

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук,
Л. Е. НИКИШИНА, канд. хим. наук

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАВНОВЕСИЕ В СЛОЖНЫХ
ИНДИКАТОРНЫХ СИСТЕМАХ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ
ФЛУОРЕСЦЕИНА В СИСТЕМЕ ВОДА (67%)—АЦЕТОН (33%)**

Флуоресцеин — распространенный индикатор, реагент и люминофор, причем применение его часто связано с использованием неводных или водно-органических растворителей. В связи с тем что состояние красителя в неводных системах изучено

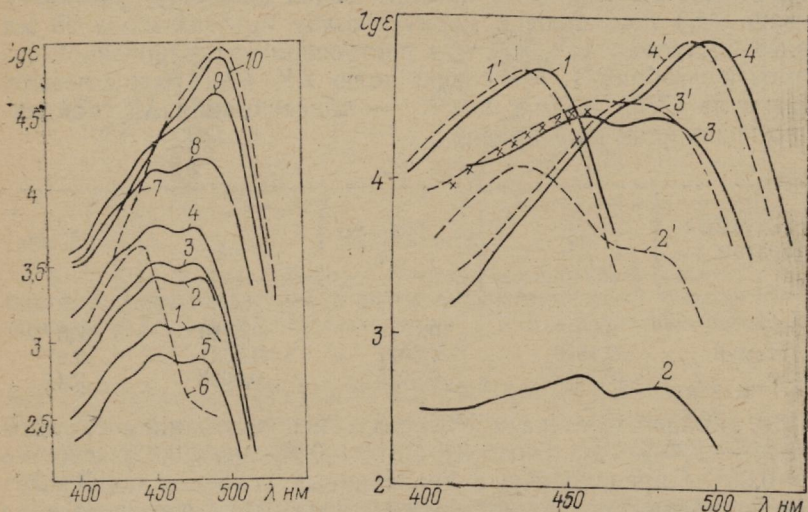


Рис. 1. Спектры красителя
Рис. 2. Спектры форм H_3R+H_2R и R^{2-}

недостаточно, нами проведено спектрофотометрическое исследование равновесий флуоресцеина в водно-ацетоновых смесях.

Измерены спектры красителя ($c=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при массовых долях ацетона от 22,0 до 79,6%. Уменьшение массовой доли ацетона ведет к гиперхромному эффекту (рис. 1, кривые 1—4: 79,6; 59,4; 40,7 и 22,0% ацетона, соответственно). Форма спектра при этом сохраняется: максимумы при 455 и 480 нм, инфлексия при 425 нм. В водных растворах [1, 2] флуоресцеин существует в виде форм R^{2-} , HR^- , H_2R и H_3R^+ , причем форма H_2R является смесью трех таутомеров, один из которых (лактон) бесцветен. Изменение спектра при массовой доле ацетона 40,7% за счет введения ацетатного буфера (кривая 5, $pH=5$) свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону H_2R , так как именно эта форма

может существовать в виде бесцветной структуры. Спектры 1—4 напоминают по форме спектр HR^- в воде. Можно считать, что наблюдаемые изменения являются следствием сдвига равновесия $\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^- + \text{H}^+$ вправо и, возможно, уменьшением доли лактонной формы H_2R . При увеличении кислотности (кривая 6: 0,01 моль/л HCl и 40,7% ацетона) появляется полоса, характерная для H_3R^+ . Форме R^{2-} в воде отвечает интенсивная полоса 491 нм; в 40,7% ацетона при 0,02 моль/л NaOH (кривая 7) наблюдается аналогичная полоса. Поэтому вклад формы R^{2-} в спектры 1—5 мал. При повышении pH доля R^{2-} увеличивается (кривые 8, 9, 10: 33,1% ацетона, $\text{pH}=6,70, 7,35$ (ацетатные буферы), и $\text{pH}=8,00$ (фосфатный буфер) соответственно; спектры 7—10 измерены при $c=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Интересно, что при значительном повышении содержания ацетона в смеси (кривая 1) отношение $\epsilon_{480}/\epsilon_{455}$ увеличивается без щелочных добавок. Это можно объяснить как сольватохромным эффектом, так и изменением соотношения констант ионизации форм HR^- и H_2R . Поскольку результаты, получаемые при варьировании состава растворителя, можно интерпретировать неоднозначно из-за одновременного изменения констант кислотно-основных равновесий, таутомерных равновесий и спектров индивидуальных частиц, было решено детально исследовать равновесия при массовой доле ацетона 33,1%.

Краситель очищали, как в [1]. Использовался ацетон квалификации о. с. ч., а также ацетон, очищенный по стандартной методике, причем получены идентичные результаты измерений. Значения pH задавали уксусно-ацетатными и фосфатными буферами, ионную силу (μ) поддерживали постоянной добавками KCl , рассчитанными в предположении полной диссоциации всех солей. pH буферных растворов контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-41Г-05 в цепи с переносом (электрод сравнения — хлорсеребряный, соединительный раствор — 2,5 моль/л KCl), откалиброванной по водным стандартным буферам до и после измерений; потенциал в водно-ацетоновой смеси устанавливался за 10—20 мин и сохранял стабильное значение. Для данного растворителя поправка к инструментальным значениям pH составляет 0,05 [3]. Опыты проведены при $22 \pm 2^\circ \text{C}$.

Были измерены спектры флуоресцеина в 75 растворах (щелочных: от 0,005 до 0,01 моль/л NaOH , буферных: pH от 3 до 9 и кислотных: от 0,01 до 2 моль/л HCl и HClO_4). Согласно полученным данным, в интервале pH от 3,5 до 4 частицы H_2R доминируют, так как спектр практически неизменен. При повышении кислотности ($\text{pH} < 3$) нарастает полоса 438—440 нм (H_3R^+ -ионы); понижение кислотности ($\text{pH} > 4$) ведет к увеличению интенсивности поглощения (HR^- и R^{2-} -ионы). Равновесие ионизации H_3R^+ можно рассмотреть изолированно от двух других ступеней ионизации; спектр H_2R измерен по насыщению

в буфере 3,82. Закон Бугера удовлетворительно выполняется в интервале концентраций от $1,8 \cdot 10^{-5}$ до $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л при различной кислотности (рН 12; 6; 3,8 и в 0,01 моль/л HCl).

Определение pK_1 . Были измерены спектры серии растворов при концентрациях HCl от 0,01 до 2 моль/л; при концентрации HCl 1,55 моль/л и выше спектр практически неизменен. Концентрационное значение pK_1 вычислено по стандартной методике ($\lambda = 440$ нм, $c = 1,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см), причем в качестве $A_{H_3R} = \epsilon_{H_3R} c l$ использовали значение оптической плотности, измеренное при концентрации HCl 1,94 моль/л ($A = 1,05$). Найдено: $pK_1 = 0,94 \pm 0,05$ ($n = 6$). Кроме того, проведен расчет A_{H_3R} из тех же данных при концентрации HCl от 0,02 до 0,78 моль/л попарным сочетанием измерений при различной кислотности. Получено значение $A_{H_3R} = 1,04$, совпадающее с результатом измерения по насыщению. Значение pK_1 практически постоянно в широком интервале концентраций HCl, а также при добавках хлорида калия от 0,2 до 0,4 моль/л. Считая, что коэффициенты активности ионов H^+ и H_3R^+ равны между собой, а коэффициент активности H_2R равен 1, полученное концентрационное значение pK_1 можно рассматривать как термодинамическое. Аналогичные измерения в растворах хлорной кислоты (от 0,018 до 0,18 моль/л) дали $pK_1 = 0,98 \pm 0,04$ ($n = 6$), совпадающее с измерениями в растворах HCl. Поскольку $HClO_4$ в 33% ацетоне диссоциирует, видимо, нацело, то можно сделать вывод, что и соляная кислота в данном растворителе полностью диссоциирована.

Определение pK_2 и pK_3 . Использованы два участка спектров: 480—510 нм и 410—455 нм. Некоторые типичные данные приведены в табл. 1 ($\mu = 0,05$; буферы — фосфатные). Спектр R^{2-} измерен по насыщению (табл. 2). Предварительные оценки показывают, что значения pK_2 и pK_3 близки. Метод расчета, основанный на локализации максимума зависимости A от рН [4], дает при $\lambda = 425$ нм: $pK_2 = 6,76$, $pK_3 = 7,34$ (табл. 1). Эти значения параметров подтверждены более строгим нелинейным методом наименьших квадратов. Минимизировалась функция $\sum w_i [(A_{H_3R} h K_2^{-1} + A_{HR} + A_R h^{-1} K_3) (h K_2^{-1} + 1 + h^{-1} K_3)^{-1} - A_{экс} p]^2$,

где w_i — статистический вес, учитывающий погрешности измерения A и h ; $h = 10^{-pH}$; $A_{HR} = \epsilon_{HR} c l$. Результаты представлены в табл. 2. Значения pK_2 и pK_3 , рассчитанные при $\lambda = 410 \div 455$ нм, совпали с оценками по методу [4], причем дисперсии параметров удовлетворительны. Результаты расчета pK_3 при $\lambda = 480 \div 510$ нм аналогичны полученным при 410—455 нм, однако значения pK_2 занижены, причем дисперсии K_2 и A_{HR} столь велики, что доверительные интервалы для этих параметров содержат нуль. Видимо, в этой части спектра $(A_R - A_{HR}) \gg (A_{HR} - A_{H_2R})$ и форма кривой A —рН мало зависит от значения pK_2 . Поэтому в качестве окончательных были использованы данные табл. 2 при

Таблица 1

I. $c = 1,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л $l = 1$ см		II. $c = 1,55 \cdot 10^{-5}$ моль/л $l = 5$ см		
pH	A (495 нм)	pH	A (425 нм)	pK ₂ (расчет по [4])
8,98	1,61	8,25	0,405	6,57
8,61	1,55	7,85	0,512	6,63
8,30	1,45	7,78	0,527	6,79
8,17	1,41	7,55	0,625	6,69
7,77	1,26	7,41	0,662	6,91
7,63	1,16	7,28	0,700	
7,42	0,950	7,28	0,706	
7,32	0,860	7,22	0,709	
7,18	0,710	7,15	0,711	
7,11	0,638	7,02	0,704	
6,91	0,415	6,89	0,665	6,71
6,87*	0,394	6,72	0,586	6,75
6,64*	0,248	6,41	0,404	6,78
6,61*	0,201	6,25	0,314	6,79
6,56*	0,180	5,99	0,202	6,81
6,38*	0,120	5,95	0,182	6,86
6,15*	0,064	5,27	0,066	6,81
6,06*	0,056			
A _R	1,62		0,279	
A _{H₂R}	0,004		0,030	

* Ацетатные буферы.

$\lambda = 410 \div 455$ нм: $pK_2 = 6,77 \pm 0,01$, $pK_3 = 7,34 \pm 0,02$. Максимальный выход HR^- составляет 49%. Значения ϵ_{HR} , полученные совокупно с константами, изображены на рис. 2 крестиками. Кроме того, мы рассчитали ϵ_{HR} из независимой серии опытов, используя значения K_2 , K_3 , ϵ_{H_2R} и ϵ_R (кривая 3). Спектры форм H_3R^+ , H_2R и R^{2-} изображены кривыми 1, 2, 4 соответственно. Пунктиром показаны спектры этих же форм в воде, по данным [1]. Используя приведенные значения констант и ϵ_{HR} , ϵ_R , мы рассчитывали вклад частиц HR^- и R^{2-} в светопоглощение при $pH = 3,8$ и $450-490$ нм. Он не превышает 10% от экспериментально измеряемого значения. Поэтому спектр при $pH = 3,8$ можно с уверенностью отнести к форме H_2R , а не к малым примесям R^{2-} и HR^- . Поскольку $\epsilon_{HR} \gg \epsilon_{H_2R}$, небольшие погрешности ϵ_{H_2R} мало влияют на расчет pK_2 и pK_3 . Пересчет pK на термодинамические значения по уравнению Дебая—Хюккеля (относитель-

λ нм	$\lg \epsilon_R$	$\lg \epsilon_{H_2R}$	pK_2	pK_3	$\lg \epsilon_{HR}$	λ нм	$\lg \epsilon_R$	$\lg \epsilon_{H_2R}$	pK_2	pK_3
410	3,20	2,49	$6,72 \pm 0,08$	$7,40 \pm 0,10$	3,98	480	4,70	2,66	$6,47 \pm 0,82$	$7,10 \pm 0,26$
415	3,29	2,52	$6,75 \pm 0,08$	$7,38 \pm 0,07$	4,08	485	4,81	2,65	$6,41 \pm 0,71$	$7,17 \pm 0,11$
420	3,41	2,54	$6,77 \pm 0,05$	$7,36 \pm 0,07$	4,16	490	4,90	2,58	$6,44 \pm 0,54$	$7,23 \pm 0,06$
425	3,55	2,58	$6,77 \pm 0,05$	$7,35 \pm 0,06$	4,21	495	4,94	2,46	$6,53 \pm 0,47$	$7,26 \pm 0,05$
430	3,69	2,60	$6,78 \pm 0,04$	$7,35 \pm 0,06$	4,25	500	4,92	2,27	$6,38 \pm 0,59$	$7,30 \pm 0,04$
435	3,80	2,61	$6,79 \pm 0,03$	$7,31 \pm 0,05$	4,31	505	4,80	<2	$6,36 \pm 0,75$	$7,31 \pm 0,05$
440	3,91	2,64	$6,77 \pm 0,04$	$7,34 \pm 0,07$	4,36	510	4,61	<2	$6,44 \pm 1,03$	$7,34 \pm 0,07$
445	4,03	2,68	$6,77 \pm 0,04$	$7,35 \pm 0,06$	4,41					
450	4,16	2,70	$6,78 \pm 0,04$	$7,30 \pm 0,07$	4,45					
455	4,28	2,71	$6,79 \pm 0,04$	$7,28 \pm 0,12$	4,45					

Число опытов при определении pK_2 , pK_3 и ϵ_{HR} —16—18; доверительная вероятность 0,95.

ная диэлектрическая постоянная равна 59,9, ионный параметр положен равным 5) дает $pK_2=6,89$, $pK_3=7,71$.

Обсуждение результатов. В водных растворах [1] $pK_1=2,1$, $pK_2=4,4$, $pK_3=6,8$. При переходе к смешанному растворителю значение pK_2 изменилось резко, а pK_3 мало. Для объяснения этого эффекта необходимо учесть, что в водных растворах H_2R существует в виде лактона, цвиттериона и хиноидной структуры, а HR^- — только в виде хиноидной структуры с ионизированной карбоксильной группой [1]. Поскольку ионизация карбоксильной группы не изменяет основной длинноволновой полосы красителя [1, 5], сопоставление спектра H_2R в водно-ацетоновой смеси и в воде позволяет заключить, что доля цвиттер-иона, поглощающего аналогично H_3R^+ , становится пренебрежимо малой, а доля лактона возрастает. Спектр HR^- мало изменяется по сравнению со спектром в воде. Поглощение H_2R обусловлено формой хиноидного строения, спектр которой должен быть по форме аналогичен спектру HR^- , что и наблюдается на рис. 2. Долю хиноидной формы H_2R от общей концентрации H_2R можно оценить как $\epsilon_{H_2R}/\epsilon_{HR^-}$; на длинах волн 440—455 нм имеем

$(1,9 \pm 0,1)\%$. Отсюда константа таутомерного равновесия $t=52$; в воде $t=6$ [1]. Исходя из значения t легко рассчитать константы превращения H_3R^+ в хиноидную форму H_2R и хиноидной формы H_2R — в HR^- (т. е. «микроконстанты» ионизации): $pk_1=2,6$; $pk_2=5,2$. В воде этим константам соответствуют значения 3,1 и 3,5 [1]. Величина pK_3 отвечает ионизации оксигруппы. Таким образом, pK отдельных функциональных групп (pk_1 — ионизация оксигруппы H_3R^+ , pk_2 — ионизация карбоксильной группы хиноидной формы H_2R) изменяются при переходе от воды к смешанному растворителю закономерно в соответствии с типом заряда [6, 7], однако резкий сдвиг таутомерного равновесия в сторону лактона по сравнению с водным раствором ведет к существенному уменьшению результирующих величин pK_1 и lgK_2 .

По-видимому, аналогичная картина должна наблюдаться и в других водно-органических смесях, содержащих малополярный компонент.

Список литературы: 1. Мчедлов-Петросян Н. О. Константы ионизации флуоресцеина. — Журн. аналит. химии, 1979, 34, № 6, с. 1055—1059. 2. Abdel-Halim F. M., Issa R. M., El-Ezaby M. S., Hasanein A. A. Spectral Studies on Fluorescein, Eosin and Erythrosin in Solutions of Varying pH Values. — Z. Phys. Chem., N. F., 1970, B. 73, S. 59—67. 3. Александров В. В., Спивак Л. Л. Кислотность неводных растворов. — Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1973. — 134 с. 4. Thamer B. J., Voigt A. F. The Spectrophotometric Determination of the Dissociation Constant of Dibasic Acids. Dissociation Constants of Isophthalic and Chloranilic Acids. — J. Phys. Chem., 1952, 56, № 2, p. 225—232. 5. Мчедлов-Петросян Н. О. Спектрофотометрическое исследование ионизации 6-окси-9-фенилфлуорона в водных растворах. Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 2641/79-деп. 6. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — Х.: Изд-во Харьк. ун-та, 1959. — 958 с. 7. Panichajakul C. C., Wool-

Поступила в редколлегию 07.10.81.

УДК 543.257.1

Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук, О. Г. МАСЛИИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА BF_4 -ИОНА
НА ФУНКЦИЮ ЭЛЕКТРОДА ЭМ- BF_4 -01. КИНЕТИЧЕСКИЕ
И РАВНОВЕСНЫЕ ФАКТОРЫ. ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ПРЯМОЙ
ПОТЕНЦИОМЕТРИИ**

Методики количественного определения бора в различных материалах, как правило, трудоемки, требуют отделения мешающих компонентов и длительны. С помощью электродов, селективных к иону BF_4^- , можно определять бор потенциметрически после обработки анализируемой пробы раствором фтористоводородной кислоты. В работе [1] исследованы условия количественного превращения бора в BF_4^- и подготовки пробы к потенциметрическому анализу. Описаны свойства BF_4 -селективных электродов на основе комплексов о-фенантролина [1], диоктилферроцена и диоктилферроценийтетрабората [2], солей четвертичных аммониевых оснований [3], тетрадецисфосфония [3, 5], цетилпиридиния [3], трифенилметановых красителей [3, 4].

Для успешного применения BF_4 -селективных электродов в химическом анализе методом прямой потенциометрии и физико-химических исследованиях необходимо изучить: 1) возможный выбор фоновго электролита для обеспечения постоянной ионной силы; 2) рабочий диапазон концентраций для химического анализа; 3) влияние продуктов гидролиза BF_4^- на электродную функцию соответствующих электродов и разработать рекомендации по приготовлению стандартных растворов с заданными содержанием BF_4^- .

Выбор фоновго электролита и уточнение рабочего диапазона концентраций для метода прямой потенциометрии. На основании рядов селективности анионов [3] и данных о растворимости тетрафторборатов [6] в качестве фоновго электролита был выбран хлорид натрия. Добавки избыточных количеств фоновго электролита в анализируемый и стандартный растворы сближают их ионную силу, стабилизируют диффузионный потенциал при замене стандартного раствора анализируемым, что позволяет рассчитывать результаты анализа по уравнению [7]:

$$pA_x = pA_s + \frac{zF}{2,303RT} (E_x - E_s), \quad (1)$$

где pA_x и pA_s — показатели активности иона; E_s и E_x — э. д. с. анализируемого и стандартного растворов. На принципе постоянной ионной силы основано, например, применение буфера $TiSAB$ для прямого измерения концентрации фторид-ионов с помощью F-селективного электрода [7]. При этом электродная функция электрода в растворе, содержащем кроме потенциалоопределяющего иона (I) ион фона (II), описывается уравнением Никольского:

$$E = E^0 + E_{\text{лиф}} + \frac{2,303RT}{zF} \lg(a_I + K_{I/II} a_{II}), \quad (2)$$

где $K_{I/II}$ — коэффициент селективности. Переход к уравнению (1) возможен, если

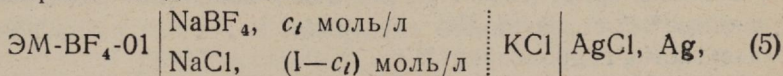
$$K_{I/II} a_{II} \ll a_I. \quad (3)$$

Указанное условие ограничивает величину добавок фонового электролита, при которых электрод обратим только к иону (I), и определяет нижнюю границу рабочего диапазона концентраций BF_4^- -иона для обсуждаемого метода анализа. Рабочий диапазон концентраций представляет собой интервал, для которого при $I = \text{const}$

$$E'_i \equiv E_i - \frac{2,303RT}{F} \lg(C_{BF_4})_i \quad (4)$$

постоянно в пределах погрешности измерения э. д. с. Мерой указанной погрешности является стандартное отклонение S_E .

Измеряли э. д. с. цепи



где ЭМ-BF₄-01 — мембранный BF₄-селективный электрод пленочного типа, по компенсационной схеме на потенциометре Р307 с рН-метром рН-121 в качестве нуль-инструмента. Жидкостный контакт осуществляли полиэтиленовым мостиком, заполненным раствором KCl в агар-агаровом студне.

Для определения S_E проведено 30—40 измерений э. д. с. одного и того же раствора NaBF₄ ($c_i = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л или $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в течение 5 ч, причем после каждого измерения электроды промывали дистиллированной водой. После 30 измерений $S_E = 7,2 \cdot 10^{-4}$ В ($c_i = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), после 40 $S_E = 1,6 \cdot 10^{-4}$ ($c_i = 1 \cdot 10^{-2}$).

Величина обусловлена как дрейфом потенциала во времени, так и случайными факторами, сопровождающими операции отмывки электродов и погружения их в раствор.

Рассчитанные по (4) значения E'_i (В) при $I = \text{const}$ в цепи (5) приведены в табл. 1. Ниже указаны интервалы концентраций BF_4^- -иона, для которых $E' = \text{const}$ при разных $I = \text{const}$. При повышении ионной силы рабочий диапазон концентраций BF_4^- -

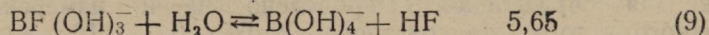
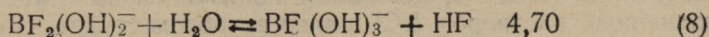
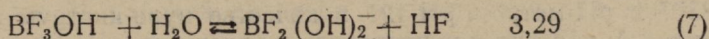
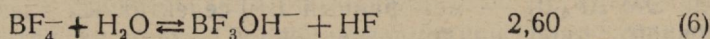
Таблица 1

C_{BF_4} 10^{-4} моль/л	I моль/л			
	0,5	1,0	2,0	3,0
1	—	—0,0931	—	—
3	—	—0,1022	—0,1028	—0,0960
5	—	—0,1031	—0,1076	—0,1055
7	—	—0,1048	—0,1091	—0,1105
10	—0,0986	—0,1053	—0,1105	—0,1131
30	—0,0999	—0,1069	—0,1130	—0,1198
50	—0,1000	—0,1062	—0,1135	—0,1214
70	—0,1007	—0,1069	—0,1135	—0,1220
100	—0,1005	—0,1066	—0,1137	—0,1222
300	—0,1007	—0,1070	—0,1142	—0,1231
500	—0,1008	—0,1062	—0,1141	—0,1222
700	—0,1009	—0,1066	—0,1139	—0,1228
900	—0,1007	—	—0,1140	—0,1230

I моль/л	0,5	1,0	2,0	3,0
C_i моль/л	$3 \cdot 10^{-3} \div 0,1$	$3 \cdot 10^{-3} \div 0,1$	$5 \cdot 10^{-3} \div 0,1$	$7 \cdot 10^{-3} \div 0,1$

иона сужается за счет повышения его нижнего предела. Оптимальной представляется ионная сила 1 моль/л.

Влияние продуктов гидролиза BF_4^- -иона на электродную функцию BF_4^- -селективного электрода. В водных растворах BF_4^- подвергается гидролизу:



Справа от реакций приведены значения pK равновесий [8]. Самой медленной стадией является (6). Согласно [9], концентрация BF_4^- -ионов в водном растворе при 20°C уменьшается на 0,8% за 24 ч и на 2,4% — за 72 ч. В связи с этим растворы с заданным содержанием BF_4^- -иона готовили из отдельных навесок соли NaBF_4 ч, «ТУ-6-09-1460-76» — непосредственно перед измерениями.

Однако анализируемые растворы могут содержать наряду с BF_4^- -ионом и продукты его гидролиза. BF_4^- и гидроксофторборат-ионы сходны по размеру и свойствам [6], что позволяет предположить сходство их изотерм селективности и близкое расположение этих частиц в соответствующих рядах селектив-

ности [10]. Различная избирательность электродной мембраны по отношению к разным ионам обусловлена, в частности, различиями в энергии гидратации этих ионов [10]. Для исследованных в [3] мембран сильно влияющими оказались иодид и перхлорат-ионы, что согласуется с близкими значениями теплот гидратации BF_4^- , ClO_4^- и I^- (230 кДж/моль [6], 209 кДж/моль, 268 кДж/моль соответственно). При переходе от BF_4^- к BF_3OH^- и другим гидроксофторборатным комплексам энергия кристаллической решетки соли существенно не изменяется, а гидратация усиливается [6]. Сравнения теплоты растворения KBF_4 (—58 кДж/моль [6]) и KBF_3OH (—30 кДж/моль [11]), получаем теплоту гидратации $\text{BF}_3\text{OH}^- \sim 259$ кДж/моль. Это позволяет предположить, что BF_3OH^- -ион будет влиять на электродную функцию BF_4^- -селективного электрода в той же мере, что и иодид-ионы. Коэффициенты селективности $K_{\text{BF}_4/\text{I}}$ для разных мембран приведены в [10], однако для мембраны ЭМ- BF_4 -01 такие сведения отсутствуют. Из измерений э. д. с. растворов $\text{NaBF}_4 + \text{NaI}$ при C_{BF_4} от $1 \cdot 10^{-2}$ до 0,1 моль/л и постоянной ионной силе нами получено значение $K_{\text{BF}_4} = 0,15 \pm 0,03$ (с доверительной вероятностью 0,95).

Продукты гидролиза, содержащие большее количество OH^- , сильнее отличаются от BF_4^- по способности к гидратации и, по-видимому, оказывают меньшее влияние на электродную функцию BF_4^- -селективных электродов, чем BF_3OH^- .

Для оценки влияния продуктов гидролиза BF_4^- -иона на электродную функцию электродов ЭМ- BF -01 сравнивали результаты двух методов анализа растворов NaBF_4 : потенциометрического при $I = \text{const}$ и гравиметрического, нечувствительного к продуктам гидролиза [12]. Эти методы применялись для анализа свежеприготовленных растворов и растворов, хранившихся в течение 1 нед в тефлоновой посуде. Результаты определения $([\text{BF}_4^-]/\overset{\circ}{C}_{\text{BF}_4})$ 100% потенциометрическим и гравиметрическим методом ($[\text{BF}_4^-]$ — концентрация BF_4^- -иона; $\overset{\circ}{C}_{\text{BF}_4}$ — его начальная концентрация; доверительная вероятность 0,95; n — число параллельных определений) приведены в табл. 2.

Наблюдаемое согласие двух методов анализа позволяет утверждать, что гидроксотрифторбораты влияют на электродную функцию BF_4^- -селективного электрода в меньшей степени, чем иодид-ионы, т. е. коэффициент селективности $K_{\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OH}} < 0,15$.

В самом деле, при $K_{\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OH}} = 0,15$ результаты потенциометрического анализа гидролитически равновесного раствора 0,1 моль/л NaBF_4 были бы завышены примерно на 2% по сравнению с данными гравиметрии. Более точная количественная оценка $K_{\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OH}}$ возможна, если использовать растворы, где BF_3OH^- -ионов больше, чем в гидролитически равновесных

$\overset{\circ}{C}_{BF_4}$ моль/л	Возраст растворов, сут	$([BF_4^-]/\overset{\circ}{C}_{BF_4}) 100\%$	
		Потенциометрия	Гравиметрия
0,10	Свежеприготовлен	101 ± 1 $n=6$	$100,0 \pm 0,7$ $n=4$
0,10	7	$87,3 \pm 1$ $n=8$	$87,4 \pm 0,3$ $n=5$
1,00	Свежеприготовлен		$100,0 \pm 0,7$ $n=4$
1,00	7	$96,8 \pm 0,6$ $n=8$	$96,03 \pm 0,05$ $n=5$

растворах тетрафторбората натрия, но такое исследование затруднено отсутствием соответствующих реактивов (гидроксортетрафторбораты натрия).

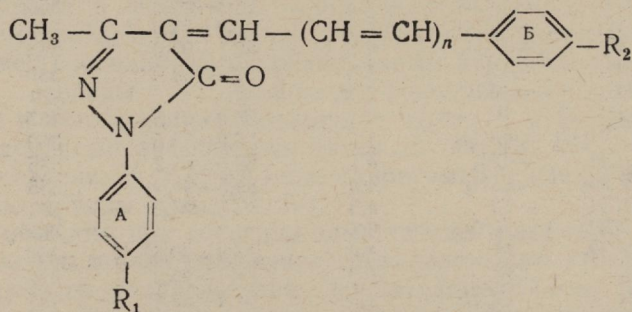
Список литературы: 1. Carlson R. M., Paul I. L. Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate. — Anal. chem., 1968, 40, № 8, p. 1292—1295. 2. Леонтьевская П. К., Пендин А. А., Трофимов М. А. Борофторидный электрод на основе диоктилферроцена и борофторида диакилферриция. — В кн.: Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем. Л., 1977, с. 174—179. 3. Грекович А. Л., Дидина С. Е., Матерова Е. В. Селективный к тетрафторборатному аниону пленочный электрод на поливинилхлоридной матрице. — Ионный обмен и ионометрия, 1979, вып. 2, с. 150—155. 4. Horpitan E., Stefaniga E. Liquid-membrane electrodes for perchlorate, thiocyanate, tetrafluoroborate and nitrate based on triphenylmethane dyes. — Rev. roum. chim., 1978, 23, № 1, p. 137—142. 5. Horpitan E., Stefaniga E. Liquid-membrane electrodes. XI. Tetrafluoroborate-selective liquid-membrane electrode. — Rev. roum. chim., 1977, 22, № 5, p. 653—656. 6. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. — М., 1956. — 718 с. 7. Ионоселективные электроды/Под ред. Р. Дарста. — М.: Мир, 1972. — 430 с. 8. Слизкий С. М. Исследование комплексобразования и фазовых равновесий в водных борфторидных системах: Автореф. ... канд. хим. наук. — Днепропетровск, 1981. — 19 с. 9. Рысс И. Г., Слуцкая М. М. Кинетика разложения тетрафторборатов в водных растворах. — Журн. физ. химии, 1947, 21, № 5, с. 549—561. 10. Никольский В. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. — Л.: Химия, 1980. — 240 с. 11. Рысс И. Г., Элькенбард А. Г. К термодинамике фторборных комплексов. — Докл. АН СССР, 1953, 91, № 4, с. 865—868. 12. Claube A., Lucchesi, Donald D. De Ford. Gravimetric determination of boron. Precipitation as nitron tetrafluoroborate. — Anal. Chem., 1957, 29, № 8, p. 1169—1171.

Поступила в редколлегию 10.11.81.

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

ПРОТОНОАКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,3,4-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ПИРАЗОЛОНА В ВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Нами исследованы систематические ряды 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов, содержащие в пара-положениях бензилиденового и N-фенильного фрагментов заместители различной электронной природы [1], а также некоторые их винил-логи и гетероциклические аналоги



(R_1 и R_2 см. в табл. 1).

Для измерения констант протолитического равновесия в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ нами был применен спектрофотометрический метод. Образующиеся протонированные формы замещенных 5-пиразолонов оказались достаточно стабильными во времени, что позволило провести измерение pK_{BH^+} ($\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$) по методу [2]. При расчетах pK_{BH^+} была использована амидная функция кислотности H_A [3]. Полученные pK_{BH^+} приведены в табл. 1.

Введение заместителей различной электронной природы в пара-положения бензольных колец 1-фенил-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолона приводит к изменению электронной плотности на кислороде карбонильной группы, что обуславливает разную протонноакцепторную способность исследуемых пиразолонов.

Как видно из табл. 1, введение сильного электронодонора — метоксигруппы в *n*-положение бензилиденового фрагмента (кольцо Б) приводит к увеличению основных свойств исследуемых соединений (соед. 2, 9, 15, 22, 29, $\Delta \text{pK}_{\text{BH}^+} \sim 3$). Электроноакцепторный характер карбонильной группы увеличивается при введении хлора в *n*-положение кольца Б, вследствие чего протонноакцепторная способность соединений несколько падает (соед. 25, 32). Замена фенильного радикала на 2-тиенильный сопровождается увеличением pK_{BH^+} , т. е. 2-тиенильный радикал

Таблица I

№ соеди- нения	R_1	R_2	$-pK_{BH^+}$	$\% H_2SO_4-H_2O$	$\lambda_{лейтр}^{max} \text{ нм}$	$\lambda_{H_2SO_4}^{max} \text{ нм}$
1	-H	-H	4,9	93,0—97,6	320	405
2	-H	-OCH ₃	2,1	55,2—59,5	355	455
3	-H	-CH ₃	3,8*	—	335	—
4	-H	-C ₆ H ₅	4,8	89,1—95,2	355	525
5	-H	-Cl	4,9	87,2—94,0	330	435
6	-H	-NO ₂	7,7*	—	320	—
7	-H	**	2,6	69,5—76,5	355	425
8	-CH ₃	-H	4,6	93,0—97,6	327	405
9	-CH ₃	-OCH ₃	1,9	54,4—62,4	355	445
10	-CH ₃	-CH ₃	4,3	90,0—96,6	335	430
11	-CH ₃	-C ₆ H ₅	4,5	88,1—94,0	355	520
12	-CH ₃	-Cl	4,6	88,1—94,0	330	430
13	-CH ₃	-NO ₂	7,3*	—	320	—
14	-CH ₃	**	2,3	58,0—61,5	357	425
15	-OCH ₃	-OCH ₃	1,7	55,2—59,5	360	455
16	-OCH ₃	-CH ₃	4,1	89,5—95,2	335	430
17	-OCH ₃	-C ₆ H ₅	4,3	89,5—94,0	355	530
18	-OCH ₃	-Cl	4,5	89,5—95,2	330	435
19	-OCH ₃	-NO ₂	6,6	—	330	—
20	-OCH ₃	**	3,0	55,2—59,5	360	430
21	-Br	-H	5,2	88,1—95,2	322	410
22	-Br	-OCH ₃	1,9	54,4—62,4	457	450
23	-Br	-CH ₃	4,6	89,5—95,2	335	430
24	-Br	-C ₆ H ₅	5,1	89,5—95,2	355	530
25	-Br	-Cl	5,5	89,5—95,2	330	435
26	-Br	-NO ₂	8,6*	—	320	—
27	-Br	**	3,3	71,2—76,8	357	425
28	-NO ₂	-H	5,3	93,0—97,6	330	410
29	-NO ₂	-OCH ₃	2,4	54,4—62,4	360	450
30	-NO ₂	-CH ₃	5,1	89,5—94,0	335	430
31	-NO ₂	-C ₆ H ₅	5,2	91,7—94,0	355	525
32	-NO ₂	-Cl	5,5	93,0—97,6	330	435
33	-NO ₂	-NO ₂	8,4*	—	320	—
34	-NO ₂	**	2,9	56,6—62,4	355	435
35	-H	-H	3,1*	—	360	470
36	-H	-OCH ₃	2,1	54,4—60,3	393	525
37	-H	-CH ₃	2,5*	—	375	—
38	-H	-C ₆ H ₅	2,7	62,0—69,5	385	530
39	-H	-Cl	3,5	73,6—79,0	363	495
40	-H	-NO ₂	4,3*	—	355	—
41	-H	**	2,3	57,3—62,0	395	515

* pK_{BH^+} , рассчитанные на основе корреляционного анализа;** ; № 1 — 34 $n=0$, № 35 — 41 $n=1$.

в этом случае проявляет сильные электронодонорные свойства (соед. 7, 14, 20, 27, 34, $\Delta r_{\text{ВН}^+} \sim 2$).

Протоноакцепторная способность 1-фенил-3-метил-4-циннамиден-5-пиразолонов (соед. 35—41) выше по сравнению с 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонами в связи с увеличением делокализации положительного заряда у образующегося катиона при введении виниленовой группы.

Введение заместителей различной электронной природы в N-фенильный фрагмент (кольцо А) также приводит к изменению констант протолитического равновесия. Наиболее высокая протоноакцепторная способность наблюдается в ряду 1-(4'-метоксифенил)-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов (соед. 15—20), а при введении в кольцо А сильного электроноакцептора — нитрогруппы — наиболее низкая (соед. 28—34).

Присутствие в молекуле 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолона заместителей идентичной электронной природы усиливает их совместное влияние на реакционный центр молекулы.

Более основные 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолоны, у которых в *n*-положениях бензольных колец А и Б находятся электронодонорные заместители (соед. 9, 10, 15, 16), и менее основные соединения, содержащие одновременно две электроноакцепторные группы (соед. 25, 32).

Таким образом, при введении заместителей различной электронной природы в пара-положения бензилиденового и N-фенильного фрагментов увеличивается протоноакцепторная способность исследуемых пиразолонов по мере усиления электронодонорного характера заместителей $\text{NO}_2 < \text{BrCl} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{OCH}_3$.

Отмеченные закономерности находят свое отражение в данных корреляционного анализа (табл. 2). Проведенная нами корреляция $r_{\text{ВН}^+}$ с σ^+ -константами заместителей [4], характеризующими повышенную способность заместителей к сопряжению с электроотрицательным реакционным центром, позволяет отнести исследованные нами протолитические равновесия к реакциям электрофильного типа. Корреляция показала более высокие значения реакционной константы ρ для соединений при по-

Таблица 2

Соединения из табл. 1	r	ρ
$R_1 = -\text{H}$ (1—7)	0,92	3,65
$R_1 = -\text{CH}_3$ (8—14)	0,90	3,43
$R_1 = -\text{OCH}_3$ (15—20)	0,93	3,36
$R_1 = -\text{Br}$ (21—27)	0,95	4,22
$R_1 = -\text{NO}_2$ (28—34)	0,90	3,82
Винилоги (35—41)	0,94	1,56
$R_2 = -\text{H}$ (1, 8, 21, 28)	0,90	0,62
$R_2 = -\text{OCH}_3$ (2, 9, 15, 22, 29)	0,92	0,42
$R_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ (4, 11, 17, 24, 31)	0,94	0,63
$R_2 = -\text{Cl}$ (5, 12, 18, 25, 32)	0,90	0,73

стоянном R_1 и переменном R_2 , чем для соединений при постоянном R_2 и переменном R_1 , что свидетельствует о большей степени сопряжения заместителей, находящихся в бензилиденевом фрагменте, с реакционным карбонильным центром.

Изучение протонакцепторной способности 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов и 1-фенил-3-метил-4-циннамилиден-5-пиразолонов в водных растворах серной кислоты позволило нам установить связь структурных факторов с протонакцепторными свойствами этих соединений.

Список литературы: 1. Трусевич Н. Д., Правоторова Л. А., Сухоруков А. А., Лаврушин В. Ф. Синтез и спектрофотометрическое исследование 1,3,4-замещенных 5-пиразолонов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, 23, вып. 10, с. 1206—1209. 2. Benesi H. A., Hildebrand. A spectrophotometric Investigation of the Interaction of the Iodine with aromatic Hydrocarbons. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, № 8, p. 2703—2707. 3. Edward I. T., Wong S. C. Anchoring of the amide neidity function in dilute aquedis acid: a corrected H_A scale. — Canad. J. Chem., 1977, 55, № 13, p. 2492—2494. 4. Современные проблемы физической органической химии/Под ред. М. Е. Вольпина. — М.: Мир, 1967. — 559 с.

Поступила в редколлегию 20.08.81.

УДК 547.572+547.73

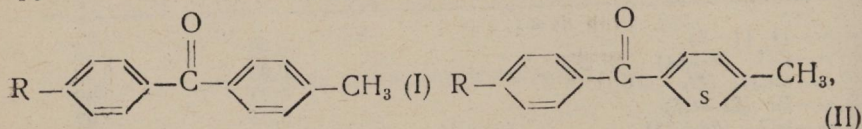
Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук,

Н. Ф. ПЕДЧЕНКО, канд. хим. наук,

МАМИ РАКОТОАРИСОА, В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В 4-МЕТИЛБЕНЗОФЕНОНАХ И ИХ ТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГАХ МЕТОДОМ ПМР

Продолжая изучение передачи электронных влияний отдельных групп в карбонильных соединениях [1] и используя химические сдвиги протонов в качестве изменения электронной плотности на связанных с ними атомах, мы исследовали распространение электронных эффектов заместителей R в ароматическом и гетероароматическом кольцах, разделенных карбонильной группой в кетонах следующего строения:

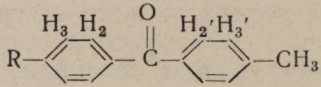
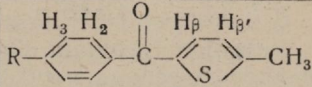


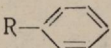
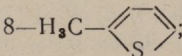
R: NO₂, Br, Cl, C₆H₅, H, CH₃, OCH₃.

Сопоставление эффективности передачи электронного влияния заместителей проводилось сравнением коэффициентов ρ в уравнениях типа $\delta - \delta_0 = \rho\sigma$.

Химические сдвиги протонов 4-метилбензофенонов и 5-метилтиенилфенилкетон в спектрах ПМР растворов CDCl_3 представлены в табл. 1, а результаты статистической обработки корреляций химических сдвигов протонов этих кетонов с σ -константами заместителей — в табл. 2.

Таблица 1

№ п/п	R										
		Химические сдвиги, м. д.									
		H ₂	H ₃	H ₂ '	H ₃ '	CH ₃	H ₂	H ₃	H _β	H _β '	CH ₃
1	NO ₂	7,976	8,388	7,776	7,376	2,507	—	—	—	—	—
2	Br	—	—	—	—	—	7,772	7,695	7,481	6,895	2,605
3	Cl	7,796	7,500	7,765	7,334	2,477	7,838	7,531	7,480	6,895	2,601
4	H	7,668	7,561	7,763	7,325	2,471	7,878	7,575	7,491	6,874	2,592
5	C ₆ H ₅	7,976	7,738	7,751	7,324	2,475	7,976	7,738	7,498	6,879	2,594
6	CH ₃	7,745	7,320	7,745	7,320	2,469	7,790	7,325	7,495	6,866	2,581
7	OCH ₃	7,875	7,000	7,735	7,312	2,460	7,913	7,000	7,500	6,861	2,575
8*		7,495	6,866	7,790	7,325	2,460	7,727	6,860	7,727	6,860	2,570
9*		—	—	—	—	—	7,913	7,215	7,789	6,874	2,583
10	Дитиенил-кетон	—	—	—	—	—	7,974	7,250	7,974	7,250	7,763**

* Вместо  8-; 9-.

** Сигнал протона H₅.

Таблица 2

Ряды	H ₂		H ₃		H ₂ '		H ₃ '		CH ₃	
	ρ	r	ρ	r	ρ	r	ρ	r	ρ	r
I	0,242	0,940	1,338	0,920	0,038	0,992	0,058	0,988	0,044	0,991
II	0,254	0,930	1,342	0,910	0,036	0,997	0,064	0,996	0,054	0,998

Полярное влияние заместителей (R) в производных 4-метилбензофенона и 5-метилтиенилфенилкетона проявляется наиболее сильно в ближайшем бензольном кольце. Реакционная константа ρ для орто-протонов (H₃) равна 1,34 и для мета-протонов (H₂) 0,242—0,254, а химические сдвиги указанных протонов обнаруживают лишь приблизительную корреляцию с σ -константами заместителей ($r=0,91 \div 0,94$). Последнее обусловлено влиянием заместителей на экранирование этих протонов через пространство посредством электрических и магнитных полей, не учитываемых σ -константами.

Анализируя данные о химических сдвигах (табл. 1), отметим, что положение сигнала метильной группы в спектрах ПМР 4-метилбензофенонов, растворенных в CDCl_3 , смещено в область слабых полей по сравнению с ранее измеренными спектрами в CCl_4 на 0,03—0,05 м. д. [1]. Это связано с сольватационными эффектами растворителя, влияющего на делокализацию элект-

ронной плотности в молекуле. Последнее отражается и на чувствительности химического сдвига протонов к заместителю. Из корреляционной зависимости $\delta_{\text{CH}_3}^R - \delta_{\text{CH}_3}^H = \rho\sigma$ следует, что реакционная константа ρ , являющаяся мерой проводимости электронных эффектов заместителей, заметно меньше полученной нами ранее [1].

В спектрах ПМР 5-метилтиенилфенилкетонов сигнал протона метильной группы смещен по сравнению с таковым для 4-метилбензофенона на 0,11—0,13 м. д. в область слабых полей. По-видимому, такое смещение обусловлено электроноакцепторным влиянием атома серы.

Химические сдвиги протонов метильной группы как в 4-метилбензофенонах, так и в их тиофеновых аналогах зависят от природы заместителя в бензольном кольце. Разница в химических сдвигах, отмеченная при переходе от соединения, содержащего электронодонорный заместитель, к соединению с электроноакцепторным заместителем в ряду 5-метилтиенилфенилкетонов несколько больше, чем в ряду бензофенонов, вероятно, вследствие большей трансмиссионной способности тиофенового радикала. Действительно, сравнение реакционных констант ρ_{H_3} для исследуемых соединений указывает на более эффективную передачу электронных эффектов заместителей системой тиофена по сравнению с бензольным ядром в 1,25 раза. Об этом же свидетельствует и сравнение реакционных констант для β' -протона ($\rho_{\text{H}_3}/\rho_{\text{H}_\beta} = 1,1$).

Эти результаты не противоречат данным литературы и могут быть объяснены участием *d*-орбиталей атома серы во внутримолекулярных взаимодействиях в молекуле тиенилфенилкетона [2].

Представление о влиянии карбонильной группы и тиофенового кольца на передачу электронных эффектов заместителей дают также реакционные константы ρ для сигнала метильной группы в толуолах, ацетофенонах, бензофенонах и 5-метилтиенилфенилкетонах.

Серия	ρ
Толуолы	0,213 [3]
Ацетофеноны	0,139 [3]
4-Метилбензофеноны	0,044
5-Метилтиенилфенилкетоны	0,054

Как видно, карбонильная группа ослабляет электронное влияние заместителей в 1,5 раза, бензольное кольцо — в 3,1 раза, а тиофеновое кольцо — в 2,6 раза. При этом в указанных рядах соединений последовательность, в которой располагаются заместители по их влиянию на химические сдвиги метильной группы, сохраняется.

Особый интерес в спектрах ПМР тиофеновых аналогов бензофенона представляет положение сигнала β протона тиофенового кольца. Химический

сдвиг этого протона увеличивается пропорционально усилению электронодонорных свойств заместителей, что находится в противоречии с аналогичной зависимостью для орто-протона (H_2) метилбензофенонов (см. табл. 2). Вероятнее всего, данные о химическом сдвиге β протона отражают конформационные изменения в соединениях. Согласно работам [4, 5] тиенилфенил-кетоны в растворах существуют преимущественно в виде s , 0 -цисоидного конформера. В этом конформере в экранирование β протона некоторый вклад вносит бензольное кольцо, дезэкранирующий эффект π -электронного тока которого увеличивается с ростом электронодонорных свойств заместителей и, по-видимому, больше влияния заместителей, передаваемого по химическим связям.

Экспериментальная часть. Необходимые для исследования кетоны получали по известным методам, очищали перекристаллизацией или хроматографией. Спектры ПМР исследуемых соединений регистрировали на спектрометре «Tesla BS-487-B» в растворах $CDCl_3$ при комнатной температуре. Химические сдвиги определяли относительно тетраметилсилана, точность измерений составляет $\pm 0,002$ м. д.

Список литературы: 1. *Исследование проводимости электронных эффектов заместителей в дифенилоксикарбониевых ионах и их винилогах*/В. Ф. Лаврушин, Н. С. Пивненко, О. В. Лаврушина и др. — Докл. АН СССР, 1976, 231, 4, с. 885—888. 2. *Холодов Л. Е.* О проблеме количественного учета полярного сопряжения в ряду гетероциклических ароматических соединений. — Реакц. способность орган. соединений, 1968, 5, 1, с. 246—252. 3. *Marcus S. H., Reynolds W. F., Tiller S. J.* The transmission of electronic effects through carbon, oxygen and sulfur atoms. — Journ. Organ. Chem, 1966, 31, № 6, p. 1872—1878. 4. *Электрооптические свойства и строение некоторых 2-бензотиофенов*/В. Н. Шейнкер, А. С. Кужаров, В. Ф. Лаврушин и др. — Химия гетероцикл. соединений, 1979, 10, с. 1327—1330. 5. *Kaper L., Boer T. I.* The trans-conformation of 2-thienyl-carbonyl compounds. — Rec. trav. chim, 1970, 89, № 8, p. 825—832.

Поступила в редколлегию 20.12.81.

УДК 547.572.6'818

В. Д. ОРЛОВ, канд. хим. наук, Е. И. МИХЕДЬКИНА,
О. В. ШАНДУЛА

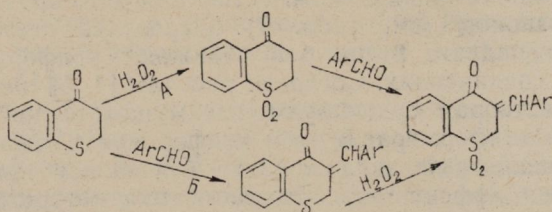
ЦИКЛИЧЕСКИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КЕТОНЫ. X.

3-АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫЕ 1,1-ДИОКСИ-1-ТИО-4-ХРОМАНОНА

Продолжая исследования серусодержащих бициклических кетонов, рассмотрим 1,1-диокиси 3-арилиден-1-тио-4-хроманоны II—X [1, 2]. Соединения этой группы проявляют хемотерапевтические [3], противовоспалительные [4] свойства, поэтому синтез отдельных диоксидов уже обсуждался.

Нами изучены физико-химические свойства (включая УФ-, ИК-спектры, дипольные моменты) систематического ряда кетонов I—X* (таблица).

Синтез необходимых для исследования кетонов можно осуществить двумя путями:



Применение на стадии конденсации кислых катализаторов показало, что схема А более приемлема. Так, суммарный выход соединения II (Ar-фенил) в реакциях схемы А составляет ~80%, а схемы Б — не более 60%. Определяющим фактором является более высокая реакционная способность диокси тиюхроманона (I) по сравнению с самим 1-тио-4-хроманоном в реакциях конденсации с ароматическими альдегидами (аналогичная картина наблюдалась и в ряду гомотиохроманонов [2]).

Геометрия сопоставляемых бициклических кетонов представляет собой полукресло с диметиленовым фрагментом в заторможенной конформации (диэдральные углы близки к 60° [5]). Так как конденсация сопровождается образованием нового sp^2 -центра в бицикле и, следовательно, его конформационными изменениями, то реакционная способность исходных бициклических кетонов в значительной мере обусловлена лабильностью их гидрированной части. Лабильность, в свою очередь, повышена в соединении I вследствие конкурентного влияния электроноакцепторных групп $C=O$ и SO_2 .

Отметим, что попытки провести конденсацию диокси I с ароматическими альдегидами в щелочной среде оказались безуспешными из-за осмоления диокси: лишь соединение II удалось выделить с 30% выходом.

Ослабление парциального взаимодействия групп $C=O$ и SO_2 с аннелированным ароматическим ядром отражается и в ИК-спектрах, в частности, в уменьшении значений ν_{CO} соответствующих арилидиотюхроманонов [1]; разность частот составляет 5—24 cm^{-1} . Еще более существенно, что чувствительность значений ν_{CO} к электронному характеру заместителя R резко усиливается при окислении атома S до группы SO_2 [от $R=n-NO_2$ до $R=N(CH_3)_2$ значения ν_{CO} колеблются в пределах 10—26 cm^{-1} соответственно]. Это, по нашему мнению, обусловлено тем, что в α , β -непредельных кетонах, являющихся типичными кросс-конъюгированными системами, ослабление взаимодействия $C=O$ группы с соседним ароматическим ядром сопровождается усилением ее взаимодействия с арилиденовым фрагментом.

№ соеди- нения	R	Выход, %	Т. пл., °C	Элементный анализ			ИК-спектры в таб- летках KBr			УФ-спектры в этаноле	μ Д	
				Найдено	Брутто- формула	Вы- чис- лено	ν _{CO}	ν _{C=C}	γ _{β=CH}		экспе- римент	рас- чет
I*	—	92	132	S16,4	C ₉ H ₈ O ₃ S	S16,3	1680	—	—	333(1,6), 291(14,2) 285(15,8), 247(19,7)	2,88	2,91
II	H	89	176	S11,0	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ S	S11,3	1673	1612	962	316(16,6), 253(13,1)	2,95	2,98
III	CH ₃	90	158	S10,5	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S	S10,7	1667	1590	963	329(15,0), 250(14,8)	2,92	2,96
IV	OCH ₃	86	161	S10,0	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ S	S10,2	1667	1611	963	360(25,1), 259(17,4)	3,18	3,16
V	OH	75	180	S10,6	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ S	S10,7	1673	1600	962	362(18,4), 256(19,0)	—	—
VI	N(CH ₃) ₂	93	184	S9,7	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ S	S9,8	1660	1620	960	451(14,7), 287(12,8)	—	—
VII	Cl	91	168	N4,3 S9,9	C ₁₆ H ₁₁ ClO ₃	N4,3 S9,9	1680	1600	963	268(26,3) 324(17,8), 254(15,5)	3,46	3,54
VIII	Br	81	154	Cl11,1 S8,8	C ₁₆ H ₁₁ BrO ₃	Cl11,0 S8,7	1680	1610	965	322(16,2), 250(16,0)	3,44	3,52
IX	<i>n</i> -NO ₂	84	199	Br22,1 S9,8	C ₁₆ H ₁₁ NO ₅ S	Br22,0 S9,7	1686	1600	960	303(18,8), 268(12,7)	—	—
X	<i>o</i> -NO ₂	78	208	N4,3 S9,7 N4,3	C ₁₆ H ₁₁ NO ₅ S	N4,3 S9,7 N4,3	1682	1605	962	267, 300 пл.	—	—

Примечание. *1,1-Диокись 1-тио-4-хроманола.

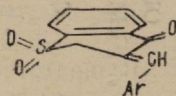
Интерпретация полосы $\nu_{C=S}$ не всегда однозначна из-за проявления в этой же области полос скелетных колебаний ароматических ядер. Однако фиксированная *s-цис*-структура исследуемых молекул обуславливает повышенную по отношению к полосе ν_{SO} интенсивность полосы $\nu_{C=S}$, что и послужило основой для оценки значений $\nu_{C=S}$ (см. таблицу). Наличие сульфогруппы в кетонах I—X подтверждается двумя наборами пиков (дублет ν_{ac} в области 1286—1325 см^{-1} и триплет ν_c в области 1128—1190 [6]); однозначная идентификация полос ν_{ac} и ν_c затруднена из-за интенсивных полос-спутников.

О геометрии циннамоильного фрагмента можно судить по наличию в ИК-спектрах полосы $\gamma_{\beta-SH}$. В спектрах циклических α , β -непредельных кетонов она свидетельствует о *транс*-конфигурации сопряженной системы. Иными словами, соединения II—X относятся к *E*-ряду.

В УФ-спектрах диоксидов II—X наблюдаются две-три четко выраженные полосы поглощения (все $\pi-\pi^*$ -типа), из которых длинноволновая и более интенсивная преимущественно локализована на циннамоильном фрагменте. Как и ранее [1, 2], об этом свидетельствует удовлетворительная корреляция соответствующих $\Delta\nu$ с σ -параметрами вводимых заместителей R (уравнение см. в [1], в этаноле $\rho=27,0$; $r=0,99$).

Вторая полоса, проявляющаяся чаще всего в виде плеча и практически нечувствительная к влиянию заместителя R, вероятнее всего, локализована на бензоильном фрагменте. Она соответствует аналогичной полосе в спектре бициклического кетона I. $n-\pi$ -Электронный переход, полоса которого четко фиксируется в спектре соединения I ($\lambda_{\text{макс}}=390$ нм), в спектрах остальных соединений он не наблюдается, вероятно, из-за наложения более интенсивных полос $\pi-\pi^*$ -типа.

Дипольные моменты соединений I—IV, VIII, IX (остальные недостаточно растворимы) были измерены в бензоле при 25°С; при их расчете предполагалась копланарность векторов основных полярных групп $\rightarrow SO_2$, $C=O$ и R. Как видно из таблицы, сходимость $\mu_{\text{эксп}}$ и $\mu_{\text{расч}}$ хорошая, следовательно, сделанное при расчете допущение об ориентации векторов правомерно. В совокупности с данными ИК- и УФ-спектроскопии это можно трактовать как следствие значительной уплощенности бицикла:



Дипольные моменты 1-тио-4-хроманона и его 3-бензилиденового производного равны 2,06 и 2,32 Д соответственно. Их окисление до диоксидов вызывает увеличение дипольного момента молекул и резкое изменение его направленности. Преобла-

дающий вклад группы SO_2 объясняет тот факт, что мезомерный момент в исследуемых соединениях практически не проявляется.

Сопоставление $\mu_{\text{расч}}$ и $\mu_{\text{эксп}}$ подтверждает, что соединения II—X относятся к E-ряду.

Экспериментальная часть. Синтез 1-тио-4-хроманона осуществлен по следующей схеме: бензолсульfoxлорид восстановлен до бензолмеркаптана, его реакцией с β -бромпропионой кислотой получена β -фенилтиопропионовая кислота, циклизация которой в ПФК приводит к искомому продукту [7].

1,1-Диокись 3-бензилиден-1-тио-4-хроманона (II). а. Раствор 1 г 1-тио-4-хроманона, 15 мл ледяной уксусной кислоты и 4 мл 30% H_2O_2 нагревают в течение 1 часа. Охлажденную смесь выливают в воду. Выпадают бесцветные кристаллы 1,1-диокиси 1-тио-4-хроманона (I), которые кристаллизуются из смеси бензол—гексан (10:1). б. К раствору 0,01 моль соединения I в 10 мл метанола прибавляют 0,01 моль бензальдегида и 1 мл HCl . Смесь нагревают 3 ч с одновременным пропусканием хлористого водорода. Кетон II выпадает из кипящего раствора в виде масла, которое при охлаждении затвердевает. Кристаллизацию проводят из метанола. Соединения III—X получают аналогично конденсацией кетона I с соответствующими бензальдегидами (см. таблицу).

УФ-спектры измерены на спектрофотометре «Specord UV Vis» при концентрации вещества $1\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; ИК-спектры — в таблетках KBr на приборе «Specord IR-75»; дипольные моменты — по методу разбавленных растворов Дебая в бензоле при 25°C .

Список литературы: 1. Орлов В. Д., Нодельман О. А., Михе́дькина Е. И. Циклические непредельные кетоны. VI. 3-Арилиден-1-тио-4-хроманоны. — Журн. общей химии, 1981, 51, вып. 5, с. 1153—1159. 2. Орлов В. Д., Михе́дькина Е. И., Лаврушин В. Ф. Циклические непредельные кетоны. VII. 4-Арилиден-1-гомотио-5-хроманоны. — Журн. общ. химии, 1982, 52, вып. 1, с. 126—134. 3. Mambara T., Takemori Y., Okamoto S. Chemotherapeutic for acid-fast bacilli. XVI. Bacteriostatic activity of compounds related to 4H-1-benzothiopyran-4-one 1,1-dioxide. — Yakugaku Zasshi, 1961, 81, p. 1—7. 4. Пат. 7026099 (Япон.) Antiinflammatory 3-aryl denthiochromanone 1-axides (N. Nishio, K. Ichiume, T. Ito, T. Koeda. Оpubл. 28.08.70); С. А. 73, 130890 (1970). Пат. 7019299 (Япон.). Nitrofurans. T. Ishii, S. Ito. Оpubл. 2.07.70; С. А. 73, 66426 (1970). 5. Lambert J. B., Koeng F. R. Distortion analysis of severely flattened rings. — Org. Magn. Reg., 1971, 3, p. 389—403. 6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. — М.: Мир, 1971. — 236 с. 7. Hofmann H., Westernacher H. Synthese von Derivaten des 1-Benzoxepin, 1-Benzothiepins. — Chem. Ber., 1969, 102, S. 205—222.

Поступила в редколлегию 20.02.80.

В. К. ЮШКО, канд. хим. наук, Н. М. Чалая

МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С АМИДОКИСЛОТАМИ

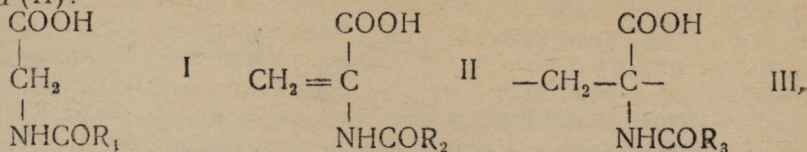
Ранее нами описаны методы синтеза ряда различных по структуре амидокислот и их комплексов с ионами меди (II) и изучены их свойства методами УФ- и ИК-спектроскопии [1—2], потенциометрии [3] и др.

Однако магнетохимические исследования указанных комплексов не проводились, хотя знание магнитных свойств, часто совместно с другими данными, помогает решить вопрос о строении комплекса, в отдельных случаях — сделать выводы о природе связи в соединениях, о валентном состоянии атома и т. д.

Таблица 1

№ п/п	Соединение	$\chi \cdot 10^6$ см ³ /г	$\chi \cdot 10^6$ см ³ /моль	$-\chi_m \cdot 10^6$		% Σλ	рК [1]	ν_{COOH} см ⁻¹
				по Дорфману	по Паскалю			
1	Ацетамид	0,52	38,7	32,6	33,9	—	—	1649
2	Уксусная кислота	—	32,0[4]	32,5	31,5	—	4,76	—
3	N-ацетиламиноуксусная кислота	0,49	57,3	60,5	59,6	6,9	3,64	1721
4	N-бензоиламиноуксусная кислота	0,36	64,4	95,9	98,4	1,1	3,55	1742
5	N-(<i>n</i> -метоксибензоил)аминоуксусная кислота	0,49	103,0	112,7	114,8	0,9	4,77	1692
6	N-(<i>n</i> -нитробензоил)аминоуксусная кислота	0,34	77,3	103,2	96,3	15,6	3,50	1698
7	α-(N-ацетиламино)акриловая кислота	0,56	69,1	63,5	60,1	15,9	3,24	—
8	α-(N-хлорацетиламино)акриловая кислота	0,49	80,8	78,5	74,4	12,9	—	—
9	α-(N-бензоиламино)акриловая кислота	0,40	77,2	98,9	98,5	6,7	3,56	—
10	поли-α(N-ацетиламино)акриловая кислота	0,47	61,2	64,5	65,6	6,2	6,34	1708
11	поли-α(N-бензоиламино)акриловая кислота	0,52	99,3	103,9	104,3	0,7	6,40	1709

В настоящей работе изучены магнитные свойства различных по строению соединений I—III и их комплексов с ионами Cu (II):



где $R_1 = \text{CH}_3-$, C_6H_5- , $n\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $n\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$;
 $R_2 = \text{CH}_3-$, $\text{CH}_2\text{Cl}-$, C_6H_5- ; $R_3 = \text{CH}_3-$, C_6H_5- .

Аминокислоты I—III были синтезированы нами, как описано ранее [1, 3], соответствующим образом очищены и проанализированы. В связи с уменьшением основности атома азота в RCONH-группах соединения не обладают биполярным характером и вследствие этого их можно рассматривать как α -замещенные уксусной кислоты, формулы $\text{X}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (где $\text{X} = \text{RCONH}$), акриловой и полиакриловой кислот. Комплексы меди (II) с соединениями I—III выделены препаративно, состав их не изменяется при различном соотношении реагирующих компонентов и равен 1:2 (CuL_2). Некоторые физико-химические характеристики полученных лигандов и комплексов даны в табл. 1, 2. Найденные величины pK_a лигандов I—III зависят от структуры ацильного радикала.

Эксперименты по определению магнетохимических характеристик проводили по нулевому методу Фарадея в кристаллическом состоянии. Удельные магнитные восприимчивости $\chi_{уд}$ рассчитаны по формуле

$$\chi_{уд} = \chi_{эт} \frac{m_{эт} (I \pm i)}{m (I_{эт} \pm i)}$$

где $\chi_{эт}$ — удельная магнитная восприимчивость эталонного вещества; m и $m_{эт}$ — масса исследуемого и эталонного вещества; I — сила тока в катушке соленоида — прибора для компенсации силы взаимодействия исследуемого вещества с магнитным полем напряженностью H ; i — то же для диамагнитной ампулы. Знак минус соответствует диамагнитному веществу, плюс — парамагнитному.

Затем рассчитывали молярную магнитную восприимчивость $\chi_M = \chi_{уд} M$, где M — молекулярная масса вещества, и эффективный магнитный момент $\mu_{эфф} = 2,84 \sqrt{\chi_M T}$, где T — термодинамическая температура.

Калибровку прибора для диамагнитных и парамагнитных веществ осуществляли по эталонным веществам — воде (бидистиллят) $\chi_M = -0,72 \cdot 10^{-6}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\chi_M = 5,92 \cdot 10^{-6}$ см³/моль. Полученные нами средние из 5—7 измерений значения $\chi_{\text{КСI}} = -0,52 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_{\text{CuAc}_2\text{H}_2\text{O}} = 4,02 \cdot 10^{-6}$ см³/моль хорошо согласуются с данными [4]. Эти вещества были использованы нами

№ п/п	Соединение	$\chi \cdot 10^6$ см ³ /г	$\chi_m \cdot 10^6$ см ³ /моль	$\mu_{эфф}^*$
1	(CH ₃ COO) ₂ Cu	4,39	869,0	1,39[5]
2	(CH ₃ COO) ₂ Cu · H ₂ O	4,02	802,2	1,40
		3,99	875,0	1,43[5]
3	(CH ₃ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	3,42	1010,7	1,56
4	(C ₆ H ₅ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	2,55	1069,8	1,60
5	(<i>n</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	2,26	1151,6	1,66
6	(<i>n</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	1,88	901,4	1,47
7	(C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂ Cu	2,07	690,4	1,30
8	(ClCH ₂ COO) ₂ Cu	2,97	744,1	1,33
				1,42[5]
9	(NH ₂ CH ₂ COO) ₂ Cu	5,16	1091,5	1,62
10	$\left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_{n(2)} \text{Cu}$	3,02	965,0	1,51
11	$\left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_{n(2)} \text{Cu}$	2,39	1062,7	1,59

* В магнетонах Бора ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$).

в дальнейшем как более удобные в работе или близкие по строению и свойствам в качестве эталонных при измерениях магнитных восприимчивостей лигандов и комплексов.

Результаты экспериментов показали (табл. 1), что все лиганды диамагнитны и их χ_m находятся в интервале от $-57,3 \times 10^{-6}$ до $-103 \cdot 10^{-6}$ см³/моль. Известно, что диамагнитные восприимчивости аддитивны при введении конstitutивных поправок на наличие кратных связей, циклов и некоторых других структурных особенностей. Нами рассчитаны χ_m исходных лигандов I—III по аддитивным схемам Паскаля (вариант Паскаля—Оаро) по формуле

$$\chi_m = \sum_{i=1}^N n_i \chi_i + \Sigma \lambda,$$

где n_i и χ_i — число и атомная восприимчивость i -го атома; λ — конститутивная поправка, и по новому методу Дорфмана [4]: $\chi_m = \Sigma \chi_{\text{связей}}$. Как видно из табл. 1, экспериментальные

и расчетные данные (соединения 2, 3, 7, 8) вполне удовлетворительно согласуются друг с другом и данными литературы. Для соединений 4—6, 9 с ароматическими радикалами во всех случаях экспериментальные значения выше рассчитанных. По-видимому, в последнем случае не полностью учтены вклады ненасыщенности, сопряжения и других факторов в диамагнитные свойства молекул. В частности, эти отклонения могут быть связаны с делокализацией π -электронов в ароматическом кольце, с дополнительным p , π -сопряжением ароматического кольца с боковой цепью и т. д. Рассчитанные значения $\Sigma\lambda$ в % от χ_m также могут характеризовать те вклады, которые вносят структурные факторы в молярную магнитную восприимчивость.

Для полимеров 10, 11 (в расчете на элементарное звено) полученные экспериментальные и расчетные значения χ_m близки.

На основании магнетохимических измерений $\chi_{уд}$ комплексов $Cu(II)$ с лигандами I—III были рассчитаны χ_m и $\mu_{эфф}$ (табл. 2). Найденные значения магнитных моментов как для низкомолекулярных, так и для макрокомплексов свидетельствуют об образовании комплексов спинсвободного типа. При этом носителем магнитного момента в исследованных комплексах является ион меди (II), имеющий на внешней электронной оболочке $3d^9$ один неспаренный электрон, которому должно соответствовать $\mu_{эфф} = 1,73 \mu_B$ (где $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$). Поскольку измеренное значение $\mu_{эфф}$ для иона меди (II) находится в интервале $1,7—2,2 \mu_B$ [5], расхождения, вероятно, обусловлены тем, что лиганды снимают вырождение набора d -орбиталей. Для исследованных нами комплексных соединений отмечены несколько заниженные значения $\mu_{эфф} = 1,30 \div 1,66 \mu_B$ по-видимому, в связи с частичным спариванием электронов и образованием дополнительной $Cu—Cu$ -связи, не учитываемой в обычном рассмотрении. Если бы полученные нами комплексы были похожи на другие соли двухвалентной меди, их магнитный момент соответствовал одному несправедливому электрону. Исходя из сказанного можно предположить, что изученные комплексы имеют строение, аналогичное ацетату меди (II), для которого, как известно [5], $\mu_{эфф} = 1,40 \div 1,43 \mu_B$ и в кристаллическом состоянии, по данным рентгеноструктурного анализа, его молекулы существуют в виде диаметров $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$.

Для макрокомплексов 10, 11 (табл. 2) заниженные значения $\mu_{эфф}$, вероятно, связаны также с сильным взаимодействием между ионом меди и лигандом (органической частью комплекса), что приводит к рассредоточению заряда на атоме меди. Не исключено, что такого рода взаимодействие играет немалую роль и в неполимерных комплексах.

Изучение магнитных свойств, а также ИК-спектров, кислотных и других свойств позволяет сделать предположения о строении координационного узла. Так, в комплексах исчезает полоса ν_{CO} $COOH$ -группы в области $1742—1692 \text{ см}^{-1}$ и появляется новая

полоса в области более низких частот. В комплексах меди (II) с ацетамидом, метилацетамидом и диметилацетамидом присоединение металла происходит по атому кислорода CONR-группы ($R=H, CH_3$), значения $\mu_{эфф}$ для названных комплексов находятся в интервале 1,6—2,08 μ_B . Очевидно, ионы меди (II) присоединяются к лигандам I—III по COOH-группе и, вероятно, по кислородному атому RCONH-группы. При этом, возможно, образуется тетраэдрическая электронная конфигурация $4s4p^3$ типа, а для макрокомплексов координационные центры различной симметрии.

Список литературы: 1. Юшко В. К., Гниденко В. И., Луговая З. А. Синтез и исследование ряда растворимых комплексообразующих полимеров и их низкомолекулярных аналогов. — Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 16, с. 129—133. 2. Юшко В. К. Синтез и исследование ИК-спектров полимеров α (N-ациламино)-акриловых кислот и их низкомолекулярных аналогов. — Вестн. Харьк. ун-та. Вopr. физ. химии, 1980, № 202, вып. 11, с. 46—52. 3. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств α (N-ациламино)-акриловых кислот и их полимеров. — Высокомолекул. соединения, 1975, A17, № 8, с. 1732—1736. 4. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. — 231 с. 5. Kato M., Jonassen H. B., Fanning J. C. Cooper (II) complexes with subnormal magnetic moments. — Chem. Rev., 1964, 64, № 2, p. 99—128.

Поступила в редколлегию 03.11.81.

УДК 536.423

Г. Б. ЛИТИНСКИЙ

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОДНОМЕРНОГО ГАЗА

Нами рассмотрены простейшие одномерные системы, газы точечных частиц и твердых стержней с потенциалом прямоугольной потенциальной ямы [1—4], с взаимодействием ближайших соседей. Мы дадим вероятностную интерпретацию фактора сжимаемости газа и на основе этой интерпретации получим уравнения состояния этих газов.

Уравнение состояния реального газа имеет вид $P = Z(T, V, N)NkT/V$ (1), где P — давление реального газа; N — число частиц; V — объем (в одномерном случае — длина); T — температура, К; k — постоянная Больцмана; $Z(T, V, N)$ — фактор сжимаемости (ФС) газа.

Рассмотрим газ точечных частиц с потенциалом прямоугольной ямы:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \infty, & x = 0 \\ -\epsilon, & 0 < x \leq \alpha \\ 0, & x > \alpha, \end{cases} \quad (2)$$

где $\epsilon > 0$ — глубина потенциальной ямы; α — ее ширина.

С точки зрения теории физических кластеров [5] эту систему можно рассматривать как идеальный газ с эффективным числом частиц $N^*(T, V, N)$ в объеме V : $P = N^*(T, V, N)kT/V$ (3). В (3) предполагается, что вследствие притягивающего взаимодействия частицы слипаются в кластеры, состоящие из 2, 3, ..., $n \leq N$ частиц, причем процессы образования кластеров из исходных частиц (мономеров) представляют собой химические реакции, характеризующиеся константами равновесия K_n , которые в свою очередь просто связаны с майеровскими групповыми интегралами.

Приравнивая (1) и (3), получаем $Z(T, V, N) = N^*(T, V, N)/N$ (4). Очевидно, что для притягивающего потенциала $1 \leq N^* \leq N$ и $0 \leq Z \leq 1$ при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ и $\rho = N/V = \text{const}$. Это свойство ФС позволяет рассматривать $Z(T, V, N)$ как вероятность $P(c)$ обнаружить «пробную», $(N+1)$ -ю, частицу свободной (не входящей в состав какого-либо кластера) в системе N точечных частиц с притягивающим потенциалом типа (2).

Действительно, до «включения» взаимодействия мы имели идеальный газ, состоящий из N частиц. После «включения» притяжения мы также имеем идеальный газ, но с числом частиц $N^*(T, V, N) \leq N$. Притяжение как бы уничтожает часть исходных частиц и, таким образом, отношение (4) может рассматриваться как вероятность обнаружить молекулу исходного газа «свободной», не уничтоженной притягивающим взаимодействием.

Величину $P(B) = 1 - P(c) \equiv 1 - Z(T, V, N)$ (5) естественно определить как вероятность обнаружить «пробную» молекулу в связанном состоянии (во взаимодействии с остальными молекулами). Эту вероятность можно вычислить в рамках теории физических кластеров, рассматривая «химическую реакцию» между пробной частицей A (ее равновесная концентрация равна $1 - P(B)$) и всей системой S (с равновесной концентрацией ρ), приводящую к A^* (частица A в связанном состоянии) с концентрацией $P(B)$: $A + S \rightleftharpoons A^*$ (6). Используя уравнение закона действующих масс, можно связать $P(B)$ с ρ и K_2 — константой равновесия (ассоциации) для реакции (6): $P(B) = K_2\rho / (1 + K_2\rho)$ (7). Это уравнение является изотермой Ленгмюра для процесса (6).

Отметим, что по существу тот же метод использовался нами ранее при выводе уравнения Дебая—Хюккеля [6]. Подставляя (7) в (5), получаем $Z(T, V, N) = (1 + K_2\rho)^{-1}$ (8).

Формула (8) содержит единственную константу равновесия K_2 , в то время как в общем случае $Z(T, V, N)$ должен содержать бесконечное число констант равновесия K_n . Это связано с тем, что при записи (6) мы неявно учли предположение о взаимодействии лишь ближайших соседей в рассматриваемом одномерном случае, что автоматически исключило все K_n при $n > 2$. Это же

предположение приводит к тому, что и сама величина K_2 , в общем случае равная [5] второму вириальному коэффициенту

$$K_2 = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f(x, T) dx = \alpha f(T), \quad (9)$$

несколько изменит свой вид.

Действительно, функцию Майера для потенциала (2) $f(T) = e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1$, стоящую в правой части (9), а следовательно, и K_2 можно выразить через вероятность $p(\varepsilon)$ того, что две молекулы будут иметь относительную кинетическую энергию, не превосходящую их потенциальную энергию взаимодействия, взятую с обратным знаком. Вероятность учитывает тот факт, что кластер образуют лишь те молекулы, у которых $E_{\text{кин}} \leq \varepsilon$:

$$P(\varepsilon) = \frac{f(T)}{1 + f(T)} \quad (10) \quad \text{и} \quad K_2 = \alpha \frac{p(\varepsilon)}{1 - P(\varepsilon)}. \quad (11)$$

В рассматриваемом одномерном газе $P(\varepsilon)$ следует умножить на $p(\alpha)$ — вероятность того, что две «пригодные» в энергетическом смысле молекулы окажутся ближайшими соседями. Вероятность может быть легко вычислена [7] с учетом того, что эффективное число частиц в системе равно $N^*(T, V, N)$:

$$P(\alpha) = \exp\left(-\frac{N^* \alpha}{V}\right) = \exp(-Z \alpha \rho), \quad (12)$$

так что окончательно имеем

$$K_2 = \alpha \frac{P(\varepsilon) P(\alpha)}{1 - P(\varepsilon) P(\alpha)}. \quad (13)$$

Заметим, что теперь $K_2 \leq f(T)$, причем равенство достигается при $\rho \rightarrow 0$, а при $\rho \rightarrow \infty$ $K_2 \rightarrow 0$.

Подставив выражение (13) для K_2 (с учетом (10) и (12)) в (8), получим уравнение состояния газа с потенциалом (2). Это же уравнение получается и при статистико-механическом вычислении конфигурационного интеграла [3]. Наш метод, конечно, менее строг, но зато он значительно проще и оперирует с величинами, имеющими ясный физический смысл.

Важным частным случаем уравнения (8) является газ твердых стержней, для которых $\varepsilon = -\infty$. При этом $f(T) = -1$, $K_2 = -1$ и, заменив α на σ (длина твердого стержня), получим уравнение Тонкса [1]:

$$Z_\sigma(\rho) = \frac{1}{(1 - \rho\sigma)}. \quad (14)$$

Уравнение для газа «твердых стержней с потенциальной ямой» с потенциалом

$$\varphi(x) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq x < \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma \leq x < \alpha\sigma \\ 0, & \alpha\sigma \leq x < \infty \end{cases} \quad (15)$$

может быть записано с учетом вероятностной интерпретации Z в виде произведения ФС газа твердых стержней (14) на условную вероятность обнаружить молекулу в свободном, не связанном, состоянии, если кроме сил притяжения в газе действуют и силы отталкивания (в данном случае это твердые стержни),

$$Z(T, V, N) = Z_\sigma(\rho) Z_\alpha(T, V, N). \quad (16)$$

Выражение для $Z_\alpha(T, V, N)$ может быть без труда получено из (10), (12), (13) и (8), если учесть, что присутствие твердых стержней приводит к эффективному увеличению ρ так, что вместо ρ всюду в (12), (13) и (8) следует использовать $\rho^* = \rho / (1 - \sigma\rho)$, а вместо $\alpha - (\alpha - 1)\sigma$.

Получающееся при этом уравнение состояния совпадает с уравнением Такахаши [2]:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{1 - \rho\sigma} \left[1 + (\alpha - 1)\rho^* \frac{P(\varepsilon) e^{-Z(\alpha-1)\rho\sigma}}{1 - P(\varepsilon) e^{-Z(\alpha-1)\rho\sigma}} \right]^{-1}. \quad (17)$$

В заключение сделаем ряд замечаний, касающихся уравнения (16). ФС газа твердых стержней нельзя интерпретировать как вероятность обнаружить частицу свободной, так как $Z_\sigma(\rho) \geq 1$. Можно, однако, считать, что отталкивательное взаимодействие приводит к «рождению» новых частиц. Таким же образом не может быть интерпретирована как вероятность и величина $Z(T, V, N)$ из уравнения (16). Однако формула (4) сохраняется и выражает тот факт, что в системе, в которой кроме сил притяжения имеются силы отталкивания, эффективное число частиц $N_{\alpha,\sigma}^*$ равно $N_\sigma^* Z_\alpha(T, V, N)$, где $N_\sigma^*(\rho)$ — эффективное число частиц в газе твердых стержней.

Список литературы: 1. *Tonks L.* The Equation of State of One, Two and Three-Dimensional Gases of Hard Elastic Spheres. — *Phys. Rev.*, 1936, 50, № 10, p. 955—963. 2. *Takahashi H.* The Equation of State for One-Dimensional Gas. — *Pros. Phys. Math. Soc. Jap.*, 1942, 24, № 1, p. 60—74. 3. *Фишер И. З.* Статистическая теория жидкостей. — М.: ГИФМЛ, 1961. — 280 с. 4. *Behneke I., Truong T. T.* Equation of State of a classical one-dimensional system with L-D-type potential. — *Phys. Rev.*, 1979, A20, № 4, p. 1685—1692. 5. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Варьяльное уравнение состояния. — М.: Мир, 1972. — 280 с. 6. *Литинский Г. Б.* Коэффициент активности электролита. Модель ленгмюровской адсорбции. — *Журн. физ. химии*, 1977, 51, № 11, с. 2932—2934. 7. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.

Поступила в редколлегию 29.12.81.

Д. С. БИДНАЯ, канд. хим. наук, Т. К. СТЕПАНЧЕНКО,
Ю. И. ИГНАТОВ

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ АНТРАЦИТОВ ПЕРВОМАЙСКОГО ХИМЗАВОДА И ПУТИ ИХ МОДИФИКАЦИИ

Активированные антрациты, выпускаемые Первомайским химзаводом, хорошо себя зарекомендовали в технологических процессах, связанных с поглощением хлора. Эти угли обладают высокой удельной поверхностью ($700-800 \text{ м}^2/\text{г}$) и общей пористостью $\sim 64\%$, однако сорбционные свойства исследованы еще недостаточно. Сорбционные свойства исследуемых антрацитов по отношению к органическим веществам определяли из парообразной и жидкой фазы. Исследование проводили в статических условиях. Для создания парообразной фазы сорбируемые вещества помещали в эксикаторы, где при комнатной температуре достигалась максимальная упругость их паров. Затем в эксикаторы помещали навески антрацита и выдерживали до установления сорбционного равновесия. Сорбцию из жидкой фазы осуществляли путем непосредственного контакта навесок угля с сорбируемым веществом. Сорбцию в обоих случаях определяли весовым методом. Согласно результатам исследования (табл. 1), сорбция исследуемых веществ относительно велика. Сорбция из жидкой фазы преобладает над сорбцией из паров, поскольку механизм сорбции из жидкой фазы представляет не что иное, как заполнение макро- и микропор антрацита сорбируемым веществом. Подтверждением этого является почти полное соответствие между молярными объемами сорбируемых веществ и их сорбцией углем. При сорбции из парообразной фазы превалирует механизм образования на поверхности пор угля мономолеку-

Таблица 1

Сорбируемое вещество	Фаза			
	пары		жидкая	
	сорбировано, м·моль/г	пл. молек. в A^2 [5]	сорбировано, м·моль/г	молярный объем, см^3
Вода	19,55	10,5	76,35	18,0
Метанол	8,46	18,0	51,42	40,72
Уксусная кислота	4,83	22,9	24,48	57,54
Пропанол	6,14	27,5	26,43	75,20
Ацетон	2,64	27,5	16,69	73,98
Бензол	3,02	30,5	14,86	89,40
Бутанол	3,12	31,2	16,43	92,19
Анилин	1,09	31,2	—	—
Гексан	0,86	39,1	—	—

Таблица 2

Окислитель	Режим окисления		Удельная по- верхность, м ² /г	Сумма —COOH —OH, м·моль/г	Предельная сорбционная емкость						
					м·моль/г					м·моль (1/2Me)/г	
	t°C	время, ч			иод	анилин	фенол	п-нитро анилин	Na+	Ba ²⁺	Cu ²⁺
Исходный антрацит	—	—	916	0,42	4,87	23,64	2,68	2,36	0,62	0,96	0,06
6% HNO ₃	100	5	927	1,83	4,72	22,61	2,67	2,43	1,84	1,89	0,78
HNO ₃ (1:1) 1н·K ₂ Cr ₂ O ₇	100	5	932	2,03	4,70	23,01	2,67	2,48	2,01	2,04	0,76
в 2н·H ₂ SO ₄ 1 н·KMnO ₄	20	5	934	1,98	3,89	23,56	2,65	2,44	1,78	1,68	1,06
в 4н·KOH	20	5	941	1,14	3,96	7,68	2,87	2,39	1,15	1,35	0,43
H ₂ O ₂ 30%	20	5	916	0,84	3,96	7,84	2,96	2,37	0,85	0,91	0,06

лярного слоя сорбируемого вещества. Неоднородность поверхности пор угля является следствием не совсем строгого соответствия между площадью молекул сорбируемых веществ и их сорбцией.

Сорбционная активность природных углей по отношению к веществам ионного состава определяется прежде всего количеством $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ -групп в углях. Экспериментальная проверка исследуемых антрацитов по методике [1] показала, что содержание этих групп в них не превышает $0,4 \text{ моль/г}$, а сорбционная емкость исследуемых углей по отношению к минеральным ионам близка к этому значению. Повышение сорбционной активности антрацитов требует поиска различных методов их модификации. Частичное или полное обеззоливание углей с этой целью не приемлемо: оно не увеличивает количество ионогенных групп в сорбенте. Более перспективный метод модификации антрацитов — их обработка различными окислителями [2], повышающая содержание $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ -групп. Нами проведено окисление активированных антрацитов разными окислителями и в различном режиме. Режим окисления и его влияние на сорбционные параметры исследуемых антрацитов при сорбции веществ из растворов представлены в табл. 2. Сорбцию из растворов проводили методом переменных навесок по методике [3]. Окисление практически не изменяет сорбционные параметры угля по отношению к веществам молекулярного состава и значительно увеличивает эти параметры по отношению к минеральным веществам. Сорбционная емкость окисленных антрацитов по ионам щелочных и щелочноземельных металлов не уступает окисленным образцам других углеродных сорбентов [4]. Для повышения сорбционной активности антрацитов к ионам d -элементов требуется поиск новых методов химической обработки углей, в частности специфическими реактивами-комплексонами, солями циркония и титана, хлорметилирование с последующим аминированием и т. д.

Список литературы: 1. Харитонов Г. В. Влияние отдельных структурных элементов на свойства углей. — Фрунзе: Изд-во АН КиргССР, 1960. — 267 с. 2. Смирнов Р. Н. Исследование структуры углей методом окисления и нитрования. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 90 с. 3. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская М. Л. Методы исследования ионитов. — М.: Химия, 1976. — 208 с. 4. Гарковская Д. Н., Стражеско Л. Н. Ионообменные свойства углей, окисленных различными окислителями. — Журн. физ. хим., 1972, 46, № 8, с. 2127. 5. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1976. — 511 с.

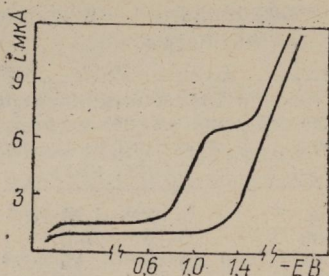
Поступила в редколлегию 20.12.81.

В. Д. БЕЗУГЛЫЙ, д-р хим. наук, Т. В. ЖУКОВА,
В. А. ШАПОВАЛОВ, канд. хим. наук

КОСВЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Среди биологически активных алифатических аминов — достаточно большое количество аминокислот и их производных, широко применяемых в фармации и ветеринарии. Однако универсального метода анализа этих соединений не существует. Суть описанного в работе [1] способа количественного определения аминокислот методом косвенной полярографии заключается

Зависимость предельного тока восстановления азометина, полученного конденсацией с альдегидом, от природы последнего (при концентрации аланина $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль и альдегидов 10^{-1} моль): сверху — полярограммы растворов, содержащих аланин и один из ароматических альдегидов: бензальдегид, *n*-диметиламинобензальдегид, *n*-хлорбензальдегид; внизу — полярограмма восстановления азометина, полученного конденсацией аланина с формальдегидом



в электролитическом восстановлении азометинов — продуктов конденсации аминокислот с карбонильными соединениями. В этой работе приводятся оптимальные значения рН, при которых предельный ток восстановления продукта взаимодействия аминокислоты с альдегидом достигает максимального значения. Однако соблюдение оптимального значения обуславливает избирательность метода и, таким образом, ограничивает применение его к анализу других аминокислот в тех же условиях. Наша цель — выбрать универсальные условия проведения реакции конденсации аминокислот с альдегидами.

Экспериментальная часть. Исследования проводили на полярографе LP-60. Характеристики капилляра при потенциале предельного тока восстановления соответствующих шиффовых оснований составляли $m^{2/3} \tau^{1/6} = 0,713 \text{ мг}^{2/3} \text{ с}^{-1/2}$. Концентрации исследуемых веществ находились в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль — 10^{-2} моль. Измерения проводили, используя буферные растворы Измайлова—Пивневой с рН 2,1 в 50% этаноле [2].

Полученные результаты и их обсуждение. Для выбора альдегида, обладающего наибольшей реакционной способностью в отношении алифатических аминов, был изучен выход соответствующих азометинов, образованных аланином как простейшей

аминокислотой в реакции с бензальдегидом, его *n*-диметиламино- и *n*-хлорпроизводными, а также формальдегидом при рН 2,1. Наиболее реакционноспособным альдегидом является формальдегид, который в выбранных условиях вызывает образование полярографически активного азометина. Производные бензальдегида не приводят к образованию электрохимически активных шиффовых оснований в рабочей области потенциалов (рисунок).

Выбор формальдегида в качестве реагента на алифатические амины объясняется также его хорошей растворимостью в кислых спиртовых средах. Это дает возможность соблюдать достаточно большой (≈ 100 -кратный) избыток альдегида, способствующий ускорению реакции конденсации [3]. При рН 2,1 волна восстановления азометина, полученного по этой реакции из аланина и формальдегида, стабильна в течение не менее 24 ч, а реакция образования шиффового основания протекает с достаточно большой скоростью, что повышает экспрессность метода.

Аминокислота	Диапазон концентраций аминокислоты в анализируемом растворе, моль/л	Уравнение регрессии (y , г/л; x , мкА)	Коэффициент корреляции r
Аланин	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$y = 0,0134x - 0,0723$	0,998
Тирозин	$5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	$y = 0,0179x - 0,0035$	0,999
Лизин	$2,5 \cdot 10^{-4}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$y = 0,0146x - 0,0246$	0,999
Аспарагиновая кислота	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$y = 0,125x - 0,0464$	0,999
γ -Аминомасляная кислота	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$y = 0,0014x - 0,3575$	0,998
Метионин	$2 \cdot 10^{-4}$ — $6,25 \cdot 10^{-3}$	$y = 0,0099x + 0,0035$	0,999
Цистеин	$2,5 \cdot 10^{-4}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$y = 0,0010x + 0,0063$	0,988
Глутаминовая кислота	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$y = 0,0086x - 0,0519$	0,988

Уравнения прямой пропорциональности, которые связывают предельный ток восстановления азометина, полученного конденсацией формальдегида с аминокислотами, с концентрацией последних, выведены методом наименьших квадратов. Приведенные данные позволяют по высоте волн соответствующего азометина определить содержание аминокислоты в анализируемом образце, что и было положено в основу разработки методики определения алифатических аминов в лекарственных формах (γ -аминомасляной кислоты в таблетках «Аминалон» и глутаминовой кислоты в таблетках).

Методика определения. Таблетку освобождают от оболочки, тщательно растирают в ступке и 0,20—0,22 г (точная навеска) порошка помещают в мерную колбу на 100 мл. Растворяют в дистиллированной воде и доводят водой до метки. Смешивают 2 мл полученного раствора, 2 мл буферного раствора Измайлова—Пивневой, приготовленного на чистом спирте и содержащего

двойную по сравнению со справочной концентрацию компонентов, и 1 мл фармакопейного формальдегида. Обескислороженную с помощью аргона смесь полярграфируют через 5 мин после прибавления альдегида в пределах потенциалов от $-0,6$ до $-1,4$ В.

Концентрацию аминокислоты в ячейке определяют по одному из приведенных в таблице уравнений и пересчитывают на лекарственную форму с учетом разведения и массы взятой навески.

Статистические характеристики разработанной методики при $n=5$ составляли для таблеток «Аминалон» при навеске $m=0,2183$ г $\bar{x}=0,2041$ г, $S^2=0,027 \cdot 10^{-6}$, $E_{отн}=\pm 4,61\%$, для таблеток глютаминовой кислоты при навеске $m=0,2186$ г $\bar{x}=0,1711$ г, $S^2=0,057 \cdot 10^{-3}$, $E_{отн}=\pm 4,00\%$.

Предложенный метод косвенного полярграфического определения названных аминокислот может быть применен и для анализа других алифатических аминов, содержащих первичную аминогруппу, в частности для количественного определения биологически активных веществ (аминокислот, содержащих сульфгидрильные группы, гетероциклические радикалы; гормонов, содержащих ароматическое кольцо, например норадреналина гидротартрата и др.).

Список литературы: 1. Турьян Я. И. Химические реакции в полярграфии. — М.: Химия, 1980. — 336 с. 2. Измайлов Н. А., Пивнева Р. А. Науч. зап. Харьк. ин-та сов. торговли, 1940, 1, 41, с. 121. 3. Кононенко Л. В. Полярграфические исследования в области ароматических шиффовых оснований: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Х., 1968. — 24 с.

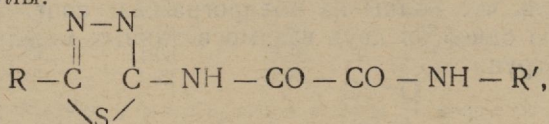
Поступила в редколлегию 15.12.81.

УДК 543.253.547.1

Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук, В. А. ШАПОВАЛОВ, канд. хим. наук, В. П. ЧЕРНЫХ, д-р фарм. наук, В. Д. БЕЗУГЛЫЙ, д-р хим. наук, П. А. БЕЗУГЛЫЙ, канд. фарм. наук, ДЖЕЙМС ОКЕ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ 5-АЛКИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛИЛ-2-ОКСАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Нами изучено полярграфическое восстановление замещенных амидов 5-алкил-1,3,4-тиадиазолил-2-оксаминовой кислоты общей формулы:



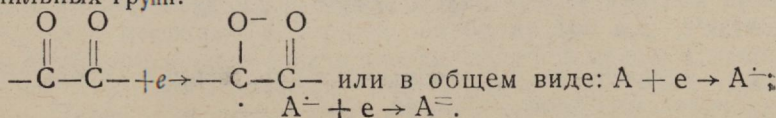
которые являются перспективными лекарственными препаратами гипогликемического действия.

Поляррографические измерения проводили на электронном самопишущем поляррографе ЛР-60. Использовали ртутный капаящий электрод со следующими характеристиками $m^{2/3}\tau^{1/6} = 0,9876 \text{ мг}^{2/3}\text{с}^{-1/2}$ при $E = -1,9 \text{ В}$ и $m^{2/3}\tau^{1/6} = 0,7945 \text{ мг}^{2/3}\text{с}^{-1/2}$ при $E = -2,6 \text{ В}$. Растворителем служил диметилформамид (ДМФА), обеспечивающий условия селективного исследования стадий катодной реакции. Очищали его по методике [1]. Фон — $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ раствора $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$. Концентрация деполаризатора порядка $10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$, а бензойной кислоты (НБз), использовавшейся в качестве донора протонов, изменялась в пределах $0-5 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$. Перед снятием поляррограмм для удаления растворенного кислорода через раствор продували аргон в течение 15—20 мин. Чистоту растворителя и отсутствие кислорода в растворе контролировали поляррографически. Результаты измерений были обработаны статистически, относительная ошибка определения (при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$) составила 1%. Использованные соединения синтезированы согласно [2].

В табл. 1 приведены некоторые поляррографические характеристики изученных соединений: потенциалы полуволн $E_{1/2}$ и рассчитанные по уравнению Ильковича значения констант диффузионного тока K_d и числа электронов n , участвующих в катодной реакции. Влияние заместителей на $E_{1/2}$ взятых веществ выясняли на изоструктурной серии, у которой один заместитель фиксирован ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$), а второй варьирует ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9$). Оказалось, что между коррелируемыми значениями $E_{1/2}$ и константами заместителя Тафта σ_x^* нет прямой взаимосвязи.

Анализ поляррограмм показывает, что исследованные вещества образуют две хорошо выраженные волны. Для большинства соединений K_d^I соответствует 1е переходу, а $E_{1/2}^I$ первой волны для соединений 1—10 близки между собой и заключены в интервале $-1,58 \div -1,76 \text{ В}$. Для второй волны K_d^{II} выше, чем для первой, а $E_{1/2}^{II}$ находятся в области $-2,48 \div -2,54 \text{ В}$. Эти данные косвенно подтверждают вывод об отсутствии существенного влияния электронного эффекта заместителя на реакционный центр указанных соединений.

Учитывая строение изученных соединений, можно предположить, что реакционным центром является α -дикарбонильная группировка, при восстановлении которой обычно наблюдаются на поляррограммах две одноэлектронные волны. Действительно, исходя из полученных нами экспериментальных данных можно предполагать, что волны на поляррограммах соответствуют восстановлению одной из двух взаимосвязанных между собой карбонильных групп:



При этом числа электронов, участвующих в первой стадии восстановления n^I , как видно из табл. 1, близки к 1.

Вторая волна, по-видимому, соответствует также и частично восстановлению второй карбонильной группы, что подтверждается значением n^{II} , близким к 2 (табл. 1).

Таблица 1

№ п/п	Вещество		$-E_{1/2}^I$ В (н. к. э.)	$-E_{1/2}^{II}$ В (н. к. э.)	K_d^I	K_d^{II}	n^I	n^{II}
	R	R'						
1	—CH ₃	—CH ₃	1,76	2,54	1,3	3,2	0,71	1,76
2	<i>n</i> -C ₄ H ₉	—CH ₃	1,74	2,54	1,6	3,5	0,93	1,98
3	<i>i</i> -C ₄ H ₉	—CH ₃	1,75	2,54	1,1	2,8	0,64	1,58
4	—CH ₃	CH ₂ —CH=CH ₂	1,72	2,50	1,2	2,7	0,66	1,53
5	—C ₃ H ₇	CH ₂ —CH=CH ₂	1,63	2,48	1,3	3,5	0,73	1,99
6	—CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1,74	2,49	1,1	2,7	0,64	1,55
7	—C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1,71	2,53	1,1	3,0	0,62	1,75
8	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1,58	2,50	1,0	2,8	0,59	1,63
9	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₅	1,74	2,50	1,5	3,2	0,88	1,89
10	HC ₃	—C ₃ H ₇	1,70	2,50	0,88	1,5	0,51	0,89
11	—CH ₃	—OH	1,53	2,12	1,6	1,9	0,85	1,02
12	<i>n</i> -C ₄ H ₉	—OH	1,53	2,12	1,6	1,4	0,93	0,77
13	<i>i</i> -C ₄ H ₉	—OH	1,54	2,11	1,1	1,4	0,64	0,80

Для подтверждения указанной схемы протекания электродной реакции нами были проведены опыты по изучению влияния добавок бензойной кислоты на электрохимическое восстановление замещенных амидов 5-алкил-1, 3, 4-тиадиазол-2-оксиминовой кислоты. В качестве примера нами была рассмотрена зависимость $E_{1/2}$ первой и второй волн, а также высот обеих волн от концентрации бензойной кислоты для соединения 1,4 и 10 (табл. 2).

Таблица 2

№ соедине- ния	$C_{\text{НБЗ}} \cdot 10^3$ кмоль/м ³	$-E_{1/2}^I$ В отн. н. к. э.	$-E_{1/2}^{II}$ В отн. н. к. э.	$I_{\text{пр}}^I$ мкА	$I_{\text{пр}}^{II}$ мкА
1	0,000	1,78	2,54	1,19	2,39
	0,362	1,79	2,52	2,05	1,28
	0,722	1,81	2,51	2,90	0,683
	1,79	1,79	2,53	3,24	0,341
	2,48	1,77	2,39	3,16	0,512*
	3,51	1,76	2,45	3,24	0,854
4	0,000	1,72	2,50	1,28	2,39
	4,27	1,72	2,38	3,41	0,854
	0,000	1,70	2,50	1,02	1,37
10	0,181	1,68	2,45	1,28	1,02
	0,460	1,72	2,45	2,05	0,683

* Изменение тенденции в уменьшении высоты II волны связано с возникновением волны разряда ионов Н⁺ бензойной кислоты при тех же значениях потенциала, что и $E_{1/2}^{II}$.

С целью установить зависимость полярографических характеристик и механизма восстановления рассмотренных веществ от кислотности среды были сняты полярограммы растворов, содержащих бензойную кислоту различных концентраций.

Из табл. 2 видно, что с увеличением концентрации бензойной кислоты наблюдается, с одной стороны, уменьшение высоты второй волны и увеличение высоты первой и, с другой — заметное смещение потенциалов второй волны в область менее отрицательных значений при практически постоянной $E'_{1/2}$. Указанное изменение морфологии полярограмм характерно для восстановления связанных между собой карбонильных групп [3], что свидетельствует об участии в катодном восстановлении α -дикетонной группировки в качестве реакционного центра. Восстановление гетероцикла в данном случае не происходит. Подтверждением служит экспериментальный факт: взятое в качестве модельного соединения 2-амино-5-метил-1, 3, 4-тиадиазол в сравниваемых условиях не образует волн в доступной области потенциалов.

Список литературы: 1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. — М.: ИЛ, 1958. — 518 с. 2. Черних В. П., Оке Джеймс, Безуглый П. О., Воронина Л. М. Цукрознижувальна дія заміщених амідів 5-алкіл-1, 3, 4-тіадіазоліл-2-оксамінової кислоти. — Фарм. журн., 1981, № 4, с. 34—36. 3. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. — М.; Л.: Химия, 1975. — 352 с.

Поступила в редколлегию 25.12.81.

УДК 621.35.035

С. В. МИРНЫХ

О ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЗА СЧЕТ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Как известно, в области предельной диффузионной плотности тока (ПДПТ) скорость электрохимического процесса лимитируется диффузией деполяризатора. При плотностях тока, превышающих ПДПТ, на электродах начинается газовыделение (ГВ).

Обычно полагают, что при совместном протекании на электроде двух реакций, одна из которых приводит к ГВ, абсолютная величина плотности тока i_R , идущей на основной процесс, постоянна и независима от абсолютной величины плотности тока i_d , идущей на ГВ:

$$i_R = c = \text{const}(i_d). \quad (1)$$

Это — прямое следствие принципа независимости протекания совмещенных реакций (ПНПСР). Для формального выхода по току (ВТ), соответствующему уравнению (1), получим

$$\eta_R = \frac{i_R}{i_R + i_d} = \frac{c}{c + i_d}. \quad (2)$$

В действительности ГВ добавляет к диффузионному механизму массопереноса еще два: механизм замещения (объем оторвавшегося пузырька газа замещается свежим, необходимым раствором) и гидродинамический (пузырьки газа, поднимаясь вверх, создают движение электролита и таким образом перемешивают приэлектродный слой). ПНПСР перестает выполняться, и в общем случае [1]

$$i_R = p i_d^m, \quad (3)$$

где p, m — постоянные; $m \in [0,25; 0,87]$. Отсюда для фактического ВТ получим

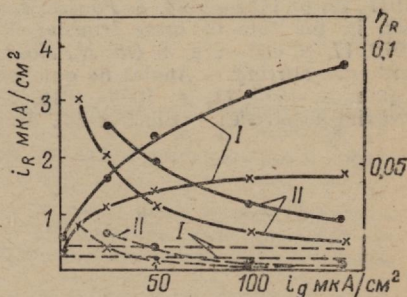
$$\eta_R = \frac{p i_d^m}{p i_d^m + i_d} = \frac{p}{p + i_d^l}, \quad (4)$$

где $l \in [0,13; 0,75]$. Сравнение показательной степени при i_d в (3) и (4) доказывает, что фактический ВТ убывает с ростом интенсивности ГВ намного медленнее, чем вычисленный в предположении отсутствия влияния ГВ на основной процесс.

Изложенное подтверждают опытная зависимость предельной плотности тока восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} [2] (рисунок, кривые I) и зависимость формального и фактического ВТ этой реакции (кривые II) от i_d водорода в ячейке с протоком электролита ($\times$ — скорость протока 1,6 см/с, $\circ$ — 16 см/с) состава 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,0165$ М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ при 25°С. Пунктир соответствует ПНПСР. Как видно из рисунка, ГВ снимает с процесса диффузионный контроль, что повышает фактический ВТ в 4—12 раз против формального.

Широко распространен взгляд на ГВ как на паразитный процесс, уменьшающий ВТ основного вещества и поэтому безого-

Зависимость предельной плотности тока восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} [2] (кривые I) i_R и зависимости формального и фактического ВТ (кривые II) η_R от абсолютной величины плотности тока, идущей на газовыделение i_d . Пунктир — ПНПСР; $\times$ — скорость протока электролита 1,6 см/с; $\circ$ — 16 см/с



ворочно вредный. Выбор ВТ как критерия оптимизации процесса или электролизера некорректен. Критерием оптимизации может быть i_R , прямо характеризующая производительность и растущая с i_d , или выход по энергии, или рентабельность. Действительно, помимо энергии, потребляемой электрохимической ре-

акцией, практически всегда определенное количество энергии идет на перемешивание электролита. Газовыделение является единственным видом перемешивания, узко направленным на приэлектродный слой и не требующим никакого дооборудования. При таком подходе ГВ может оказаться более экономичным видом перемешивания, чем проток электролита (подтверждено энергетическими расчетами в работе [3]) или другие традиционные методы. В работе [4] авторы приходят к выводу, что ГВ ускоряет массоперенос в наибольшей степени по сравнению с протоком электролита и барботажем инертного газа, однако наиболее экономичным способом считают барботаж. Практические советы сводятся к рекомендации не применять дополнительного перемешивания для ускорения электрохимических реакций, сопровождающихся ГВ на электродах. Оценивая выводы работ [3, 4], надо учитывать два момента. Во-первых, если газ выделяется с большим перенапряжением, то перевод процесса в область ГВ может быть слишком энергоемким. Во-вторых, ГВ — наиболее эффективный способ перемешивания, при высоких плотностях тока толщина эффективного диффузионного слоя имеет порядок 1 мкм [4, 5] (при барботаже газа — 20 мкм [4]). Очевидно, выводы о рентабельности применения ГВ должны делаться для каждого случая индивидуально. В целом же можно рекомендовать газовыделение на электродах как эффективное средство интенсификации процесса при электролизе редокс-систем, получении порошков, а также в случаях, когда качество покрытия не существенно, например при электрохимической очистке сточных вод от органических и неорганических веществ.

Список литературы: 1. Коровин Н. В., Максимов Г. Н., Феоктистов А. Ф. Жидкостно-газовый пористый электрод. — Электрохимия. Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР, 1980, 17, с. 188—209. 2. Kuhn A., Birkett M. D. Combined effects in mass transfer to a planar electrode. — *Electrochim. Acta*, 1977, 22, p. 1427—1429. 3. Fouad M. G., Sedahmed G. H. Effect of gas evolution in the rate of mass transfer at vertical electrodes. — *Electrochim. Acta*, 1972, 17, p. 665—672. 4. Gbl N., Kind R., Adam E. Mass transfer at electrodes with gas stirring. — *Anales de quimica de la Real Sociedad Espanola de fisica y quimica*, 1975, 71, p. 1008—1016. 5. Janssen L. J. J. Mass transfer at gas evolving electrodes. — *Electrochim. Acta*, 1978, 23, p. 81—86.

Поступила в редколлегию 24.12.81.

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.8:541.135

Коэффициенты активности хлористого водорода в системе изопропиловый спирт—вода. Кабакова Е. Н., Александров В. В., Бережная Т. А., Тисленко Т. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 3—6.

Из измерений э. д. с. цепей без переноса

ст. эл-д $(H^+) | HCl | AgCl, Ag$

ст. эл-д $(H^+) | HCl, LiCl | AgCl, Ag$
 $0,001m \quad I-0,001$

определены средние концентрационные коэффициенты активности хлористого водорода в смесях изопропилового спирта с водой при массовом содержании неводного компонента, равном 30, 50, 70, 90% и значения $\gamma_{\pm HCl}$ на фоне $LiCl$ во всех перечисленных смешанных растворителях и 100% пропанол-2 при 298 К.

Зависимости $\gamma_{\pm HCl}$ от ионной силы раствора рассмотрены с точки зрения межионных взаимодействий в растворе и влияния сольватации на коэффициенты активности. Табл. 3. Ил. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 541.8

Растворимость антрацена в тройном растворителе вода—ε-капролактam—N-метилпирролидон. Черный А. В., Александров В. В., Вайль Е. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 7—11.

Приведены результаты изучения растворимости антрацена (I) в двойных системах N-метилпирролидон—вода, ε-капролактam—вода и в тройных системах вода—ε-капролактam—N-метилпирролидон в интервале температур 278—368 К. В этих же растворителях измерены значения диэлектрической проницаемости (ДП).

Отрицательные отклонения растворимости от аддитивности объясняются образованием смешанных сольватов, константы образования и состав которых определены. Сопоставлены изменения растворимости с изменением ДП смешанного растворителя. Отмечено, что растворимость определяется в большей степени химической природой растворителя, чем значением ДП. Табл. 3. Ил. 3. Библиогр.: 6 назв.

УДК 620.193.01

Адсорбция хлор-ионов на черных металлах в оборотной сильноминерализованной воде. Красноперова А. П., Горбачев А. К., Пугач Н. П., Юхно Г. Д. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 12—14.

Исследование проведено методом радиоактивных индикаторов. Показано, что зависимость адсорбции ионов хлора от pH раствора носит сложный характер и определяется составом защитной пленки на поверхности металлов при различных pH.

Адсорбция ионов хлора при одинаковых факторах среды на чугуне больше, чем на стали. С повышением концентрации хлористого натрия в растворе адсорбция возрастает, но коэффициент ее в различных концентрационных областях неодинаков. Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 541.13

Установка для измерения удельной электрической проводимости растворов электролитов при повышенных температурах. Атанов А. Н., Шкодин А. М.,

Иванов Т. Н., Вьюнник И. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 14—17.

Приведены результаты апробации установки в диапазоне температур 25—190°С и давлений 0—10 МПа на водных растворах KCl и растворах NaI в метиловом спирте. Показано хорошее соответствие полученных данных литературным. Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.13+621.357

Влияние природы аниона и pH на контактный обмен в системе алюминий-сплав—соль свинца (II). Грицан Д. Н., Калугин В. Д., Опалева Н. С., Переверзева Е. Б. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 18—23.

В области pH 2—8 отсутствуют процессы растворения сплава Д-16 и контактного осаждения свинца в присутствии анионов-активаторов (Cl^-) и окислителей $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ возможно их протекание. Результаты исследований позволяют направленно подбирать новые составы растворов для электроосаждения слоев свинца с заданными свойствами на сплавы алюминия без подслоя другого металла. Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 4 назв.

УДК 621.357+669.387

Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 2. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Аюпова Л. Я. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 23—28.

Изучено влияние Cl^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, ЭДТА^{2-} , $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3^-$, CNS^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- -ионов на электроосаждение меди из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Показано, что при введении Cl^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3^-$, SO_4^{2-} практически полностью элиминируется реакция катодного восстановления NO_3^- -ионов.

Табл. 4. Ил. 2. Библиогр.: 4.

УДК 621.357.7

Контактное выделение меди на железе из концентрированных растворов хлорида меди (II) и железа (III). Зареченский В. М., Ларин В. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 28—33.

Исследования проведены в стационарных условиях и на вращающемся диске. Установлено, что данный процесс описывается кинетическим уравнением 1-го порядка и протекает в диффузионной области. Энергия активации процесса в интервале температур 20—80°С составляет 9,47 Дж/моль. Получено уравнение, описывающее зависимость удельной скорости контактного обмена от концентраций в растворе железа (III) и меди (II). Табл. 1. Ил. 2. Библиогр.: 4 назв.

УДК 543.422.5

О некоторых приемах, упрощающих спектрофотометрическое определение концентраций в многокомпонентных системах. Перьков И. Г., Дрозд А. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 33—37.

Описаны некоторые приемы упрощения многокомпонентного анализа. Приведены результаты определения концентраций в искусственных смесях с использованием упрощающих приемов. Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 4 назв.

УДК 543.432:411.214

Погрешности численной аппроксимации при фотометрическом определении фосфатов. Бугаевский А. А., Каминская В. А., Кравченко В. А., Науменко В. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 37—40.

Исследован вид градуировочной зависимости для приборов типа ФЭК-56М и А1-ЕЦ-2-С при определении фосфора дифференциальным фотометрическим методом в виде желтого фосфорнованадиемолибденового комплекса. Численная аппроксимация градуировочной зависимости может приводить к значительным погрешностям (относительная погрешность 0,25—0,4%). Табл. 1. Библиогр.: 10 назв.

УДК 543.43:546.56

Фотометрическое определение аскорбиновой кислоты с использованием 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2,2'-бицинхониновой кислоты. Пустовар П. Я., Гершунс А. Л. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 40—43.

Излагается метод определения аскорбиновой кислоты, основанный на восстановлении Fe (III) и Cu (II) до Fe (II) и Cu (I) и последующем фотометрировании металло-комплексов 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2,2'-бицинхониновой кислоты. Изучено мешающее влияние ряда органических кислот и солей. Метод испытан на образцах поливитаминов, относительная ошибка составляет 2,5%. Табл. 1. Ил. 3. Библиогр.: 4 назв.

УДК 543.4:547.633.6

Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Кислотно-основное равновесие флуоресцеина в системе вода (67%)—ацетон (33%). Мчедлов-Петросян Н. О., Никишина Л. Е. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах с. 44—50.

Спектрофотометрическим методом исследовано равновесие флуоресцеина в водно-ацетоновой смеси (33% ацетона). Определены значения термодинамических констант ионизации красителя: $pK_1=0,94-0,98$; $pK_2=6,89$; $pK_3=7,71$. Оценен таутомерный состав нейтральной формы красителя. Константы ионизации K_1 и K_2 разделены на константы ионизации отдельных таутомеров, причем обнаружено закономерное изменение значений pK различных природных групп при переходе от воды к смешанному растворителю в соответствии с типом заряда. Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 543.257.1

Исследование влияния продуктов гидролиза BF_4^- -иона на функцию электрода ЭМ- BF_4 -01. Кинетические и равновесные факторы. Выбор условий для прямой потенциометрии. Логинова Л. П., Маслий О. Г. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 50—55.

Введение добавок фонового электролита NaCl в водные растворы, содержащие BF_4^- -ион, позволяет осуществлять прямую потенциометрию с BF_4^- -селективным электродом при постоянной ионной силе и определять концентрации BF_4^- -ионов в интервале $(3 \cdot 10^{-3} \div 0,1)$ моль/л. Стандартное отклонение измерений э. д. с. при этом составляет $1,6 \cdot 10^{-4}$ В. Установлено, что в условиях преобладания BF_4^- -иона в гидролитически равновесных растворах тетрафторборатов продукты гидролиза практически не влияют на электродную функцию. Табл. 2. Библиогр.: 12 назв.

УДК 547.771:543.422.5

Протоноакцепторная способность 1,3,4-замещенных 5-пиразолона в водной серной кислоте. Трусевич Н. Д., Правоторова Л. А., Лаврушин В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 55—58.

Спектрофотометрическим методом в водных растворах серной кислоты исследована протоноакцепторная способность 4-арилиденовых и 4-тиенилиденовых производных 1-арил-3-метил-5-пиразолонов, а также некоторых их ви-нилогов. Табл. 2. Библиогр.: 4 назв.

УДК 547.572+547.73

Изучение электронных взаимодействий в 4-метилбензофенонах и их тифеновых аналогах методом ПМР. Н. С. Пивненко, Н. Ф. Педченко, Мами Ракотоарисоа, В. Ф. Лаврушин. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 58—61.

При помощи корреляционного анализа химических сдвигов протонов с σ -константами Гаммета установлено, что карбонильная группа ослабляет электронное влияние заместителей в 1,5 раза, а тифеновое кольцо — в 2,6 раза. Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 547.572.6'818

Циклические непредельные кетоны. X. 3-арилиденпроизводные 1,1-диокси-1-тио-4-хроманона. Орлов В. Д., Михедькина Е. И., Шандула О. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 61—66.

Показано, что окисление S до SO₂ в мостиковой группе непредельных кетонов сопровождается резким усилением полярности молекул, и обсуждены причины этого явления. Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.64:546.48

Магнетохимические исследования комплексов меди (II) с амидокислотами. Юшко В. К., Чалая Н. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 66—70.

Показано, что все лиганды — диамагниты, а как низкомолекулярные, так и макрокомплексы Cu (II) можно отнести к комплексам спин-свободного типа. При этом несколько заниженные значения $\mu_{\text{эфф}}$ комплексов, по-видимому, связаны с частичным спариванием электронов с образованием связи Cu—Cu. Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 536.423

Уравнение состояния одномерного газа. Литинский Г. Б. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 70—73.

Предложена вероятностная интерпретация фактора сжимаемости реального газа, позволяющая в случае одномерного газа твердых стержней с прямоугольной потенциальной ямой в приближении взаимодействия ближайших соседей получить уравнение состояния Такахаши. Библиогр.: 7 назв.

УДК 563.423

Сорбционные свойства активированных антрацитов Первомайского химзавода и пути их модификации. Бидная Д. С., Степанченко Т. К., Игнатов Ю. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 74—76.

Экспериментально определены сорбционные параметры активированных антрацитов Первомайского химзавода по отношению к ряду веществ молекулярного и ионного состава. Исследовано влияние окислителей на изменение физико-химических свойств этих антрацитов. Намечены пути дальнейшей модификации последних. Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 543.253+661.717.3

Косвенное полярографическое определение алифатических аминов. Безуглый В. Д., Жукова Т. В., Шаповалов В. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 77—79.

Разработана методика косвенного полярографического определения алифатических аминов, в том числе и аминокислот в лекарственных препаратах. Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 543.253.547.1

Полярографическое восстановление замещенных амидов 5-алкил-1,3,4-тиаiazолил-2-оксаминовой кислоты в диметилформамиде. Грицан Л. Д., Шаповалов В. А., Черных В. П., Безуглый В. Д., Безуглый П. А., Джеймс Оке. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 79—82.

Изучено полярографическое восстановление замещенных амидов оксаминной кислоты и диметилформамиде и рассчитаны некоторые полярографические характеристики: потенциалы полуволн $E_{1/2}$, константы диффузионного тока K_d и число электронов n . Табл. 2. Библиогр.: 3 назв.

УДК 621.35.035

О возможности интенсификации электрохимических процессов за счет газовыделения. Мирный С. В. Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 82—84.

Показано, что критерием оптимизации электромеханического процесса должна быть абсолютная величина силы тока, идущего на основной процесс, выход продукта по энергии или рентабельность. Ил. 1. Библиогр.: 5 назв.

уиВ-1

90 к.



Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242, 1—89.