬЧИК, Л. П. НЕКРАСОВА

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ПИРИДИЛАЗО-РЕЗОРЦИН — ВОДА — ИЗОАМИЛОВЫЙ СПИРТ

1-(2-пиридилазо) — резорцин (ПАР), широко применяющийся в титриметрическом и фотометрическом анализах [1], изучался многими учеными [2, 3], исследовались также его параметры равновесий в водно-солевых растворах [4].

В результатах измерения констант равновесий ПАР, полученных разными методами и разными исследователями, есть существенные систематические расхождения [5]. Они не затрудняют использование реагента в качестве индикатора, однако во многих других случаях нужны точные значения параметров равновесий. Следовательно, необходимо выяснить причины систематических ошибок, свойственных разным методам, исключить эти ошибки, чтобы достичь единства измерений, т. е. получить результаты от разных методов, средневероятные значения которых могут различаться только в обоснованных пределах случайных погрешностей.

ПАР—очень удобный объект для изучения причин, нарушающих такое единство, т. е. для выяснения типичных систематических погрешностей при использовании разных методов. При измерении параметров его равновесий можно использовать и сравнивать самые распространенные для этой цели методы: потенциометрический, спектрофотометрический, методы растворимости и распределения. В данной работе мы сопоставили результаты трех последних. Систематические расхождения спектрофотометрического метода с методом распределения наиболее интересны для выяснения влияния отклонений от закона Бугера

и взаимной растворимости фаз. Протонсодержащие, нейтральные металлокомплексы ПАР экстрагируются в полярные растворители (высокомолекулярные спирты, метилизобутилкетон и др.), что можно использовать в экстракционно-фотометрическом анализе. В этом случае сравнительно высокая взаимная растворимость фаз может значительно изменить константы равновесий, коэффициенты молярного погашения и другие величины для реагента и, следовательно, к большим систематическим погрешностям при изучении равновесий комплексообразования в системе ион металла — ПАР — вода — органический растворитель, если использовать константы равновесий реагента, измеренные в чисто водной среде, или при использовании инертных, малорастворимых в воде растворителей.

В связи с измерением параметров равновесий, необходимых для аналитических целей, в системе ион никеля — ПАР — вода — изоамиловый спирт (ИАС) мы изучили равновесия ПАР в воде, насыщенной ИАС, спектрофотометрически и методом распределения.

Таблица 1

$N_{оп}$	q	pH	$N_{оп}$	q	pH	$N_{оп}$	q	pH	$N_{оп}$	q	pH
1	6,35	1,17	9	107,17	2,38	17	352,28	3,97	25	289,78	4,94
2	14,49	1,45	10	145,54	2,52	18	353,56	4,01	26	274,32	4,99
3	16,91	1,47	11	191,93	2,78	19	351,50	4,18	27	252,05	5,17
4	29,93	1,82	12	226,31	3,03	20	355,63	4,20	28	251,70	5,21
5	31,24	1,85	13	254,81	3,20	21	350,69	4,34	29	217,28	5,42
6	45,13	1,96	14	291,26	3,42	22	347,67	4,52	30	157,35	5,77
7	58,34	2,02	15	300,13	3,53	23	333,89	4,63	31	122,16	5,99
8	91,31	2,19	16	318,08	3,58	24	312,89	4,79	32	102,05	6,11
									33	42,47	6,49
									34	16,25	6,74
									35	10,62	6,96

В табл. 1 приведена зависимость коэффициента распределения ПАР, g от pH. Использование этой зависимости для расчета констант диссоциации и распределения, P , связано с равновесиями:

$H_3R^+ \rightleftharpoons H_2R + H^+$, $K_1 = \sigma_3 \sigma_2^{-1}$; $H_2R \rightleftharpoons HR^- + H^+$, $K_2 = \sigma_1 \sigma_2^{-1}$; $H_2R \rightleftharpoons H_2R^0$, P (σ_j — общие константы ступенчатой протонизации).

Равновесием $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$, $K_1 = \sigma_1^{-1} = 10^{-12,5}$ при использовании метода распределения можно пренебречь. Тогда

$$q = \frac{[H_2R]^0}{[H_3R^+] + [H_2R] + [HR^-]} = \frac{a\sigma_2 h^2 P}{a\sigma_3 h^3 \varphi_{H_3R} + a\sigma_2 h^2 \varphi_{H_2R} + a\sigma_1 h \varphi_{HR}} =$$

$$= \frac{P}{1 + \sigma_3 \sigma_2^{-1} h + \sigma_1 \sigma_2^{-1} h^{-1}} \quad (1)$$

(φ — обратные коэффициенты активности).

Расчетные уравнения использовали в следующей форме: $q_i^{-1}P + h_i(-K_1^{-1}) + h_i^{-1}(-K_2) = 1$ (2); $q_i^{-1}P + h_i(-K_1^{-1}) = 1$, если $[HR^-] \ll [H_3R^+]$ и $[H_2R]$ (3); $q_i^{-1}P + h_i^{-1}(-K_2) = 1$, если $[H_3R^+] \ll [H_2R]$ и $[HR^-]$ (4).

Зависимость q от pH имеет максимальное значение при $pH = (pK_1 + pK_2)/2$ и если в области существования частиц, сопряженных с H_2A практически нет других, то зависимость q от pH должна быть симметрична относительно экстремальной точки.

Аналогичную зависимость можно построить для растворимости ПАР от pH :

$$LS^{-1} = \sum_{j=0}^{\alpha'} \frac{\sigma_j}{\sigma_\alpha} \frac{\varphi_{H_jR}}{\varphi_{H_2R}} h^{j-\alpha}, \quad (5)$$

где S — константа растворимости. Зависимость среднего коэффициента молярного погашения, $D \cdot A^{-1}$, от pH более сложна и менее удобна для описанного ниже наблюдения слабых побочных взаимодействий между равновесными частицами.

Расчеты констант диссоциации и коэффициентов молярного погашения из измерений оптической плотности и pH в водных растворах, насыщенных ИАС, проводили по уравнению

$$\sum_{j=0}^{\alpha'} [A_i h_i^j (\varepsilon_{H_jR} \sigma_j) - D_i h^j \sigma_j] = 0, \quad (6)$$

упрощенному с учетом равновесий в конкретных условиях.

Коэффициенты молярного погашения $\varepsilon_{H_3R^+}$ и ε_{HR^-} измерены в условиях доминирующего существования соответствующих частиц, ε_{H_2R} — совокупно с K_1 и K_2 по уравнениям

$$K_1^{-1} h_i (A \varepsilon_{H_3R^+} - D_i) + A \varepsilon_{H_2R} = D_i, \quad 2 < pH < 3; \quad (7)$$

$$K_2 h_i^{-1} (A \varepsilon_{HR^-} - D_i) + A \varepsilon_{H_2R} = D_i, \quad 5,4 < pH < 6, \quad (8)$$

и $\varepsilon_{R^{2-}}$ — совокупно с K_3

$$K_3^{-1} h_i (A \varepsilon_{HR^-} - D_i) + A \varepsilon_R = D_i, \quad 12 < pH < 13. \quad (9)$$

Коэффициенты молярного погашения равновесных форм пиридилазорезорцина, измеренные в водных растворах и в растворах, насыщенных ИАС, приведены в табл. 2, из которой видно, что они существенно различаются. Статистически значимо различаются и константы диссоциации (табл. 3), т. е. растворимость ИАС в воде существенно влияет на константы равновесий ПАР и на КМП его равновесных частиц. Если в уравнениях (7) — (9) подставить ε_{HR^-} и $\varepsilon_{H_3R^+}$, измеренные в водных растворах без ИАС, то различия в константах будут гораздо больше.

Таблица 2

λ	$\epsilon_{H_3R}^0 \pm \Delta$	$\epsilon_{H_3R} \pm \Delta$	$\epsilon_{H_2R}^0 \pm \Delta$	$\epsilon_{H_2R} \pm \Delta$	$\epsilon_{HR}^0 \pm \Delta$	$\epsilon_{HR} \pm \Delta$	$\epsilon_R^0 \pm \Delta$	$\epsilon_R \pm \Delta$
350	72±0,6	75±2	134±1	130±5	75±0,3	80±2	28±0,3	14±5
360	110±1	112±2	167±1	158±2	118±0,8	123±0,9	41±2	16±4
370	151±2	153±3	202±2	189±2	168±1	173±1	58±1	26±6
380	185±1	190±3	222±4	215±5	220±1	226±2	78±1	40±6
390	204±2	211±1	202±0,4	212±3	276±2	280±3	100±2	45±3
400	207±3	216±3	188±0,7	190±1	329±2	338±6	118±2	61±5
410	204±2	216±4	163±1	167±3	358±2	362±3	134±2	78±8
420	199±2	212±4	142±1	127±6	348±2	355±3	151±2	101±3
430	191±2	204±1	119±1	99±4	295±1	306±3	167±1	128±5
440	183±2	197±3	105±0,9	91±4	218±1	226±0,8	189±1	169±3
450	177±1	192±2	90±0,5	80±0,2	142±0,9	147±1	218±2	233±4
460	170±2	182±2	82±4	67±1	85±0,4	87±1	255±2	298±5
470	157±2	167±1	66±2	63±0,5	49±0,5	49±1	201±3	359±6
480	135±1	144±3	59±0,9	53±2	30±0,4	28±2	312±2	395±8
490	106±0,9	112±3	49±0,7	41±0,3	20±0,3	18±1	315±2	405±7
500	74±0,4	77±1	40±0,4		13±0,3	11±2	297±3	375±8

Расчет K_1 и K_2 из данных метода распределения интересно сравнить со спектрофотометрически измеренными K_1 и K_2 , так как в методе распределения значения констант могут существенно различаться за счет влияния экстрагируемости возможных ионных ассоциатов H_3ACl , $HANa$. В табл. 1 приведены результаты измерения коэффициента распределения q и pH . Максимальное значение q , как и следовало ожидать, соответствует $pH = (pK_1 + pK_2) : 2$. Однако оговоренная выше симметричность этой зависимости относительно pH максимальной экстракции не соблюдается: со стороны меньших pH коэффициенты распределения существенно выше. Кроме того, с обеих сторон от pH_{max} в области малых q , угловой коэффициент зависимости $lg q - pH$ меньше теоретического.

Наблюдаемые отклонения в зависимости g от pH предположительно можно объяснить образованием и экстракцией названных ассоциатов. В таком случае при низких значениях pH и g по мере накопления H_3A^+ экстракция H_3ACl может вносить существенный вклад в g и в этой области pH совокупный расчет K_1 и R не может привести к правильным и устойчивым их значениям.

В табл. 3 приведены показатели констант равновесий, измеренные разными методами. Они совпадают при использовании спектрофотометрических измерений (с учетом изменений ϵ_{H_2R} от ионной силы), метода растворимости и метода распределения, если в последнем применять «инертные» растворители CCl_4 , $CHCl_3$ и т. д.

Использование ИАС в методе распределения приводит к совпадающим и устойчивым результатам только при расчете величин

С изоамиловым спиртом*					Без изоамилового спирта		
Интервал pH	n	$\overline{pK_1} \pm \Delta$	$\overline{pK_1}$	$\overline{pK_2} \pm \Delta$	$\overline{pK_2}$	$\overline{p} \pm \Delta$	$p^P, p^S, (\epsilon_{H_R} \pm \Delta) \cdot 10^{-2}$

Распределение

1,45—3,03	11	2,33			113	2,90 ± 0,02	5,41 ± 0,02	$\epsilon_{390} = 203 \pm 5$
4,94—6,96	12		7,0		27			
2,52—3,93	9	2,70 ± 0,09			351 ± 19			
		2,66			342			
4,63—5,77	8		5,6 ± 0,1		349 ± 22	2,90 ± 0,05	5,4 ± 0,1	$p^P_{C_{Cl_4}} = (-0,32 \pm 0,02)$
			5,7		338			
2,02—3,58	8	2,73 ± 0,05			350 ± 15	2,9 ± 0,1		$p^P_{CHCl_3} = 1,61 \pm 0,06$
		2,71			345			
2,52—5,99	20	2,74 ± 0,08	5,63 ± 0,07		361 ± 13			
		2,67	5,71		344			
2,52—5,99	16	2,69 ± 0,09	5,68 ± 0,07		345 ± 14	2,90 ± 0,04	5,40 ± 0,06	$p^S = 4,50 \pm 0,03$
(без 3,97; 4,34; 4,18 и 4,20)		2,64	5,74		333			

Спектрофотометрия

	$\overline{pK_1} \pm \Delta$	$\overline{pK_2} \pm \Delta$	$(\epsilon_{H_2R} \pm \Delta) 10^{-2}$
8	2,7 ± 0,2	5,6 ± 0,2	212 ± 3

— рассчитаны с весами

* ($pK \pm \Delta$)

констант по измерениям g в области рН, при которых образующиеся в системе ассоциаты не вносят большого вклада в величину коэффициента распределения (табл. 3). В таком случае совпадают константы, рассчитанные по g и рН, и по спектрофотометрическим измерениям в водных растворах ПАР, насыщенных ИАС, если в спектрофотометрическом методе учтены изменения коэффициентов молярного погашения соответствующих равновесных частиц за счет ИАС. (табл. 2).

Как следует из уравнения (1) при экстрагировании только частицы H_2R коэффициент распределения не может быть выше константы распределения. Однако, в нашем случае (ИАС) максимальное значение $g=354$ выше средневероятных величин P , полученных из разных наборов экспериментальных точек (табл. 3). Хотя эти различия и перекрываются доверительным интервалом и F критерий не всегда положителен, возникает подозрение о систематической погрешности в g , так как в области его малых значений она очевидна (табл. 3, строки 1, 2). Кроме того, расхождения между g и P гораздо больше, если K_j и P рассчитывали без введения статистических весов. Введение статистических весов ($\omega_i = \sigma_{\Delta i}^{-2}$, где

$$\sigma_{\Delta i}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial h} \right)^2 s_h^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial q} \right)^2 s_q^2; \quad s_h^2 = (2, 3)^2 h^2 s_{pH}^2 = 5,3 \cdot 10^{-4} h^2;$$

$$\frac{s_q}{q} = 0,01; \quad s_{общ}^2 = \frac{\sum \omega_i \Delta_i^2}{K - n}; \quad s_{x_i}^2 = s_{общ}^2 \cdot d_{ii},$$

$K-n$ — число степеней свободы; d_{ii} — диагональный член обратной матрицы) приводит к существенному приближению величин P к максимальному значению q , так как веса усиливают информацию в области более высоких q .

Из сказанного следует, что применительно к системе, изучаемой нами, и ей аналогичным необходимо решать задачу количественного учета влияния побочных взаимодействий.

Список литературы: 1. Хольцбекер З. Органические реактивы в неорганическом анализе. — М.: Мир, 1979. — 752 с. 2. Бусев А. И., Иванов В. М. Прimenение пиридиновых азосоединений в аналитической химии. — Журн. аналит. химии, 1964, 19, вып. 10, с. 1238—1250. 3. Стары И. Экстракция хелатов. — Мир, М.: 1966. — 392 с. 4. Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Чепланов П. Е. Изучение равновесий протонизации в системах 1-(2-пиридилазо)-резорцин-вода — NaCl, KCl. — Журн. физ. химии, 1974, 48, № 4, с. 1065. 5. I. Wamoto. Acid — Base property and metal chelate formations of 4-(2-pyridylazo) — resorcinol. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, № 3, p. 603—610.

Поступила в редколлегию 19.12.80.