

ХАРЬКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

Н-14038  
П314406

300'87

ФИЗИКО-ХИМИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
И КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

»ВИЩА ШКОЛА«

Гр.

ISSN 0453-7998. Вестн. Харьк. ун-та. 1987. № 300. Физико-  
химия электролитов и координац. соединений. 1—96.

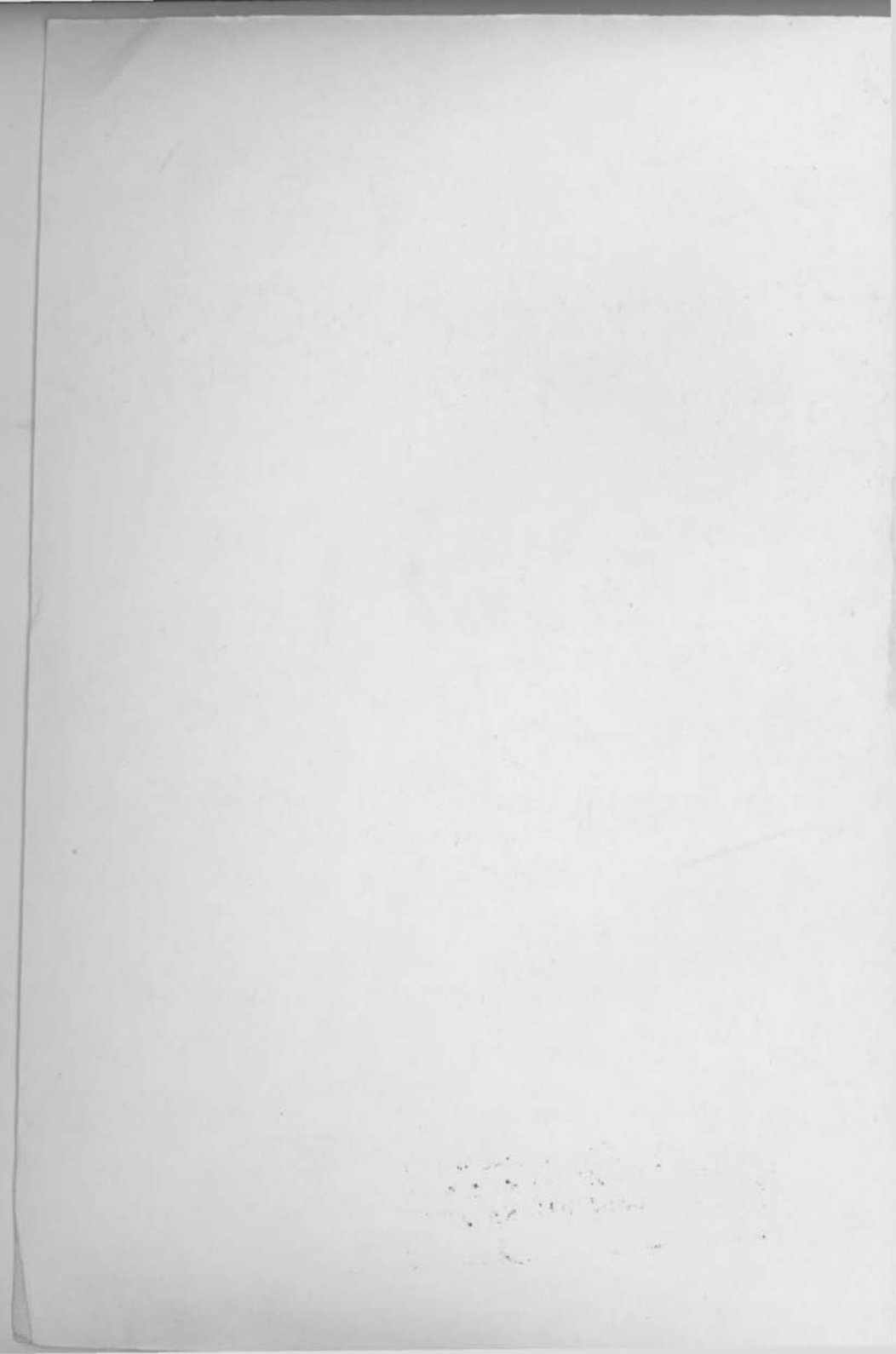


V.N. Karazin Kharkiv National University



00295319

5



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР



№ 300

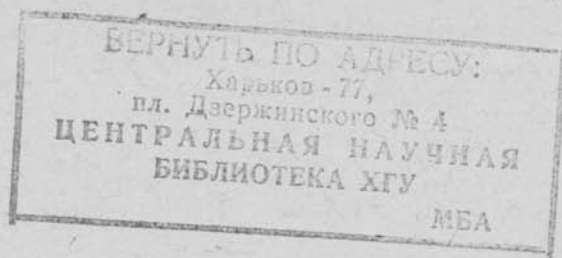
# ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

---

**ФИЗИКО-ХИМИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
И КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

---

Основан в 1970 г.



ХАРЬКОВ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ  
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ  
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ  
«ВИЩА ШКОЛА»  
1987



Вестник содержит статьи по физико-химии растворов электролитов в водных и смешанных средах, химической метрологии и химии координационных соединений.

Нормативные материалы приведены по состоянию на 1 января 1987 г.

Для научных работников и специалистов.

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

Печатается по решению Ученого совета химического факультета Харьковского государственного университета (протокол № 3 от 21 февраля 1986 г.)

*Адрес редакционной коллегии:* 310077, Харьков-77, пл. Дзержинского, 4, университет, химический факультет, тел. 45-71-30

Редакция литературы по естественным наукам и филологии

Зав. редакцией *Е. П. Иващенко*

Издано по заказу Харьковского университета

## СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

## ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 300

### Физико-химия электролитов и координационных соединений

Редактор *Л. Ф. Кизилова*

Художественный редактор *Т. П. Короленко*

Технический редактор *Л. Т. Ена*

Корректор *И. В. Балакирева*

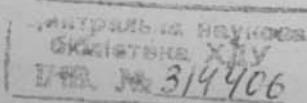
Сдано в набор 04.10.86. Подп. в печать 05.02.87. БЦ 08532. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 2. Лнт. гарн. Выс. печать. Печ. л. 6. Кр.-отт. 6.23. Уч.-изд. л. 7. Тираж 500 экз. Изд. № 1495. Зак. 6-356. Цена 1 р. Заказное.

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

Отпечатано с матриц книжной фабрики «Коммунист» в Харьковской городской типографии № 16, 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16.  
Зак. 1642.

В 1805000000-035  
M226(04)-87

© Харьковский государственный университет, 1987



K-14038

Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук, И. К. КОЗЛОВ,  
Н. П. НОВОСЕЛОВ, д-р хим. наук, Н. Н. СЛЮСАРЬ

# ДАЛЬНЯЯ И БЛИЖНЯЯ СОЛЬВАТАЦИЯ ИОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Данные о плотности растворов иодидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде (ДМСО) [1] использовались для расчета кажущихся объемов электролитов:

$$\Phi = \frac{1}{c} \left( \frac{1000 + mM}{\rho} - \frac{1000}{\rho_1} \right),$$

где  $m$  и  $c$  — моляльность и молярность раствора;  $\rho$  и  $\rho_1$  — плотность раствора и растворителя,  $M$  — молярная масса соли.

Плотность растворов определялась магнитно-поплавковым методом (с точностью  $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-5}$  г·см<sup>-3</sup>). Это позволило рассчитать кажущиеся объемы во всем интервале концентраций с небольшим коридором ошибок (0,5—0,1 см<sup>3</sup>).

Для всех исследуемых солей зависимость  $\Phi$ — $\sqrt{m}$  (I) представляет ломаную, состоящую из трех прямолинейных участков. Параметры линейных участков зависимости (I) для изученных систем приведены в табл. 1 при 298,15 и 318,15 К. Для всех солей в указанном интервале температур области перегибов мало зависят от температуры.

Таблица 1

| $T, K$ | $\Phi_1^*$ | $k_1$  | $r_1$  | $\Phi_2^*$ | $k_2$  | $r_2$  | $\Phi_3^*$ | $k_3$ | $r_3$  |
|--------|------------|--------|--------|------------|--------|--------|------------|-------|--------|
| 298,15 | 31,51      | 0,3721 | 0,9628 | 31,18      | 0,9571 | 0,9971 | 29,12      | 3,100 | 0,9862 |
| 318,15 | 30,80      | 0,8806 | 0,9588 | 30,05      | 2,2467 | 0,9714 | 28,42      | 4,000 | 0,9934 |
| 298,15 | 39,27      | 1,2369 | 0,9765 | 37,88      | 4,0000 | 0,9943 | 34,40      | 7,333 | 0,9978 |
| 318,15 | 38,77      | 2,0741 | 0,9739 | 37,31      | 4,4788 | 0,9951 | 33,29      | 8,397 | 0,9977 |
| 298,15 | 43,79      | 1,0679 | 0,9780 | 42,71      | 3,3455 | 0,9922 | 38,94      | 7,299 | 0,9930 |
| 318,15 | 42,81      | 1,3711 | 0,9816 | 41,34      | 4,1674 | 0,9966 | 36,68      | 8,746 | 0,9972 |
| 298,15 | 51,65      | 0,1003 | 0,8044 | 51,05      | 1,0764 | 0,9612 | 48,47      | 3,640 | 0,9744 |
| 318,15 | 50,28      | 0,5359 | 0,9429 | 49,29      | 2,2873 | 0,9883 | 45,57      | 5,930 | 0,9863 |

$r_i$  — коэффициент корреляции

Первый линейный участок имеет протяженность  $1 \cdot 10^{-3} < m < (0,30-0,32)$  для NaJ;  $1 \cdot 10^{-3} < m < (0,25-0,37)$  для KJ;  $1 \cdot 10^{-3} < m < (0,22-0,28)$  для RbJ и  $1 \cdot 10^{-3} < m < (0,32-0,30)$  для CsJ. Угловой коэффициент этого линейного участка для различных солей не одинаков при постоянной температуре.

Следовательно, в электролитных растворах в ДМСО даже в области больших разбавлений не выполняется предельный закон Дебая — Хюккеля, согласно которому угловой коэффициент зависимости (I) должен быть одинаков для всех электролитов одного валентного типа при постоянной температуре.

Второй линейный участок имеется для всех солей. Начальная концентрация и угловой коэффициент его индивидуальны для каждой соли. Заканчивается этот участок для всех солей в области  $m \approx 1$ .

Третий линейный участок хорошо выражен для иодидов калия, рубидия и цезия и едва намечается для иодида натрия при  $m \geq 1$ . Иодид натрия — наименее растворимая соль из всех изученных. Очевидно, это обстоятельство и ограничивает развитие третьего линейного участка для NaI.

Следовательно, на кривой зависимости (I) для растворов солей в ДМСО имеются две области излома. Первая находится в области разбавленных растворов, границы изломов нечетки и размыты и охватывают область концентраций  $0,23-0,38m$  при  $298,15\text{ K}$  и  $0,28-0,38m$  при  $318,15\text{ K}$ . Теоретическое толкование изломов на зависимости (I) приведено в работе [2]. Ее автор рассматривает следующую модель гидратации ионов: ион — первичная гидратная оболочка — вторичная гидратная оболочка. Молекулы воды первичной гидратной оболочки находятся в мощном электрическом поле иона и подвергаются диэлектрической поляризации. За счет диэлектрического насыщения диэлектрическая проницаемость и сжимаемость этого слоя воды оказываются существенно меньше, чем у обычной жидкой воды. За первичным слоем располагается вторичный гидратный слой, диэлектрическая проницаемость и сжимаемость которого несколько выше, чем у обычной воды. Модель Микулина объясняет появление одной точки излома на кривой зависимости (I). Если распространить представление Микулина об отличии свойств растворителя в сольватной оболочке от свойств растворителя в объеме не только на первичную и вторичную оболочки, но и на последующие, то можно объяснить появление не одной, а нескольких точек (областей) излома на кривой зависимости (I).

Прямолинейные участки на зависимости (I) для водных растворов отмечены рядом авторов. А. П. Рущков [3] полагает, что для растворов сильных электролитов в широком интервале концентраций зависимость (I) представляет ломаную, состоящую из трех — пяти линейных участков. Ни один из авторов, наблюдавших эти изломы, не объяснил их появление теоретически.

Ф. Васлов показал, что точка излома на зависимости (I) соответствует соотношению молей соли и воды, входящих в первичную и вторичную гидратные оболочки, по модели Фервея [4]. В дальнейшем будем обозначать это соотношение (II).

Изломы на зависимости (I), обнаруженные нами в растворах электролитов в ДМСО, мы также истолковываем как проявление сольватационных эффектов. Излом, проявляющийся в области разбавленных растворов,— это область дальней сольватации по Крестову. Соотношение (II) равно 1:(35—40). Следовательно, числа дальней сольватации (ЧДС) электролитов составляют 35—40. В табл. 2 приведены ЧДС электролитов, полученные из денсиметрических данных в апротонном растворителе ДМСО и в некоторых протолитических растворителях [5—6] (метаноле, этаноле, муравьиной и уксусной кислотах), для которых характерно образование межмолекулярных ассоциатов посредством водородной связи. Отметим, что ЧДС электролитов в ДМСО относительно невелики и по порядку величины приближаются к ЧДС в тех протолитических растворителях, у которых их собственная структура не способствует развитию дальней сольватации электролитов из-за циклического типа самоассоциации растворителя (уксусная кислота и в меньшей мере — этанол). В ДМСО дальняя сольватация электролитов осуществляется, очевидно, по электростатическому механизму. По мере удаления от сольватируемого иона взаимодействие ион — диполь быстро ослабевает. Очевидно, от такого рода взаимодействия ионов с молекулами растворителя нельзя ожидать сильного развития дальней сольватации.

Таблица 2

| Растворитель       | Электролиты                                     | Числа сольватации |         |
|--------------------|-------------------------------------------------|-------------------|---------|
|                    |                                                 | ближней           | дальней |
| Метиловый спирт    | Галогениды щелочных металлов                    | —                 | 80—90   |
| Этиловый спирт     | Галогениды щелочных металлов                    | —                 | 50—70   |
| Муравьиная кислота | Формиаты, ацетаты, галогениды щелочных металлов | —                 | 70—80   |
| Уксусная кислота   | Ацетаты, формиаты, бензоаты щелочных металлов   | —                 | 30—50   |
| Диметилсульфоксид  | Иодиды щелочных металлов                        | 11—13             | 35—40   |

Вторая область излома зависимости (I) находится в более концентрированных растворах, но границы ее несколько размыты: при 298,15 К  $0,91 - 1m$  и при 318,15 К  $1,04 - 1,16m$ . Для этого излома соотношение (II) равно 1:(11—13). Очевидно, это проявление ближней сольватации электролита (или граница полной сольватации). То обстоятельство, что область ближней

сольватации размыта, по нашему мнению, объясняется тем, что катион и анион в ДМСО создают первичную сольватную оболочку по различным механизмам. Известно, что ДМСО преимущественно сольватирует катионы [7]. У молекулы ДМСО есть такой же электроотрицательный атом, как и в молекуле воды — атом кислорода. Пары электронов атома кислорода, не участвующие в образовании химической связи с атомом серы в молекуле ДМСО, ответственны за первичную сольватацию катиона, которая в значительной степени идет по донорно-акцепторному механизму. Следовательно, механизм сольватации катионов в воде и в ДМСО в первичной сольватной сфере одинаков.

Первичная же сольватация анионов в воде и в ДМСО идет по различным механизмам: в воде — по типу водородной связи анион... Н—О—Н (по характеру этот механизм близок к донорно-акцепторному); в ДМСО — за счет электростатического взаимодействия аниона с диполем молекулы ДМСО, так как протоны ее метильных групп не способны образовывать сильную водородную связь. Но если донорно-акцепторный механизм сольватации позволяет предсказать число сольватирующих молекул растворителя и конфигурацию первичного сольватного комплекса иона, то электростатический механизм не предполагает четкого определения числа координируемых в первичной сфере иона молекул растворителя, так как электростатическое взаимодействие не обладает эффектом «насыщения» связей. Поэтому граница полной сольватации электролитов в ДМСО носит размытый характер. Числа как ближней, так и дальней сольватации мало зависят от температуры в исследованном интервале температур.

**Список литературы:** 1. Козлов И. Л. Политермическое исследование иодидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде в широкой области концентраций: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—Л., 1984. —24 с. 2. Микулин Г. И. Теоретическая интерпретация некоторых эмпирических закономерностей изменения свойств концентрированных растворов электролитов // *Вопр. физ. химии растворов электролитов*.—Л., 1968. —С. 126—139. 3. Руцков А. П. Удельные и молярные объемы растворов монофосфатов аммония и калия в зависимости от их концентрации // *Изв. АН СССР. Сектор физ.-хим. анализа*.—1949.—17.—С. 286—306. 4. Vaslov F. The Apparent Molar Volumes of the Alkali Metal Chloride in Aqueous Solution and Evidence for Salt Included Structure Transition // *J. Phys. Chem.*—1966.—70, N 7.—P. 2286—2296. 5. Использование денсиметрических данных для оценки сольватации в неводных растворах электролитов / Е. Ф. Иванова, А. И. Кругляк, Е. Т. Хименко, Суан Нэт Нгуен. — *Журн. физ. химии*.—1974.—Т. 48.—С. 1054. 6. Иванова Е. Ф., Кругляк А. И. Сравнительная характеристика сольватации электролитов в спиртах по данным о плотности // *Изв. вузов СССР. Химия и хим. техн.*—1975.—18, № 9: С. 1398—1399. 7. Паркер А. Дж. Применение полярных растворителей в органической химии // *Усп. орган. химии*.—1968.—Т. 5.—С. 128.

*Поступила в редколлегию 17.05.85.*

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,  
Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук  
В. И. БОРОДЕНКО

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ — ДИОКСАН

В системе изопропиловый спирт — диоксан при различном соотношении компонентов измерены при 298,15 К плотность ( $d$ ), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и вязкость ( $\eta$ ).

Изопропиловый спирт и диоксан очищали по соответствующим методикам [1]. Плотность измеряли пикнометрическим методом с погрешностью до 0,02 %. Диэлектрическую проницаемость определяли на мостовой установке [2] путем измерения емкости ячейки с коаксиальными платиновыми электродами. Погрешность значений диэлектрической проницаемости равна 1—1,5 %. Вязкость измеряли в закрытых вискозиметрах типа Оствальда [3]. Погрешность составляет 0,5—1,0 %. Результаты измерений представлены в таблице.

На основании данных о плотности и вязкости чистых компонентов и их смесей рассчитаны псевдомольные объемы  $\theta$  и кинематическая текучесть  $\varphi$  по соотношениям:

$$\theta = \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d} \quad (1); \quad \varphi = d/\eta \quad (2).$$

В физико-химическом анализе, по результатам которого можно судить о наличии или отсутствии взаимодействия в системе, пользуются, как правило, не абсолютными величинами, а отклонениями экспериментально определенных свойств от значений, которые рассчитывали, предполагая отсутствие взаимодействия. Расчеты наиболее структурно-чувствительных характеристик — отклонений псевдомольных объемов  $\Delta\theta$ , кинематической текучести  $\Delta\varphi$ , плотности  $\Delta d$  и вязкости  $\Delta\eta$  проводили по соотношениям:

$$\Delta\theta = \theta - \left( \frac{M_1 x_1}{d_1} + \frac{M_2 x_2}{d_2} \right), \quad (3)$$

$$\Delta\varphi = \varphi - (\varphi_1 V_1 + \varphi_2 V_2), \quad (4)$$

$$\Delta d = d - (d_1 V_1 + d_2 V_2), \quad (5)$$

$$\Delta\eta = \eta - (\eta_1^{x_1} + \eta_2^{x_2}), \quad (6)$$

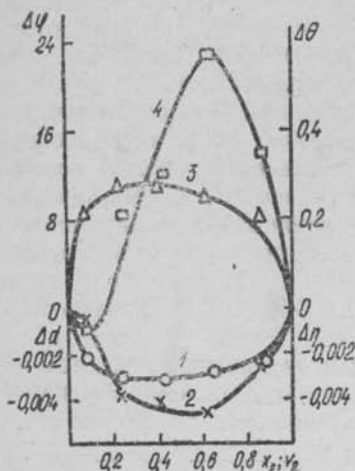
| Массовая<br>доля диок-<br>сана, % | $d \cdot 10^{-3}$<br>кг/м <sup>3</sup> | $\epsilon$ | $\eta$ , пз |
|-----------------------------------|----------------------------------------|------------|-------------|
| 0                                 | 0,7809                                 | 19,41      | 0,02130     |
| 10                                | 0,7980                                 | 16,89      | 0,02015     |
| 30                                | 0,8384                                 | 12,04      | 0,01490     |
| 50                                | 0,8841                                 | 7,88       | 0,01276     |
| 70                                | 0,9354                                 | 4,84       | 0,01030     |
| 90                                | 0,9930                                 | 2,72       | 0,01062     |
| 100                               | 1,0269                                 | 2,21       | 0,01204     |



где  $M_1$ ,  $M_2$  — молекулярные массы 2-пропанола и диоксана;  $x_1$ ,  $x_2$  — мольные доли 2-пропанола и диоксана;  $V_1$ ,  $V_2$  — объемные доли спирта и диоксана.

Значения свойств, приведенные без индексов, являются свойствами смесей.

При наличии взаимодействия между компонентами, как правило, происходит сжатие системы, и это влечет за собой положительные отклонения от аддитивности плотности и вяз-



Зависимость отклонений физико-химических свойств от состава смешанного растворителя:

1 —  $\Delta d = f(x_2)$ ; 2 —  $\Delta \rho = f(x_2)$ ; 3 —  $\Delta \eta = f(x_2)$ ; 4 —  $\Delta \theta = f(x_2)$

характер. При добавке ~8 % по объему  $\Delta \rho$  имеет отрицательный знак, и это отклонение составляет ~2 %, затем оно уменьшается и переходит в положительную область. Отрицательные отклонения кинематической текучести от объемно-аддитивных значений указывают, согласно [7], на образование смешанных ассоциатов.

Таким образом, на основании физико-химического анализа системы изопропиловый спирт — диоксан можно сделать вывод о том, что при добавках диоксана к изопропиловому спирту происходит разрушение цепочечных ассоциатов спирта, а при содержании диоксана, отвечающему ~8 %, по объему, наблюдается образование смешанных ассоциатов, состав которых может быть установлен с привлечением дополнительных методов исследования.

Список литературы: 1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки: Пер. с

англ.— М.: Госиниздат, 1958.—518 с. 2 Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост диэлькометрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах // Приб. техн. эксп.—1961, № 4. С. 92—95. 3. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. Исследование структуры растворов метиловый спирт—диоксан вискозиметрическим методом // Журн. структурн. химии.—1976.—Т.8.—С. 424—428. 4. Фидалков Ю. Я. Двойные жидкие системы.— К.: Техніка, 1969.—220 с. 5. Dharmaraju G., Narayanaswamy G., Raman S. K. Excess volume of dioxan—*n*-propanol, *i*-propanol, *n*-butanol, *i*-butanol, *n*-pentanol and cyclohexanol at 303, 15 K // J. Chem. Thermodyn.—1980.—12, N. 6. P. 605—606. 6. Cennato F., Tartaglione E. Velocita degli ultrasuoni, compresibilibita e viscosita in alcuni miscugli liquidi binari.— Rend. Accad. sci. fis. e mat. Soc. naz. sci. lett. ed arti Napoli. 1972 (1973), t. 39, p. 69—80. 7. Здановский А. Б. Закономерности изменения вязкости при смешении жидкостей // Журн. физ. химии.—1955.—29, вып. 2.—С. 209—218.

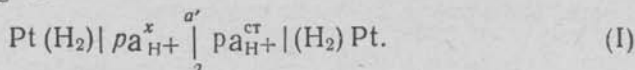
Поступила в редколлегию 03.12.85.

УДК 541.8+541.45+532.7

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,  
Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук,  
В. И. БОРОДЕНКО, Е. Н. КАБАКОВА, Т. И. СЕМЕХИНА,  
З. И. ЦУЦКЕРИДЗЕ, Е. В. БОНДАРЕВА

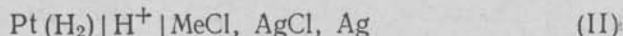
# КИСЛОТНОСТЬ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ В СМЕСЯХ МЕТИЛОВОГО СПИРТА С ВОДОЙ

При определении кислотности растворов электрометрическим методом в неводных средах возможны два пути. Один из них — разработка стандартных буферных растворов в каждом исследуемом растворителе и использование их при определении величин  $p_{aH+} = -\lg a_{H+}$  в цепи



Другой путь, рассмотренный в работах Бейтса [1], основывается на возможности измерения кислотных неводных растворов в цепи (I) с использованием водных стандартных буферных растворов. В этом случае скачок потенциала на границе —  $a-a'$  в цепи (I) зависит от природы растворителя и является диффузионно-фазовым или жидкостным потенциалом.

На практике измерение э. д. с. цепи (I) заменяют измерением э. д. с. цепи:



в исследуемом неводном растворителе и в водном стандартном растворе.



Разность э. д. с. цепи (II) в водных растворах и исследуемом неводном растворе равна э. д. с. цепи (I) и выражается уравнением

$$E = E^M - E_{H_2O} = E_{OH_2}^{H_2O} - E_{OH_2}^M + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^{H_2O}}{a_{H^+}^M} + E_j^{M-H_2O}, \quad (1)$$

где  $E_{OH_2}^{H_2O}$ ,  $E_{OH_2}^M$  — стандартные потенциалы водородного электрода в воде и растворителе  $M$ ;  $a_{H^+}^{H_2O}$ ,  $a_{H^+}^M$  — активности иона водорода, отнесенные к стандартному состоянию в данном растворителе;  $E_j^{M-H_2O}$  — разность жидкостных потенциалов на границах водный насыщенный раствор  $MeCl$  — водный стандартный буфер и водный насыщенный раствор  $MeCl$  — исследуемый раствор в растворителе  $M$ .

Уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$E = E^M - E_{H_2O} = \Delta E_{OH_2}^{H_2O-M} + \frac{2,3RT}{zF} (p_{a_{H^+}}^M - p_{a_{H^+}}^{H_2O}) + E_j^{M-H_2O}. \quad (2)$$

Первый член этого уравнения является величиной постоянной и определяется разностью энергий сольватации иона водорода в воде и растворителе  $M$ , т. е. лишь природой растворителя. Последний член может зависеть не только от природы растворителя, но и от величины  $pH$  и солевого состава исследуемого раствора.

На примере смесей метанола и этанола с водой Бейтс показал, что сумма этих двух величин

$$\Delta = \Delta E_{OH_2}^{H_2O-M} + E_j^{M-H_2O}, \quad (3)$$

а значит, и последний член этой суммы зависит только от состава смешанного растворителя. Определение  $\Delta$  открывает возможность расчета  $p_{a_{H^+}}^M$  по соотношению

$$p_{a_{H^+}}^M = \frac{E^M - E_{H_2O}}{2,3RT/zF} + p_{a_{H^+}}^{H_2O} \frac{\Delta}{2,3RT/zF} \quad (4)$$

при условии, что  $E_j^{M-H_2O}$  не зависит от  $p_{a_{H^+}}^M$  неводного раствора и что возможно экспериментальное определение  $\Delta$ .

На кафедре физической химии разработан метод [2], с помощью которого можно определить сумму  $\Delta E_{OH_2}^{H_2O-M} + E_j^{M-H_2O}$  из экспериментальных данных, не располагая стандартными буферными растворами в данном растворителе.

Из уравнения (1) для э. д. с. цепи (I) следует, что если  $E_j^{M-H_2O}$  остается величиной постоянной и не зависящей от концентрации иона водорода, то сумма  $\Delta E_{OH_2}^{H_2O-M} + E_j^{M-H_2O}$  может быть найдена на основании разности значений э. д. с. цепи (II)

в растворах сильной кислоты ( $\text{HCl}$ ) в воде и исследуемом растворителе при одинаковых концентрациях в области разбавленных растворов, так как разность  $E^M - E^{\text{H}_2\text{O}}$  должна стремиться к  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}-M}^0 + E_j^{M-\text{H}_2\text{O}}$  с уменьшением концентрации. Это справедливо при условии, что  $\text{HCl}$  диссоциирует полностью в разбавленных растворах в неводных растворителях и что с разбавлением отношение коэффициентов активности иона водорода в воде и в растворителе  $M$  стремится к единице.

В данной работе представлены результаты определения кислотности буферных растворов в смесях метанола с водой, содержащих 30, 50, 70, 90, 100 мас. долей спирта, %, электрометрическим методом в цепях с переносом с использованием водных стандартных буферных растворов при 298,15 К. Значения  $\Delta$  были определены на основании измерений э. д. с. цепи (II) в водных и неводных растворах  $\text{HCl}$  в интервале концентраций 0,001—0,05 моль/кг. При определении значений  $\Delta$  и при измерениях в буферных водных и исследуемых неводных растворах в качестве индикаторного вместо водородного газового электрода использовался стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07, границы рН-функционирования которого были найдены для каждой смеси метанола с водой.

В таблицу сведены полученные в работе результаты по определению значений  $\Delta$  и кислотности буферных растворов в смесях метанол — вода, рассчитанной на основании измерений э. д. с. цепи с переносом против водного стандарта, против неводного стандарта и на основании э. д. с. цепи без переноса методом АНБС [1]. Все три метода дают хорошо согласующиеся результаты, максимальное различие 0,14 ед. рН наблюдается для раствора полунейтрализованного бифталата калия в 70 %-ном метаноле. Это служит подтверждением самосогласованности разработанных буферных растворов во всех смесях метанола с водой и 100 %-ном метаноле.

| Состав буферного раствора,<br>моль/кг | рА <sub>Н</sub> + |              |             |       | $\Delta \text{pA}_\text{H}^+$<br>через 2 мес. | $\Delta(\text{pA}_\text{H}^+)^{1/2}$ |
|---------------------------------------|-------------------|--------------|-------------|-------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|
|                                       | АНБС              | водн.<br>ст. | нев.<br>ст. | сред. |                                               |                                      |

30 % метанола; Мост — 1м  $\text{KCl}$  в воде;  $\Delta = -0,02$  ед. рН

|              |        |       |      |      |      |      |      |      |
|--------------|--------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Тетраоксалат | ка-    | 0,03  | 2,10 | 2,08 | 2,08 | 2,09 | 0,04 | 0,14 |
| лиа          |        |       |      |      |      |      |      |      |
| Салициловая  | кис-   | 0,015 |      |      |      |      |      |      |
| лота         |        |       | 3,42 | 3,41 | 3,42 | 3,42 | 0,04 | 0,08 |
| Салицилат    | натрия | 0,015 |      |      |      |      |      |      |
| Бифталат     | калия  | 0,05  | 4,76 | 4,76 | 4,76 | 4,76 | 0,01 | 0,04 |
| Бифталат     | калия  | 0,02  | 6,07 | 6,08 | 6,10 | 6,08 | 0,01 | 0,06 |
| Гидроксид    | калия  | 0,01  |      |      |      |      |      |      |
| Тетраборат   | натрия | 0,03  | 9,33 | 9,32 | 9,33 | 9,33 | 0,02 | 0,06 |

| Состав буферного раствора,<br>моль/кг | pH+  |              |             |       | $\Delta \text{pH}_+$<br>через 2 мес. | $\Delta (\text{pH}_+)^{1/2}$ |
|---------------------------------------|------|--------------|-------------|-------|--------------------------------------|------------------------------|
|                                       | АНБС | водн.<br>ст. | нев.<br>ст. | сред. |                                      |                              |

50 % метанола: Мост — 1m KCl в воде;  $\Delta = 0,20$  ед. pH

|                   |       |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Тетраоксалат ка-  | 0,03  | 2,23 | 2,25 | 2,23 | 2,24 | 0,01 | 0,14 |
| лиа               |       |      |      |      |      |      |      |
| Салициловая кис-  | 0,015 |      |      |      |      |      |      |
| лота              |       | 3,67 | 3,67 | 3,60 | 3,65 | 0,01 | 0,05 |
| Салицилат натрия  | 0,015 |      |      |      |      |      |      |
| Бифталат калия    | 0,05  | 5,04 | 5,09 | 5,08 | 5,07 | 0,04 | 0,09 |
| Бифталат калия    | 0,02  | 6,43 | 6,52 | 6,56 | 6,50 | 0,04 | 0,11 |
| Гидроксид калия   | 0,01  |      |      |      |      |      |      |
| Тетраборат натрия | 0,01  | 9,20 | 9,26 | 9,28 | 9,25 | 0,01 | 0,12 |

70 % метанола: Мост — 1m KCl в воде;  $\Delta = -0,06$  ед. pH

|                   |       |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Татраоксалат ка-  | 0,01  | 2,82 | 2,72 | 2,68 | 2,74 | 0,06 | 0,11 |
| лиа               |       |      |      |      |      |      |      |
| Салициловая кис-  | 0,015 |      |      |      |      |      |      |
| лота              |       | 4,26 | 4,24 | 4,22 | 4,24 | 0,05 | 0,01 |
| Салицилат натрия  | 0,015 |      |      |      |      |      |      |
| Бифталат калия    | 0,03  | 5,56 | 5,74 | 5,73 | 5,68 | 0,02 | 0,07 |
| Бифталат калия    | 0,02  | 7,29 | 7,40 | 7,43 | 7,37 | 0,05 | 0,10 |
| Гидроксид калия   | 0,01  |      |      |      |      |      |      |
| Тетраборат натрия | 0,01  | 9,37 | 9,44 | 9,45 | 9,42 | 0,01 | 0,01 |

90% метанола: Мост — 1m LiCl в воде;  $\Delta = -1,28$  ед. pH

|                  |       |       |       |       |       |      |      |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Пикриновая кис-  | 0,01  |       |       |       |       |      |      |
| лота             |       | 2,32  | 2,36  | 2,37  | 2,35  | 0,19 | 0,08 |
| Пикрат лития     | 0,01  |       |       |       |       |      |      |
| Салициловая кис- | 0,015 |       |       |       |       |      |      |
| лота             |       | 5,19  | 5,20  | 5,21  | 5,20  | 0,12 | 0,09 |
| Салицилат натрия | 0,015 |       |       |       |       |      |      |
| Бифталат калия   | 0,03  | 6,59  | 6,54  | 6,54  | 6,56  | 0,08 | 0,12 |
| Бифталат калия   | 0,02  | 8,31  | 8,30  | 8,31  | 8,31  | 0,01 | 0,15 |
| Гидроксид калия  | 0,01  |       |       |       |       |      |      |
| Фенол            | 0,01  | 11,71 | 11,68 | 11,67 | 11,69 | 0,06 | 0,04 |
| Фенолят калия    | 0,01  |       |       |       |       |      |      |

100 % метанола: Мост — 1m LiCl в воде;  $\Delta = -2,94$  ед. pH

|                   |      |       |       |       |       |      |      |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Пикриновая кисло- | 0,01 |       |       |       |       |      |      |
| та                |      | 3,42  | 3,42  | 3,43  | 3,42  | 0,22 | 0,04 |
| Пикрат лития      | 0,01 |       |       |       |       |      |      |
| Салициловая кис-  | 0,01 |       |       |       |       |      |      |
| лота              |      | 7,41  | 7,34  | 7,36  | 7,37  | 0,21 | 0,06 |
| Салицилат лития   | 0,01 |       |       |       |       |      |      |
| Бензойная кислота | 0,01 | 8,69  | 8,73  | 8,76  | 8,73  | 0,06 | 0,05 |
| Бензоат лития     | 0,01 |       |       |       |       |      |      |
| Фенол             | 0,01 | 13,44 | 13,42 | 13,41 | 13,42 | 0,02 | 0,03 |
| Фенолят лития     | 0,01 |       |       |       |       |      |      |

Были определены изменения  $p_{aH+}$  после хранения разбавленных буферных растворов в течение двух месяцев и при разбавлении растворов в два раза. Эти изменения лежат в пределах точности эксперимента.

Результаты работы могут служить подтверждением возможности измерения кислотности растворов в водно-спиртовых смесях электрометрическим методом против водных стандартов при наличии величин  $\Delta$ .

Список литературы: 1. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика.— Л.: Химия, 1972.—400 с. 2. Александров В. В. Кислотность неводных растворов.— Х.: Вища шк., 1981.—152 с.

Поступила в редколлегию 17.05.85.

УДК 539.194

В. В. ЛИТИНСКАЯ, М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,  
Е. В. ПОЛИВАНЦЕВА

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛ ПРОПАНОЛА-2 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Влияние концентрации на способность молекул неэлектролитов к поляризации в растворах изучено на примере системы пропанол-2 — вода. Измерены плотности, диэлектрические проницаемости и показатели преломления растворов пропанола-2 в воде в широком интервале концентраций в диапазоне температур от 293,15 до 333,15 К. Методики измерений описаны в [1].

Для расчета поляризуемости молекул пропанола-2 использован метод Беттхера [2]. Одновременно оценены эффективные радиусы молекул. Расчет функций Беттхера для молекул пропанола-2 проведен двумя путями: для изотерм за счет изменения концентрации и для изоконцентрат за счет изменения температуры. Функции Беттхера, полученные первым путем, позволили показать, что поляризуемость и радиусы молекул равны соответственно:

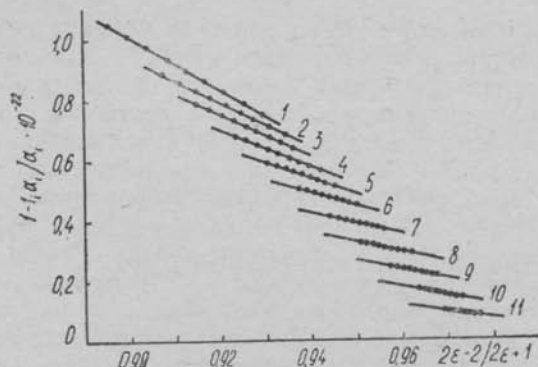
$7,39 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>;  $1,93 \cdot 10^{-8}$  см (при 293,15 К);  $7,86 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>;  $1,97 \cdot 10^{-8}$  см (при 333,15 К).

Большой интерес представляют функции Беттхера для молекул пропанола-2, рассчитанные вторым путем. На рисунке они представлены для диэлькометрических измерений. Зависимости линейны и удовлетворяют общим требованиям метода Беттхера. Значения общей и электронной поляризуемостей, полученные по методу наименьших квадратов, представлены в таблице. Здесь же приведена ориентационная поляризуемость как разность общей и электронной, а также эффективные размеры молекул. Из таблицы видно: добавки воды к пропанолу-2 увеличивают

Поляризуемости и радиусы молекул пропанола-2 в водных растворах

| Мольн. доля<br>пропанола-2,<br>% | $\alpha_{\text{общ}} \cdot 10^{24},$<br>см <sup>3</sup> | $\alpha_{\text{эл}} \cdot 10^{24},$<br>см <sup>3</sup> | $\alpha_{\text{ор}} \cdot 10^{24},$<br>см <sup>3</sup> | $r_e \cdot 10^8,$<br>см | $r_{nD} \cdot 10^8,$<br>см |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 100,00                           | 10,46                                                   | 6,60                                                   | 3,86                                                   | 2,19                    | 2,63                       |
| 86,75                            | 11,02                                                   | 6,74                                                   | 4,28                                                   | 2,23                    | 2,81                       |
| 77,97                            | 11,45                                                   | 6,77                                                   | 4,78                                                   | 2,26                    | 2,87                       |
| 69,33                            | 11,93                                                   | 6,85                                                   | 5,08                                                   | 2,29                    | 3,03                       |
| 60,44                            | 12,55                                                   | 6,91                                                   | 5,64                                                   | 2,33                    | 3,18                       |
| 50,40                            | 13,50                                                   | 6,91                                                   | 6,59                                                   | 2,39                    | 3,30                       |
| 45,91                            | 14,03                                                   | 6,97                                                   | 7,06                                                   | 2,42                    | 3,27                       |
| 39,36                            | 15,03                                                   | 6,91                                                   | 8,12                                                   | 2,47                    | 3,30                       |
| 29,56                            | 17,38                                                   | 6,66                                                   | 11,72                                                  | 3,60                    | 3,21                       |
| 20,47                            | 20,66                                                   | 6,09                                                   | 14,57                                                  | 2,75                    | 2,63                       |
| 10,20                            | 32,64                                                   | 4,85                                                   | 27,79                                                  | 3,20                    | 2,03                       |

общую поляризуемость молекул последнего, что согласуется с представлением о поляризующем действии молекул растворителя. Известно, что чем меньше общая поляризуемость молекул, тем больше их поляризующее действие. Поляризуемость молекул воды примерно в 8 раз меньше поляризуемости молекул пропанола-2. Особенно существенное увеличение поляризуемости молекул пропанола-2 наблюдается при больших содержаниях воды в



Функции Беттхера для молекул пропанола-2 в водных растворах, рассчитанные по диэлектрическим данным (1—100,00; 2—86,75; 3—77,97; 4—69,33; 5—60,44; 6—50,40; 7—45—91; 8—39,36; 9—29,56; 10—20,47; 11—10,19 мольн. долей пропанола-2 %)

смеси (~90 мольн. долей, % и более), т. е. в так называемой области малых добавок неэлектролита к воде, что связано с разрушающим или стабилизирующим действием добавок на структуру воды как растворителя [3].

Концентрационная зависимость электронной поляризуемости имеет экстремум в области 45÷50 мольн. долей пропанола-2, %, что, вероятно, обусловлено взаимодействием компонентов. В этой

системе действительно по данным физико-химического анализа установлено существование соединения 1:1 [4].

Концентрационная зависимость ориентационной поляризуемости аналогична концентрационной зависимости общей поляризуемости. Следовательно, концентрационный ход общей поляризуемости молекул пропанола-2 обусловлен ориентационной составляющей.

**Список литературы:** 1. *Хименко М. Т., Литинская В. В.* Избыточные диэлектрические проницаемости и объемы некоторых смешанных растворителей при разных температурах.—*Вестн. Харьк. ун-та*, 1980, № 202. Вопросы физ. химии, вып. 11.—С. 3—7. 2. *Böttcher C. J. F.* Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam—London—New Iork, 1952. 3. *Самойлов О. Я., Рабинович И. Б., Дудникова К. Т.* О влиянии малых добавок второго компонента на структуру жидкости // *Журн. структ. химии*.—1965.—Т. 6. С. 768—770. 4. *Bruun S. G. Hvidt Aace Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*—1977.—81, № 10. Р. 930—933.

Поступила в редколлегию 10.09.85

УДК 541.8+532.77

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук, В. В. ЛИТИНСКАЯ,  
Е. А. СОЛОДОВНИК

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

Данная работа является продолжением изучения избыточных свойств жидких бинарных систем, содержащих кетон в качестве одного из компонентов. Ранее были исследованы системы, содержащие ацетон [1, 2]. Метилэтилкетон ближайший его гомолог.

Измерены плотности, диэлектрические проницаемости и показатели преломления растворов метилэтилкетона (МЭт К) в этиленгликоле (ЭГ) в широком интервале концентраций в диапазоне температур от 293,15 до 333,15 °К (шаг 5°). Методики измерений приведены в [3]. Экспериментальные данные представлены в табл. 1—3.

Проанализированы концентрационные зависимости плотностей, диэлектрических проницаемостей и показателей преломления при различных температурах. Диэлектрические проницаемости практически линейны, плотности вогнуты, а показатели преломления выпуклы к оси состава, что указывает на неидеальность системы.

Для проведения более полного физико-химического анализа системы рассчитаны избыточные величины, характеризующие отклонения изучаемых свойств от аддитивности, по следующим формулам [4, 5]:



Таблица 1

Температура К

| Молярная доля мет. К. % | 293,15  | 298,15  | 303,15  | 308,15  | 313,15  | 318,15  | 323,15  | 328,15  | 333,15  |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,00                    | 1,11343 | 1,10989 | 1,10635 | 1,10282 | 1,09928 | 1,09575 | 1,09221 | 1,08867 | 1,08514 |
| 4,93                    | 1,09246 | 1,08883 | 1,08521 | 1,08158 | 1,07796 | 1,07433 | 1,07071 | 1,06709 | 1,06346 |
| 15,11                   | 1,05221 | 1,04834 | 1,04448 | 1,04062 | 1,03675 | 1,03289 | 1,02902 | 1,02516 | 1,02129 |
| 24,53                   | 1,01461 | 1,01065 | 1,00672 | 1,00275 | 0,99881 | 0,99485 | 0,99092 | 0,98695 | 0,98300 |
| 33,04                   | 0,98332 | 0,97916 | 0,97499 | 0,97083 | 0,96666 | 0,96249 | 0,95833 | 0,95416 | 0,95000 |
| 44,78                   | 0,94772 | 0,94333 | 0,93895 | 0,93457 | 0,93019 | 0,92581 | 0,92143 | 0,91705 | 0,91267 |
| 54,88                   | 0,91758 | 0,91304 | 0,90851 | 0,90397 | 0,89944 | 0,89490 | 0,89037 | 0,88583 | 0,88130 |
| 64,29                   | 0,88935 | 0,88518 | 0,88040 | 0,87563 | 0,87086 | 0,86608 | 0,86131 | 0,85654 | 0,85176 |
| 75,74                   | 0,86136 | 0,85639 | 0,85143 | 0,84646 | 0,84149 | 0,83652 | 0,83156 | 0,82659 | 0,82162 |
| 85,56                   | 0,83772 | 0,83260 | 0,82747 | 0,82235 | 0,81725 | 0,81210 | 0,80698 | 0,80186 | 0,79674 |
| 94,86                   | 0,81655 | 0,81130 | 0,80605 | 0,80079 | 0,79554 | 0,79029 | 0,78504 | 0,77979 | 0,77453 |
| 100,00                  | 0,80458 | 0,79968 | 0,79439 | 0,78909 | 0,78380 | 0,77850 | 0,77321 | 0,76791 | 0,76261 |

$$V^E = V_M - (V_1^0 N_1 + V_2^0 N_2);$$

$$\varepsilon^E = \varepsilon - (\varepsilon_1 \varphi_1 + \varepsilon_2 \varphi_2);$$

$$n^E = n - (n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2),$$

где  $V^E$ ,  $\varepsilon^E$ ,  $n^E$  — избыточные объем, диэлектрическая проницаемость и показатель преломления раствора;  $V_M$ ,  $\varepsilon$ ,  $n$  — молярный объем, диэлектрическая проницаемость и показатель преломления раствора;  $V_1^0$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $n_1$ ,  $V_2^0$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $n_2$  — молярные объемы, диэлектрические проницаемости и показатели преломления 1-го и 2-го компонентов;  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  — молярные и объемные доли 1-го и 2-го компонентов соответственно.

Способы выражения концентрации компонентов выбраны в соответствии с требованиями физико-химического анализа [4, 5].

На зависимости избыточный объем ( $V^E$ ) — состав имеется минимум, при содержании метилэтилкетона  $\approx 45$  молярн. долей, %. С ростом температуры глубина минимума увеличивается. Вероятно, сжатие в системе способствует разрушению сетки водородных связей этиленгликоля, вызванное тепловым движением молекул.

Избыточные показатели преломления также отрицательны и имеют минимум, положение которого с ростом температуры смещается в сторону уменьшения содержания метилэтилкетона в системе. Глубина минимума увеличивается при повышении температуры:



(при 293,15 K)  $0,006 \ll |n^E| \ll 0,011$  (при 333,15 K), т. е. превышает значение  $|n^E| \ll 0,005$  ед., при котором, как отмечалось Б. В. Иоффе [5], имеет место химическое взаимодействие между компонентами.

Концентрационная зависимость избыточной диэлектрической проницаемости со сложным характером: на кривой имеется несколько экстремумов, причем их количество меняется с изменением температуры.

Хотя отклонения от аддитивности изученных свойств указывают на наличие химического взаимодействия между компонентами, делать вывод об образовании стехиометрического соединения по избыточным величинам не представляется возможным, так как состав выражен в разных единицах. Чтобы использовать одну шкалу концентраций, сделана попытка перейти к так называемым рациональным параметрам. При выражении координаты состава в молярных долях рациональными являются молярные параметры, как, например, молярный объем. Расчет избыточных молярных диэлектрических проницаемостей ( $\epsilon_M^E$ ) и показателей преломления ( $n_M^E$ ) проведен в соответствии с [6] по формулам:

$$\epsilon_M^E = \frac{\epsilon}{V_M} - \left( \frac{\epsilon_1}{V_1^0} N_1 + \frac{\epsilon_2}{V_2^0} N_2 \right),$$

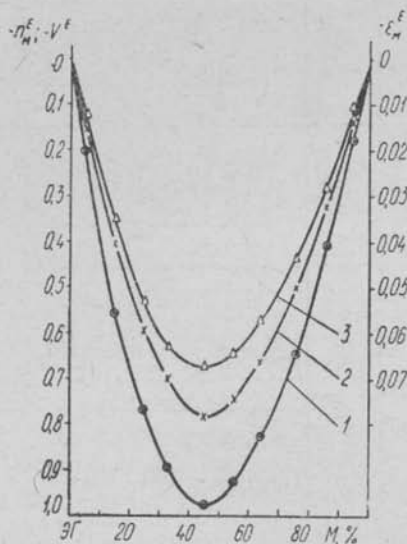
$$n_M^E = nV_M - (n_1V_1^0N_1 + n_2V_2^0N_2).$$

Таблица 2

| Объемная доля МЭХ К, % | Температура, К |         |         |         |         |         |         |         |         |  |
|------------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--|
|                        | 293,15         | 298,15  | 303,15  | 308,15  | 313,15  | 318,15  | 323,15  | 328,15  | 333,15  |  |
| 0,00                   | 1,43196        | 1,43053 | 1,42910 | 1,42767 | 1,42625 | 1,42482 | 1,42339 | 1,42196 | 1,42054 |  |
| 7,81                   | 1,42941        | 1,42800 | 1,42659 | 1,42518 | 1,42377 | 1,42235 | 1,42094 | 1,41953 | 1,41812 |  |
| 22,56                  | 1,42502        | 1,42340 | 1,42178 | 1,42016 | 1,41854 | 1,41692 | 1,41531 | 1,41368 | 1,41206 |  |
| 34,93                  | 1,42023        | 1,41846 | 1,41673 | 1,41499 | 1,41326 | 1,41152 | 1,40979 | 1,40805 | 1,40631 |  |
| 44,94                  | 1,41603        | 1,41412 | 1,41225 | 1,41037 | 1,40851 | 1,40662 | 1,40475 | 1,40287 | 1,40102 |  |
| 57,57                  | 1,40899        | 1,40703 | 1,40507 | 1,40311 | 1,40115 | 1,39919 | 1,39723 | 1,39527 | 1,39332 |  |
| 67,88                  | 1,40303        | 1,40109 | 1,39916 | 1,39722 | 1,39529 | 1,39335 | 1,39142 | 1,38948 | 1,38755 |  |
| 75,17                  | 1,39655        | 1,39447 | 1,39239 | 1,39032 | 1,38824 | 1,38616 | 1,38408 | 1,38200 | 1,37992 |  |
| 84,72                  | 1,39075        | 1,38857 | 1,38638 | 1,38420 | 1,38202 | 1,37984 | 1,37766 | 1,37548 | 1,37329 |  |
| 91,03                  | 1,38624        | 1,38392 | 1,38159 | 1,37927 | 1,37694 | 1,37462 | 1,37230 | 1,36997 | 1,36765 |  |
| 96,97                  | 1,38141        | 1,37897 | 1,37653 | 1,37409 | 1,37165 | 1,36921 | 1,36677 | 1,36432 | 1,36188 |  |
| 100,00                 | 1,37886        | 1,37632 | 1,37378 | 1,37124 | 1,36870 | 1,36616 | 1,36361 | 1,36107 | 1,35853 |  |

Таблица 3

| Объемн. доля<br>Мэт К. % | Температура, К |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                          | 293,15         | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 | 323,15 | 328,15 | 333,15 |
| 0,00                     | 38,55          | 37,64  | 36,73  | 35,82  | 34,91  | 34,10  | 33,10  | 32,19  | 31,28  |
| 7,81                     | 37,21          | 36,32  | 35,42  | 34,53  | 33,63  | 32,74  | 31,85  | 30,95  | 30,06  |
| 22,66                    | 34,08          | 33,32  | 32,56  | 31,81  | 31,05  | 30,29  | 29,54  | 28,78  | 28,02  |
| 34,93                    | 31,58          | 30,91  | 30,24  | 29,57  | 28,90  | 28,23  | 27,56  | 26,89  | 26,22  |
| 44,94                    | 29,47          | 28,86  | 28,26  | 27,65  | 27,04  | 26,44  | 25,83  | 25,22  | 24,61  |
| 57,57                    | 27,06          | 26,49  | 25,92  | 25,34  | 24,77  | 24,20  | 23,63  | 23,06  | 22,49  |
| 67,08                    | 25,02          | 24,52  | 24,02  | 23,51  | 23,01  | 22,51  | 22,01  | 21,50  | 21,00  |
| 75,17                    | 23,34          | 22,87  | 22,40  | 21,93  | 21,46  | 20,99  | 20,52  | 20,05  | 19,58  |
| 84,16                    | 21,55          | 21,11  | 20,67  | 20,23  | 19,78  | 19,34  | 18,90  | 18,46  | 18,02  |
| 91,03                    | 20,28          | 19,85  | 19,43  | 19,00  | 18,58  | 18,15  | 17,73  | 17,30  | 16,88  |
| 96,97                    | 19,17          | 18,76  | 18,36  | 17,96  | 17,55  | 17,14  | 16,74  | 16,33  | 15,93  |
| 100,00                   | 18,55          | 18,17  | 17,80  | 17,43  | 17,05  | 16,68  | 16,34  | 15,93  | 15,56  |



Зависимости  $V^E$  (1),  $n_M^E$  (2) и  $\epsilon_M^E$  (3) от состава системы ЭГ—Мэт К при  $T = 333,15$  К

На рисунке в качестве примера представлены зависимости избыточных рациональных молярных объемов ( $V^E$ ), диэлектрических проницаемостей ( $\epsilon_M^E$ ) и показателей преломления ( $n_M^E$ ) от состава системы этиленгликоль — метилэтилкетон при 333,15 К. При других температурах вид зависимостей и положение минимума не изменяется.

Результаты, представленные на рисунке, показывают, что применение рациональных параметров позволяет предположить образование в системе этиленгликоль — метилэтилкетон термически устойчивого молекулярного комплекса состава 1:1.

Список литературы: 1. Хименко М. Т., Литинская В. В., Ткаченко Е. П. Физико-химические исследования систем ацетон-этиленгликоль и пропанол-2-этиленгликоль при разных температурах.—Черкассы, 1982.—10 с.—Деп. в ОНИИТЭХИМ 21.06.82, № 724 ХП—Д82. 2. Хименко М. Т., Литинская В. В. Физико-химический анализ систем этиленгликоль-метанол и ацетон-пропанол-2 при разных температурах.—К., 1984.—12 с.—Деп. в УкрНИИТИ 27.01.84, № 120 Ук-Д84. 3. Хименко М. Т., Литинская В. В. Избыточные диэлектрические проницаемости и объемы некоторых смешанных растворителей при разных температурах // Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202. Вопр. физ. химии.—Вып. 11.—С. 3—7. 4. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы.—К.: Техніка, 1969.—220 с. 5. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы хи-

Поступила в редколлегию 10.09.85.

УДК 541.8:541.13

А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук, Г. Д. ЮХНО,  
Т. С. ПИЛЯЕВА

### ВЯЗКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СИСТЕМЫ ВОДА — ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-400

В настоящей работе проведено вискозиметрическое исследование двойной системы вода — полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400) в интервале температур 288,15—318,15 К. Изучение этой системы обусловлено широким использованием ее в криомедицине, криобиологии, фармацевтической промышленности, в то же время данные о физико-химических свойствах системы крайне ограничены [1, 2]. Существенное влияние на свойства смешанного растворителя оказывает природа растворителя и степень взаимодействия между его компонентами.

Молекулы полиэтиленгликоля-400 содержат две гидроксильные группы, способные вступать в межмолекулярное взаимодействие, и эфирные группы, содержащие атом кислорода с неподеленной парой электронов, способной к образованию водородной связи. Наличие гидроксильных и эфирных групп в молекулах гликоля делает возможным образование пространственной сетки межмолекулярных водородных связей с водой [3].

Динамическую вязкость ( $\eta$ ) системы вода — полиэтиленгликоль-400 определяли с помощью вискозиметра Оствальда закрытого типа, точность термостатирования  $\pm 0,05$  К (табл. 1). Погрешность определения вязкости составляла  $\pm 0,2$  %. Зависимость вязкости от состава растворителя нелинейная при всех температурах. При небольших содержаниях полиэтиленгликоля в системе наблюдается резкий рост вязкости, а начиная с 0,3—0,4 молярных долей гликоля вязкость меняется незначительно.

О наличии межмолекулярного взаимодействия между молекулами системы можно судить по величинам отклонения вязкости от аддитивных значений [4]. Большие значения отклонений вязкости от аддитивности свидетельствуют о сильном взаимодействии между молекулами воды и полиэтиленгликоля (рисунк). Максимум взаимодействия приходится на состав 0,3 молярные доли полигликоля.

Экспериментальные данные вискозиметрии позволили рассчитать термодинамические характеристики активации вязкого течения системы вода — полиэтиленгликоль-400 (табл. 2).

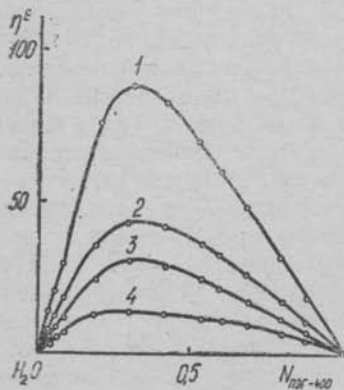
Таблица 1

| N<br>ПЭГ-400 | $\eta$ , мПа·с |             |             |             |
|--------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
|              | 288,15<br>К    | 298,15<br>К | 308,15<br>К | 318,15<br>К |
| 0,010        | 2,602          | 1,913       | 1,446       | 1,113       |
| 0,018        | 4,824          | 3,429       | 2,785       | 1,841       |
| 0,040        | 15,23          | 9,532       | 6,544       | 4,368       |
| 0,059        | 25,29          | 15,34       | 11,95       | 7,558       |
| 0,091        | 44,69          | 29,28       | 15,61       | 10,04       |
| 0,195        | 107,4          | 53,23       | 29,97       | 18,59       |
| 0,307        | 150,5          | 70,10       | 37,69       | 23,42       |
| 0,425        | 150,7          | 78,88       | 45,77       | 26,29       |
| 0,601        | 150,0          | 83,23       | 46,77       | 30,64       |
| 0,681        | 149,7          | 83,45       | 46,87       | 30,72       |
| 0,805        | 151,7          | 83,35       | 48,36       | 32,29       |
| 0,895        | 151,2          | 84,14       | 48,16       | 31,67       |
| 1,000        | 147,3          | 83,57       | 48,17       | 31,91       |

Таблица 2

| N<br>ПЭГ-400 | $\Delta G_{\eta}^{\#}$<br>кДж/моль | $\Delta H_{\eta}^{\#}$<br>кДж/моль | $\Delta S_{\eta}^{\#}$<br>кДж/моль·<br>°К |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0,010        | 14,7                               | 21,2                               | 21,7                                      |
| 0,018        | 15,2                               | 23,3                               | 26,6                                      |
| 0,040        | 16,5                               | 30,5                               | 47,1                                      |
| 0,059        | 17,2                               | 34,7                               | 58,6                                      |
| 0,091        | 18,4                               | 38,6                               | 67,7                                      |
| 0,195        | 19,4                               | 43,8                               | 81,7                                      |
| 0,307        | 19,9                               | 43,7                               | 79,8                                      |
| 0,425        | 20,1                               | 43,1                               | 77,0                                      |
| 0,541        | 20,2                               | 40,8                               | 69,2                                      |
| 0,681        | 20,1                               | 39,8                               | 66,1                                      |
| 0,805        | 20,1                               | 38,9                               | 62,9                                      |
| 0,895        | 20,1                               | 39,4                               | 64,5                                      |
| 1,000        | 20,1                               | 38,6                               | 61,9                                      |

Увеличение  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  в системе связано с увеличением размеров молекул и уменьшением «ажурности» структуры при переходе от воды к гликолю. Значение  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  в полиэтиленгликоле выше, чем в воде, что связано с более высокой упорядоченностью структуры воды. При содержании в системе 0,2—0,3 молярные доли гликоля все пустоты в структуре полиэтиленгликоля заняты молекулами воды, что дает небольшой максимум  $\Delta S_{\eta}^{\#}$ .



Концентрационная зависимость отклонения вязкости от аддитивных значений при T, К системы вода — полиэтиленгликоль-400

Линейная зависимость  $\lg \eta - 1/T$  позволила рассчитать по уравнению Аррениуса энергию активации вязкого течения ( $E_A$ ) и по уравнению Панченкова [5] — среднюю энергию межмолекулярного взаимодействия ( $\bar{E}_n$ ). Значения величин  $\Delta H_{\eta}^{\#}$ ,  $E_A$ ,  $\bar{E}_n$  близки и имеют одинаковый ход с максимумом при 0,2 молярные доли гликоля в системе.

Из данных по средней энергии межмолекулярного взаимодействия по уравнению Панченкова оценены величины энергии связи между молекулами компонентов системы которые равны:  $E_{H_2O-H_2O} = -16,4$  кДж/моль,  $E_{ПЭГ-400-ПЭГ-400} = -34,3$  кДж/моль,  $E_{H_2O-ПЭГ-400} = -43,7$  кДж/моль (при 0,2 м. д. гликоля). Это довольно грубые оценки действительной энергии межмолекулярного взаимодействия, однако можно сделать вы-

вод, что ассоциаты вода — полиэтиленгликоль более прочные и энергетически более выгодны, чем самоассоциаты вода — вода и полиэтиленгликоль — полиэтиленгликоль.

Список литературы: 1. Зинченко А. В., Манк В. В., Моисеев В. А. Неравно-весные фазовые переходы в водных растворах этиленгликоля и полиглико-лей // Химия и технология воды.—1980, № 2. С. 517—519. 2. Зинченко В. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в водных растворах по-лигликолей, некоторых белков и аминокислот методом ЯМР: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.—Х. 1978.—22 с. 3. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные оксидов этилена и пропи-лена.—М.: Химия, 1976.—376 с. 4. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие систе-мы.—К.: Техника, 1969.—220 с. 5. Панченков Г. М. Теория вязкости жид-костей.—М.: Гостоптехиздат, 1947.—156 с.

Поступила в редколлегию 14.11.85.

УДК 621.762:536.7

В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук, В. Н. КОЛЕСНИКОВ,  
канд. хим. наук, С. В. ЛАЧИН, Г. М. КАЛЬЧЕНКО

#### КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ АКТИВНЫХ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (ТР) И СМЕСЕЙ СИСТЕМЫ КОБАЛЬТ — НИКЕЛЬ

Тонкие «активные» порошки металлов — продукты топохими-ческих реакций восстановительного термолитиза солей и оксидов — проявляют некоторые особенности в процессе спекания. Изуче-ние концентрационной зависимости характеристик спекания би-нарных ТР и смесей таких порошков может быть полезным для понимания причин особенностей «активных» порошков. В этом сообщении излагаются сравнительные данные дилатометриче-ского изучения спекания смесей и ТР системы Co—Ni. Выбор системы определился тем, что раньше для ТР Co—Ni были получены зависимости реакционной способности (в реакции с HCl) [1] и стационарных потенциалов (на основе которых оце-нены энтальпии смешения) [2] от состава. Порошки ТР, кобаль-та и никеля готовили термолитизом ТР оксидов при 773 К спо-собом, описанным в [3]. При этом получались порошки ГЦК-модификации. Лишь в порошке Co и ближайшего к нему ТР содержится ~10 % гексагональной модификации. Величина площади удельной поверхности (по адсорбции метанола) для ТР ~2,0, кобальта ~1,5, никеля ~1,1 м<sup>2</sup>/г.

Цилиндрические прессовки ( $d = 5$ ,  $l \sim 2—3$  мм) с относитель-ной плотностью 0,65—0,69 спекали в вакууме порядка  $10^{-1}$  Па. На дилатометрическую трубку с образцом надвигалась трубчатая печь, нагретая до 673 К. При этой температуре образец выдер-

живали 30 мин с целью уравнивания условий предварительного отжига образцов. Усадка в этом периоде была незначительной, так как порошки получались при 773 К. Затем температура в течение 15—17 мин повышалась до 1273 К, при которой образец выдерживали до 90-й минуты от начала опыта. По результатам опытов рассчитывали относительную линейную усадку и относительный объем пор:  $\Delta l/l_{\Pi}$  и  $v_t = \frac{v_c}{v_{\Pi}}$ . Здесь  $l_{\Pi}$  — высота образца;

$v_{\Pi}$  — объем пор до спекания,  $v_c$  — объем пор в спеченной прессовке в момент времени  $t$ . Значение  $v_t$  вычислялось по формуле Ивенсена [4]:  $v_t = \frac{v_c}{v_{\Pi}} = \frac{d_k \cdot V_t/V_{\Pi} - d_{\Pi}}{d_k - d_{\Pi}}$ , где  $V_t/V_{\Pi}$  — относительный объем цилиндрического образца ко времени  $t$ ,  $d_k$  и  $d_{\Pi}$  — плотность компактного металла и прессовки до спекания.

Начиная с 30-й минуты спекания для каждого минутного интервала вычисляли относительную удельную скорость сокращения объема пор (СОП):  $\dot{v}_t = \frac{v_t - v_{t_1}}{v_{t_1}} \text{ ч}^{-1}$  и ее максимальное значение

$\dot{v}_m$ . В качестве кинетической характеристики спекания использована также средняя относительная скорость СОП за 60 мин:  $\bar{v}_{60} = \frac{1 - v_{60}}{v_{60}} \text{ ч}^{-1}$ .

Кинетические характеристики спекания, микротвердость спеченных образцов и значения параметра кристаллической решетки ТР представлены в таблице. Из них следует:

1. Концентрационные зависимости всех характеристик спекания смесей порошков кобальта и никеля и порошков их ТР сходны в том, что они выражаются кривыми с положительным или отрицательным отклонением от линейности. Для смесей эти кривые непрерывны, а для ТР при составе 1:1 наблюдаются экстремальные значения свойств.

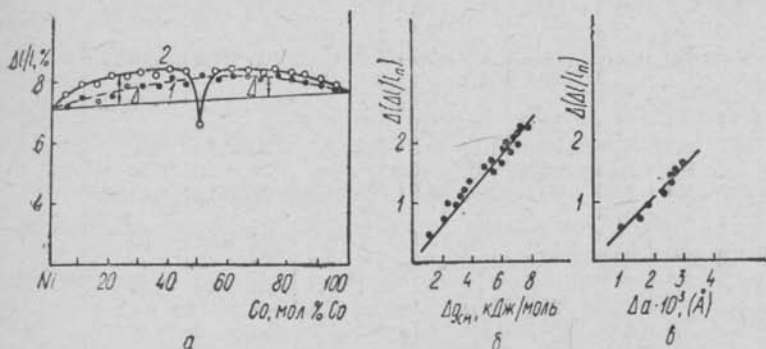
2. Зависимость параметра кристаллической решетки «а» спеченных ТР и смесей от состава выражается одной и той же кривой с небольшим отрицательным отклонением от правила Вегарда, что является результатом образования ТР в смесях за время спекания, которое обусловлено убылью свободной энергии смешения. Проявление химического взаимодействия при образовании ТР выражается также и в том, что энтальпия смешения кобальта и никеля — величина отрицательная при любом составе [2].

Рассмотрим зависимость относительной линейной усадки смесей кобальта и никеля от их состава (рисунок, поз. а). Если бы скорость спекания здесь определялась только концентрацией несовершенств, то указанная зависимость была бы близкой к линейной. То обстоятельство, что определяющим отклонением от линейности фактором являются межатомные силы, иллюстрируется линейной зависимостью между отклонением от линей-



ности концентрационных зависимостей  $\Delta \frac{\Delta l}{l_n}$  и «а» (рисунок, поз. в).

3. На скорость уплотнения и на величину усадки прессовок из ТР возникновение химической связи влиять не может потому, что эта связь установилась до спекания. Скорость уплотнения порошков ТР является, по всей вероятности, функцией концентрации несовершенств кристаллического строения, которая тем выше, чем сильнее химическое взаимодействие между компонентами тормозило подвижность атомов в процессе топохимической



Зависимость относительной линейной усадки прессовок от состава:

1 — из смесей; 2 — из твердых растворов (а).

Корреляция между величиной отклонения относительной линейной усадки от аддитивности и величиной свободной энтальпии смешения твердых растворов системы кобальт-никель (исходные порошки — твердые растворы) (б).

Корреляция между величиной отклонения линейной усадки от аддитивности и отклонением параметра кристаллической решетки ТР системы от закона Вегарда (исходные порошки — механические смеси) (в).

реакции формирования металлической фазы при разрушении оксидного ТР при его термолитизе. И хотя концентрация несовершенств в таком ТР должна быть значительно выше, чем в ТР, образующемся в процессе спекания смесей порошков компонентов, однако пропорциональность ее величине энтальпии смешения ТР должна проявляться. Рисунок (поз. б) подтверждает наличие корреляции между отклонением от линейности концентрационной зависимости между  $\Delta \frac{\Delta l}{l_n}$  и  $\Delta G_{см}$ .

Дополнительным источником несовершенств в данной системе может быть диморфизм Со, который присутствует в обеих модификациях и претерпевает перестройку в процессе спекания. Кроме того, меньшее значение коэффициента самодиффузии кобальта чем никеля также может быть причиной сохранения более высокой концентрации несовершенств в ТР, богатых кобальтом, и обусловить более высокие скорости СДП кобальтовой половины системы (см. таблицу).



| Мольн.<br>% Со | $\frac{\Delta I_{820}}{I_n} \cdot 10^2$ |     | $v_{820} = \frac{v_c}{v_n} \cdot 10^2$ |      | $\dot{v}_{\max}, \text{ч}^{-1}$ |      | $\dot{v} = \frac{1-v_{820}}{v_{820}} \cdot \text{ч}^{-1}$ |     | Микро-<br>твердость<br>мН<br>мм <sup>2</sup> | $\alpha \cdot 10^3$ ,<br>нМ | $-\Delta G$ см<br>кДж/моль |     |
|----------------|-----------------------------------------|-----|----------------------------------------|------|---------------------------------|------|-----------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----|
|                | С                                       | ТР  | С                                      | ТР   | С                               | ТР   | С                                                         | ТР  |                                              |                             |                            |     |
| 0              | 6,3                                     | 6,3 | 46,4                                   | 46,4 | 5,0                             | 5,0  | 1,2                                                       | 1,2 | 12,6                                         | 12,6                        | 3,5244                     | 2,7 |
| 5              | 6,3                                     | 7,3 | 46,1                                   | 33,5 | 3,8                             | 7,5  | 1,2                                                       | 2,0 | —                                            | —                           | —                          | 3,2 |
| 10             | 7,1                                     | 8,0 | 43,2                                   | 32,1 | 4,9                             | 7,1  | 1,3                                                       | 2,1 | 12,4                                         | 18,0                        | 3,5255                     | 5,3 |
| 15             | 7,0                                     | 8,1 | 41,0                                   | 33,4 | 4,2                             | 6,0  | 1,4                                                       | 2,0 | —                                            | —                           | —                          | 6,0 |
| 20             | 7,2                                     | 8,5 | 39,8                                   | 30,9 | 5,6                             | 6,8  | 1,5                                                       | 2,2 | 13,8                                         | 18,0                        | 3,5266                     | 6,5 |
| 25             | 7,9                                     | 8,5 | 42,7                                   | 23,0 | 5,3                             | 10,2 | 1,3                                                       | 3,3 | —                                            | —                           | —                          | 6,9 |
| 30             | 7,9                                     | 7,5 | 42,3                                   | 28,4 | 7,1                             | 7,4  | 1,4                                                       | 2,5 | 12,8                                         | 18,5                        | 3,5270                     | 7,2 |
| 35             | 7,9                                     | 8,5 | 39,3                                   | 26,5 | 6,5                             | 12,5 | 1,5                                                       | 2,8 | —                                            | —                           | —                          | 7,3 |
| 40             | 8,5                                     | 9,1 | 38,7                                   | 24,5 | 9,2                             | 12,7 | 1,6                                                       | 3,1 | 16,7                                         | 16,6                        | 3,5295                     | 7,2 |
| 45             | 8,1                                     | 9,1 | 35,3                                   | 26,6 | 8,8                             | 8,4  | 1,8                                                       | 2,8 | —                                            | —                           | —                          | 6,8 |
| 50             | 8,8                                     | 5,5 | 35,5                                   | 48,7 | 9,1                             | 3,3  | 1,8                                                       | 1,0 | 17,5                                         | 11,2                        | 3,5316                     | 6,3 |
| 55             | 8,4                                     | 9,1 | 38,0                                   | 22,9 | 6,7                             | 9,5  | 1,6                                                       | 3,4 | —                                            | —                           | —                          | 6,2 |
| 60             | 8,7                                     | 8,9 | 35,8                                   | 25,4 | 10,0                            | 10,3 | 1,8                                                       | 2,9 | 17,5                                         | 14,4                        | 3,5327                     | 5,4 |
| 65             | 8,7                                     | 8,0 | 39,3                                   | 28,5 | 10,1                            | 10,0 | 1,5                                                       | 2,5 | —                                            | —                           | —                          | 4,8 |
| 70             | 8,4                                     | 8,4 | 32,6                                   | 20,6 | 10,3                            | 15,5 | 2,1                                                       | 3,8 | 19,0                                         | 30,0                        | 3,5366                     | 3,9 |
| 75             | 8,1                                     | 9,0 | 31,3                                   | 18,0 | 10,1                            | 15,6 | 2,2                                                       | 4,5 | —                                            | —                           | —                          | 3,5 |
| 80             | 8,7                                     | 8,7 | 31,8                                   | 18,2 | 10,6                            | 15,3 | 2,1                                                       | 4,5 | 18,6                                         | 32,0                        | 3,5375                     | 2,3 |
| 85             | 8,2                                     | 8,6 | 32,7                                   | 17,3 | 10,0                            | 17,8 | 2,1                                                       | 4,8 | —                                            | —                           | —                          | 2,0 |
| 90             | 7,9                                     | 8,3 | 31,3                                   | 21,8 | 9,0                             | 17,7 | 2,2                                                       | 3,0 | 21,6                                         | 28,6                        | 3,5400                     | 1,1 |
| 95             | 8,3                                     | 8,0 | 31,5                                   | 21,9 | 12,1                            | 11,5 | 2,2                                                       | 3,4 | —                                            | —                           | —                          | —   |
| 100            | 7,6                                     | 7,6 | 37,6                                   | 37,6 | 11,1                            | 11,1 | 1,7                                                       | 1,7 | 21,0                                         | 21,0                        | 3,5442                     | 0   |

Примечание: каждый результат является средним из 3—4 опытов.

Известно, что отличительным свойством «активных» порошков является их способность к резкому уплотнению в процессе роста температуры прессовки до величины, выбранной для изотермического спекания. В наших опытах, например, продолжительность температурного скачка от 673 до 1273 К составляла 15—17 мин, а изотермического спекания — 43—45 мин. Однако доля СОП в температурном скачке для ТР разного состава достигает 78—97 % от общего сокращения объема пор, прошедшего за 60 мин. При этом замечено, что чем выше степень использования общего ресурса СОП ТР во время температурного скачка, тем меньше у такого ТР величина СОП, достигаемая за время изотермической стадии спекания. Следовательно, кривые концентрационной зависимости величины относительного объема пор и усадки в стадии роста температуры, с одной стороны, и в стадии изотермического спекания ТР — с другой, должны различаться между собой как предмет и его зеркальное отображение. Если же превалирующая доля уплотнения прессовки из «активного» порошка приходится на стадию температурного скачка, то этим будет определяться и вид суммарной

кривой концентрационной зависимости усадки или СОП за время неизотермического и изотермического спекания. Этим объясняется вид полученной нами кривой концентрационной зависимости характеристик уплотнения «активных» порошков ТР кобальта и никеля, а также смесей компонентов, показанной на рис. 1а. Она не соответствует утверждению, согласно которому скорость усадки порошковых смесей очень быстро снизится до уровня меньшего, чем у чистых компонентов, а при спекании ТР усадка должна быть также ниже, чем у чистых металлов [5]. Это несоответствие обусловлено именно «активностью» порошков, проявляющейся на стадии роста температуры.

4. Особенностью концентрационной зависимости СОП в ТР, в отличие от смесей порошков кобальта и никеля, является наличие особой точки при равномолярном отношении компонентов. Эта точка характеризуется минимальным значением усадки и скорости спекания и, соответственно, максимальной величиной остаточного объема пор. Ей может соответствовать упорядоченный ТР или соединение  $\text{CoNi}$ , существование которого в сплаве было установлено Грум-Гржимайло измерением гальваномagnetного эффекта [6]. Эта особая точка проявляется и на графике зависимости микротвердость — состав ТР пониженной микротвердостью из-за большей пористости: твердость ТР состава 1:1 на 40 % ниже твердости продукта спекания смеси порошков того же состава, уплотнение которого происходит с более высокой скоростью, что приводит к меньшей пористости. Температурная граница устойчивости соединения  $\text{CoNi}$  должна быть не ниже 773 К, т. е. температуры восстановительного термолитиза оксидного ТР.

Список литературы: 1. Корнієнко В. П., Кальченко Г. М. Швидкість ентальпії реакцій окислення порошків сплавів системи кобальт — нікель // Доп. АН УРСР, сер. Б., 1980, № 1. С. 44—45. 2. Кальченко Г. М., Кузнецова Н. А., Корнієнко В. П. Концентраційна залежність стаціонарних потенціалів сплавів нікель — кобальт // Вестн. Харьк. ун-та, 1977, № 161, вып. 8. С. 38—42. 3. Hund F. Darstellung pulverförmiger Nickel — Eisen — Legierungen // Z. f. Electrochemie. — 1952. — 56, N 7. S. 609—612. 4. Ивсен В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. — М.: Металлургия, 1971. — 269 с. 5. Бальшин М. Ю. Порошковая металлургия. — М.: Машгиз, 1948. — 148 с. 6. Грум-Гржимайло Н. В. Химические связи в металлических сплавах. — М.: Изд. АН СССР, 1960. — 107 с.

Поступила в редколлегию 09.09.85.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ  
НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ  
И ЦЕЗИЯ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ**

Измерена электропроводность разбавленных растворов  $\text{LiCl}$  и  $\text{CsCl}$  в этиленгликоле в интервале температур 278,15—458,15 К с шагом 20 К.

Этиленгликоль квалификации ч. д. а. очищали по методике [1]. Водный хлорид лития  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  квалификации ос. ч. прокаливали при температуре 600 К в специальной установке в токе хлорида водорода для предотвращения гидролиза. Прокаленную соль измельчали в агатовой ступке и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы;  $\text{CsCl}$  брали квалификации ос. ч., измельчали в агатовой ступке и сушили в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы.

Растворы готовили весовым методом, концентрации растворов составляли  $2 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Плотность растворов рассчитывали в предположении соблюдения условия аддитивности.

Растворы готовили в боксе с сухой атмосферой. При взвешивании делали поправку на взвешивании в воздухе.

Измерения электропроводности осуществляли в ячейках с гладкими платиновыми электродами. Ячейки калибровали при 298,15 К по водным растворам хлорида калия. Удельную электропроводность калибровочных растворов вычисляли по уравнению [2]. Постоянные ячеек были порядка  $7 + 10 \text{ м}^{-1}$  и принимались неизменными в исследуемом интервале температур.

Измерение сопротивления растворов осуществляли на мостовой установке на частотах 1; 1,5; 2; 2,5; 3 кГц. Измеренные значения сопротивлений экстраполировали на бесконечную частоту ( $f_\infty$ ) в координатах  $R - 1/f$  и полученные значения  $R_\infty$  использовали для расчета. Термостатирование растворов осуществляли в водяных, а при высоких температурах — в масляных термостатах. Точность термостатирования была не хуже  $\pm 0,05 \text{ К}$ .

Из измеренных значений сопротивлений были рассчитаны величины удельной ( $\kappa$ ) и молярной ( $\lambda$ ) электропроводностей. Для обеих солей с ростом температуры значения  $\kappa$  и  $\lambda$  резко возрастают.

Из концентрационной зависимости  $\lambda$  были рассчитаны значения предельной молярной электропроводности ( $\lambda_0$ ) для  $\text{LiCl}$  и  $\text{CsCl}$  в этиленгликоле. Полученные результаты были использованы для вычисления произведений Вальдена ( $\lambda_0 \eta_0$ ), а также квази-

термодинамических параметров активации вязкого течения этиленгликоля ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ) и активации электропроводности ( $\Delta G_{\lambda_0}^{\#}$ ) LiCl и CsCl в этиленгликоле [3] (таблица):

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = RT (\ln \eta + \ln V_M - \ln 6hN_A), \quad (1)$$

$$\Delta G_{\lambda_0}^{\#} = RT \left( \ln \frac{zeF}{6hN_A} + \frac{2}{3} \ln V_M - \ln \lambda_0 \right). \quad (2)$$

| Т, К   | LiCl                                   |                        |                                        | CsCl                                   |                        |                                      | $\Delta G_{\eta}^{\#}$ , кДж/моль |
|--------|----------------------------------------|------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
|        | $\lambda_0$ , см·см <sup>2</sup> /моль | $\lg \lambda_0 \eta_0$ | $\Delta G_{\lambda_0}^{\#}$ , кДж/моль | $\lambda_0$ , см·см <sup>2</sup> /моль | $\lg \lambda_0 \eta_0$ | $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ , кДж/моль |                                   |
| 278,15 | 3,05                                   | 2,121                  | 19,19                                  | 3,82                                   | 2,220                  | 17,59                                | 15,98                             |
| 298,15 | 7,37                                   | 2,110                  | 18,44                                  | 9,12                                   | 2,201                  | 16,69                                | 14,92                             |
| 318,15 | 15,0                                   | 2,095                  | 17,87                                  | 18,7                                   | 2,190                  | 15,95                                | 13,97                             |
| 338,15 | 27,6                                   | 2,089                  | 17,23                                  | 34,5                                   | 2,180                  | 15,26                                | 13,13                             |
| 358,15 | 43,3                                   | 2,084                  | 17,27                                  | 48,3                                   | 2,131                  | 14,86                                | 12,57                             |
| 378,15 | 56,7                                   | 2,032                  | 17,31                                  | 65,3                                   | 2,093                  | 14,87                                | 12,10                             |
| 398,15 | 69,5                                   | 1,973                  | 17,38                                  | 85,1                                   | 2,060                  | 15,01                                | 11,65                             |
| 418,15 | 86,9                                   | 1,960                  | 17,51                                  | 106,4                                  | 2,048                  | 15,02                                | 11,42                             |
| 438,15 | 106,9                                  | 1,932                  | 17,64                                  | 130,7                                  | 2,019                  | 15,02                                | 11,03                             |
| 458,15 | 128,2                                  | 1,886                  | 17,81                                  | 156,2                                  | 1,971                  | 15,06                                | 10,50                             |

Полученные данные свидетельствуют о сильном влиянии температуры на электропроводность и диссоциацию исследуемых солей в этиленгликоле. Значения  $\lambda_0$  с ростом температуры резко возрастают. Однако значения  $\lambda_0$  в исследуемом интервале температур увеличиваются все же медленнее, чем падает вязкость растворителя, что заметно проявляется на зависимостях логарифма произведения Вальдена — Писаржевского от обратной температуры (рис. 1). Как видно из рисунка, при температурах до 360 К значения  $\lg \lambda_0 \eta_0$  уменьшаются медленно, а с дальнейшим повышением температуры резко падают. Это свидетельствует о том, что кроме изменения вязкости растворителя на подвижность ионов влияют и другие факторы, приводящие к усилению торможения ионов при повышении температуры. О наличии таких факторов свидетельствует также характер зависимости квази-термодинамических параметров активации электропроводности LiCl и CsCl от температуры (рис. 2). При низких температурах значения  $\Delta G_{\lambda_0}^{\#}$  для обеих солей изменяются аналогично изменению  $\Delta G_{\eta}^{\#}$ , тогда как при температурах выше 360 К величина  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  продолжает с ростом температуры уменьшаться, а величины  $\Delta G_{\lambda_0}^{\#}$  — немного возрастают.

Очевидно, таким фактором, влияющим на подвижность ионов, может являться усиление сольватации ионов электролита с повышением температуры вследствие уменьшения степени ассоциации растворителя.

В сильно ассоциированном при низких температурах этиленгликоле с повышением температуры разрушается пространственная сетка ассоциативных связей, появляются тримеры, димеры, а с дальнейшим повышением температуры и мономерные молекулы растворителя [4, 5]. Это должно сказываться на усилении сольватационных процессов, что и приводит к изменениям электропроводности и силы электролитов с ростом температуры.

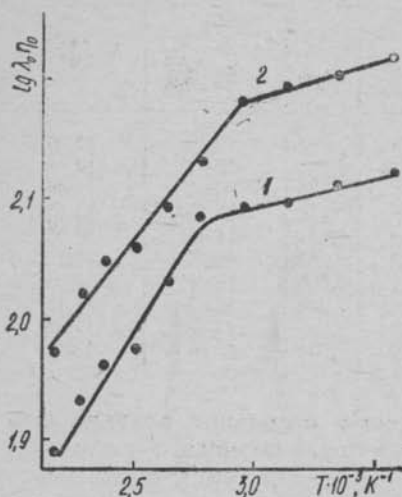


Рис. 1. Зависимость  $\lg \lambda_0 \eta_0$  от  $1/T$  для хлоридов лития (1) и цезия (2) в этиленгликоле

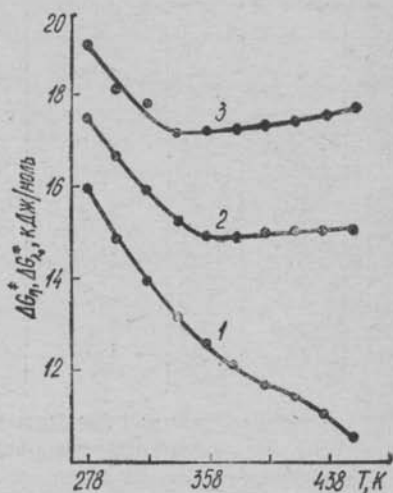


Рис. 2. Зависимость от температуры энергий активации вязкого течения этиленгликоля (1) и активации электропроводности для CsCl (2) и LiCl (3)

Список литературы: 1. *Органические растворители*. Физические свойства и методы их очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. — 518 с. 2. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // *J. Solut. Chem.* — 1980, 9, № 3. — Р. 203—219. 3. Житомирский А. Н., Эйчис В. Н. Влияние температуры и природы растворителя на подвижность ионов. Методы анализа экспериментальных данных // *Укр. хим. журн.* — 1975, 41, № 3. — С. 237—241. 4. Thomas L. H., Metyard R. Viscosity and Molecular association. Part IV. Association of dihydric Alcohols and Phenols // *J. Am. Chem. Soc.* — 1966, № 14. — Р. 92—96. 5. Kuhn L. P. The Hydrogen Bond. I. Sutra and intermolecular Hydrogen Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* — 1952, 74, N 10, P. 2492—2499.

Поступила в редколлегию 02.12.85.

# ПРЕЦИЗИОННЫЙ ШИРОКОДИАПАЗОННЫЙ РЕГУЛЯТОР ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как известно, все электрохимические свойства электролитных растворов (диэлектрическая проницаемость, электропроводность, э. д. с. и др.) значительно зависят от температуры. Например, для растворов LiCl в пропаноле температурные изменения удельной электропроводности достигают 1,5 % на один градус [1]. Для получения в таких системах надежных экспериментальных данных с погрешностью 0,1—0,2 % необходимо поддерживать температуру исследуемых растворов с точностью  $\pm 0,05 \div 0,01^\circ\text{C}$ .

Электронные схемы регулирования температуры широко используемых промышленных термостатов с большим объемом термостатирования (СЖМЛ—19/2,5—И 1; УТ-15 и др.) не отвечают этим требованиям в широком диапазоне температур.

В данной работе проводится описание разработанного нами электронного регулятора температуры, который обеспечивает точность термостатирования в пределах от  $\pm 0,05$  до  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  в широком диапазоне температур при использовании практически любого промышленного или изготовленного самостоятельно термостата.

Блок-схема предлагаемого нами варианта широкодиапазонного прецизионного регулятора температуры показана на рис. 1. В качестве датчика температуры используется терморезистор; его типом определяется рабочий температурный интервал термостата. В диагонали моста, образованного источником опорного напряжения (5), магазином сопротивлений (4) и терморезистором (2) возникает сигнал разбаланса, который усиливается МДМ-услителем (6). Применение МДМ усилителя позволяет устранить влияние параметров самой схемы на работу термостата. Сигнал с выхода усилителя подается на компаратор (7), который управляет фазоимпульсным тиристорным регулятором мощности (9). На второй вход компаратора через attenuator (8) с генератора пилообразного напряжения (10) подается напряжение, синхронное с сетью 50 Гц. Использование attenuатора позволяет изменять общий

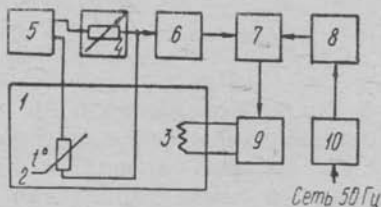


Рис. 1. Блок-схема прецизионного широкодиапазонного регулятора температуры



коэффициент усиления в замкнутом контуре, образованном терморегулятором, нагревателем (3), термостатом (9), и тем самым настраивать схему на оптимальный режим работы.

Полная принципиальная схема регулятора температуры показана на рис. 2 и 3. На рис. 2 изображены: источник опорного напряжения (операционный усилитель (ОУ) A1, стабилитрон V1) [2]; МДМ — усилитель (ОУ A2-A4) [3], магазин сопротивлений ( $R_M$ ); датчик температуры (терморезистор) ( $R_7$ ), Осо-

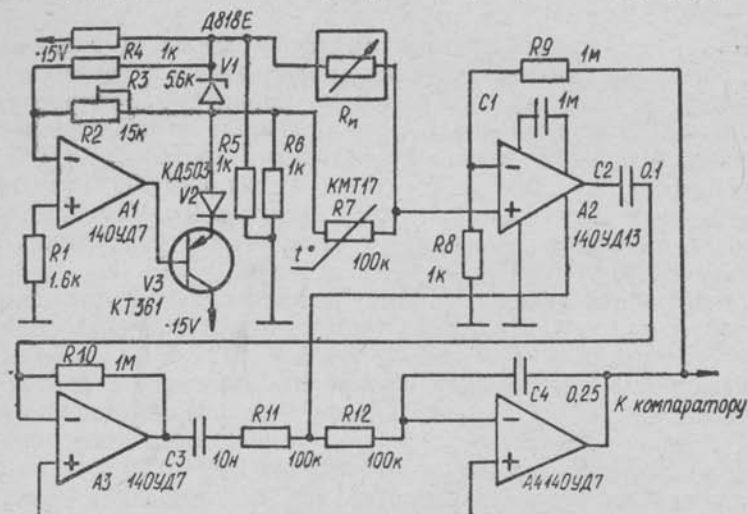


Рис. 2. Принципиальная схема прецизионного широкодиапазонного регулятора температуры (часть 1)

бенностью схемы является то, что на выходе МДМ-усилителя применен интегрирующий фильтр (ОУ A4, резистор R12, емкость C4), который позволяет реализовать пропорционально-интегральный закон управления регулятором мощности. На рис. 3 приведены: генератор пилообразного напряжения (ОУ A1, A2); ступенчатый аттенюатор (B1); компаратор (ОУ A3); фазоимпульсный тиристорный регулятор мощности (полупроводники V4—V11). Резисторы R9\*—R16\* аттенюатора (B1) подбираются из ряда 10к—100к. Индикаторные лампы Н1, Н2 включены в схему для визуального контроля работы регулятора мощности.

Описываемый регулятор температуры был применен при сборке термостатов на базе криостата N—180 (ГДР) (интервал температур —  $-75^{\circ}\text{C} \div +5^{\circ}\text{C}$ , термостатирующая жидкость — пропанол-1) и термостатов УТ-15, У-10 (ГДР) и СЖМЛ-19/2,5—И1 (интервал температур —  $+55^{\circ}\text{C} \div +175^{\circ}\text{C}$ , термостатирующая жидкость — силиконовое масло). Во всех случаях в интервале температур —  $55^{\circ}\text{C} \div +135^{\circ}\text{C}$  была достигнута точность термостатирования не хуже  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ , а в диапазоне —  $75^{\circ}\text{C} \div$

—55 °С и +135 ÷ +175 °С — ±0,05 °С. Во всем исследованном нами интервале от —75 °С до +175 °С изменение средней поддерживаемой температуры за 4 часа работы не превышало точности термостатирования.

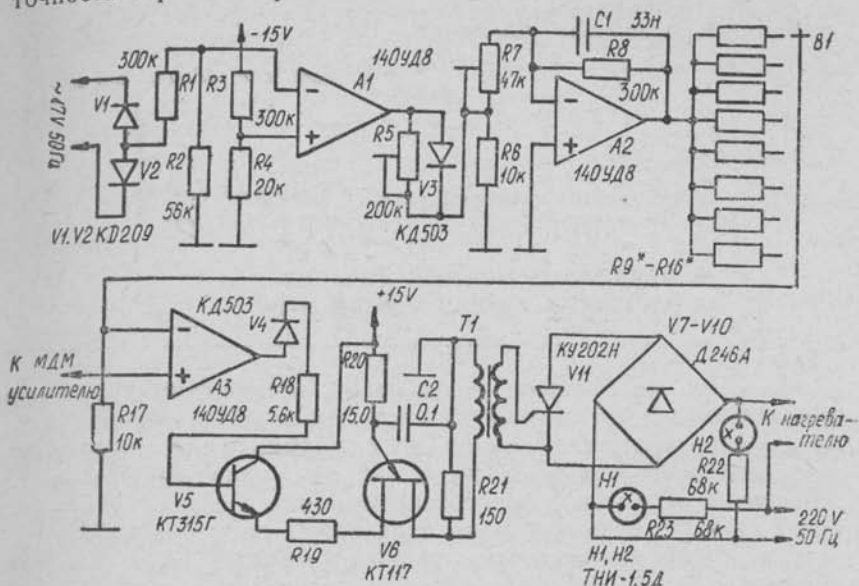


Рис. 3. Принципиальная схема прецизионного широкодиапазонного регулятора температуры (часть 2)

На рис. 4 приведена временная диаграмма работы термостата СЖМЛ — 19/2,5-И1, оборудованного описываемым регулятором и нагревателем тМ5.863.024-01 мощностью 400 Вт и рабочей поверхностью 300 см<sup>2</sup>. Диаграмма записана для темпе-

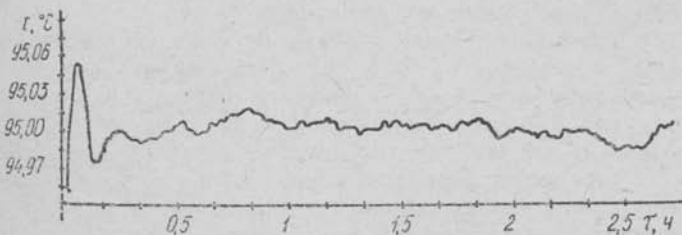


Рис. 4. Временная диаграмма работы термостата СЖМЛ-19/2,5-И1, оборудованного прецизионным широкодиапазонным регулятором температуры

ратуры 95 °С с помощью самопишущего прибора КСП-4И с терморезистором КМТ-4 в качестве датчика температуры. Как видно из рис. 4, точность термостатирования после выхода на режим составляет ±0,014 °С.

**Список литературы:** 1. Голик А. З., Алланазаров Г., Чолпан П. Ф. Исследование вязкости и электропроводности спиртовых растворов хлористого лития. — Изв. АН Туркменской ССР. Сер. физико-технических, химических и геологических наук. — 1969, № 4. — С. 112—114. 2. Алексеевко А. Г., Коломбет Е. А., Стародуб Г. И. Применение прецизионных аналоговых ИС. — М.: Сов. радио, 1980. — 224 с. 3. Гутников В. С. Интегральная электроника в измерительных устройствах. — Л.: Энергия, — 1980. — 248 с.

Поступила в редколлегию 20.09.85.

УДК 621.794.42 : 546.56

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, Э. Б. ХОБОТОВА,  
В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук, С. Д. ГОРОБЕЦ

### О МЕХАНИЗМЕ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению влияния различных факторов на ионизацию меди в водных растворах и превращение ее при этом в химическое соединение, механизм этого процесса не имеет еще удовлетворительного объяснения. Не ясен, в частности, механизм необратимого самопроизвольного перехода меди в растворы хлоридов меди (II), железа (III) и некоторых других металлов. В имеющихся публикациях [1—4] этот вопрос не изучен во всех аспектах с необходимой полнотой, между тем он имеет важное значение для теории электродных процессов, коррозии металлов и совершенствования технологии контурного травления меди.

Ниже приводятся результаты изучения влияния природы аниона, различных добавок, кислотности раствора и других факторов на декристаллизацию меди в водных растворах как при стационарном, так и при различных значениях потенциала электрода. Растворение меди изучали методом вращающегося дискового электрода. Изготовленные из меди марки М-99 диски с рабочей поверхностью 0,64 см<sup>2</sup> полировались, промывались и высушивались. Установка позволяла варьировать число оборотов электрода, измеряемое тахометром ЦАТ-3М, от нуля до 4200 об/мин. Стандартизация приемов подготовки поверхности электрода и условий проведения опытов, а также тщательность юстировки диска относительно оси вращения, позволяли получать хорошо воспроизводимые результаты.

Скорость реакции определялась гравиметрически по убыли массы образца, а также рассчитывалась на основании данных титриметрического определения содержания меди в растворе трилоном Б с индикатором мурексидом [5] или спектрофотометрически с 2,2'-бицинохиновой кислотой [6].

Снятие кривых потенциал — ток в различных режимах и потенциал — время в гальваностатических условиях производилось

при помощи потенциостата П-5827; для автоматической их регистрации использовался потенциометр КСП-4.

Из приведенных в таблице результатов исследования поведения медного электрода в растворах солей меди (II) видно, что самопроизвольная декристаллизация ее протекает с заметной скоростью лишь в растворе  $\text{CuCl}_2$ ; в растворе  $\text{CuBr}_2$  она примерно на порядок ниже; в растворах же остальных солей скорость практически равна нулю.

| Состав соли                          | рН раствора | Стационарный потенциал<br>$\psi_{\text{ст. н.в.э}}$ | Скорость растворения ( $V \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) при потенциалах, В |                |                |               |               |
|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
|                                      |             |                                                     | $\psi_{\text{стац}}$                                                                           | +0,75          | +1,25          | +1,75         | +1,95         |
| $\text{CuCl}_2$                      | 3,56        | 0,221                                               | $1,5 \pm 0,3$                                                                                  | $1,9 \pm 0,2$  | $2,5 \pm 0,2$  | $2,9 \pm 0,3$ | $3,6 \pm 0,3$ |
| $\text{CuBr}_2$                      | 3,61        | 0,307                                               | $0,16 \pm 0,1$                                                                                 | $1,2 \pm 0,2$  | $2,1 \pm 0,2$  | $2,5 \pm 0,3$ | $2,9 \pm 0,4$ |
| $\text{CuSO}_4$                      | 3,60        | 0,308                                               | $0,02 \pm 0,01$                                                                                | $0,65 \pm 0,1$ | $1,3 \pm 0,2$  | $2,2 \pm 0,3$ | $2,7 \pm 0,3$ |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$           | 3,56        | 0,325                                               | $0 \pm 0,15$                                                                                   | $0,8 \pm 0,1$  | $1,6 \pm 0,25$ | $2,8 \pm 0,3$ | $3,3 \pm 0,4$ |
| $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 3,69        | 0,295                                               | $0 \pm 0,15$                                                                                   | $1,2 \pm 0,2$  | $1,9 \pm 0,25$ | $2,5 \pm 0,3$ | $2,9 \pm 0,3$ |

Эти данные характеризуют роль природы анионов в процессе ионизации меди в растворе и, кажется, убедительно подтверждают сложившееся в электрохимии представление о специфических свойствах  $\text{Cl}^-$ -иона. Однако такое поведение медного электрода в растворе  $\text{CuCl}_2$  не может быть объяснено с учетом лишь этих особенностей хлорид-иона. Аналогичные опыты, проведенные в растворах хлоридов других металлов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), показали неспособность  $\text{Cl}^-$ -иона стимулировать процесс самопроизвольной декристаллизации меди. Она в этих растворах, так же, как и в растворах  $\text{HCl}$ , обладает довольно высокой химической стойкостью [7].

Скорость ионизации меди в растворе хлорида меди (II) зависит от концентрации его в растворе (рис. 1). Заметное растворение меди наблюдается уже в 0,1 М  $\text{CuCl}_2$ , с увеличением его концентрации скорость растет, затем, проходя через максимум при 0,75 М  $\text{CuCl}_2$ , она снижается.

Так как вследствие гидролиза значение рН исследуемых растворов хлорида меди (II) не превышало 2,5, то можно было предположить, что сопряженной электродной реакцией в этом случае является восстановление  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ионов. Однако опыты показали, что ионизация меди в растворах  $\text{HCl}$ , не содержащих  $\text{CuCl}_2$ , практически не происходит не только при указанных значениях рН, но и в 6,0 М  $\text{HCl}$  (рис. 2, кривая 1).

Только при высоких концентрациях  $\text{HCl}$  (7,0 М) наблюдается заметное растворение меди (что может быть объяснено участием в катодной реакции не  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ионов, а молекул  $\text{HCl}$ ). При введении в раствор  $\text{HCl}$  хлорида меди (II) ионизация меди существенно ускоряется, причем тем сильнее, чем выше концентрация  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{HCl}$  (рис. 2, кривая 2). С достаточным основа-

нием можно считать, что это ускорение происходит по каталитическому механизму и катализатором этой реакции является  $\text{CuCl}_2$ . Как и следовало ожидать, кривая изменения скорости дескристаллизации меди во времени имеет максимум, характерный для автокаталитических процессов.

Наиболее вероятный механизм ионизации меди в кислом растворе хлорида и переход ее в раствор в присутствии катализатора  $\text{CuCl}_2$  может быть представлен схемой:

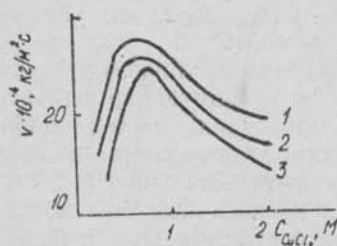
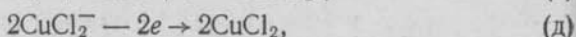
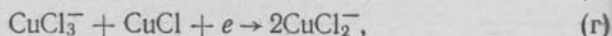


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди от концентрации  $\text{CuCl}_2$  при потенциалах, В:

1 — 1,95; 2 — 1,25; 3 — стационарный

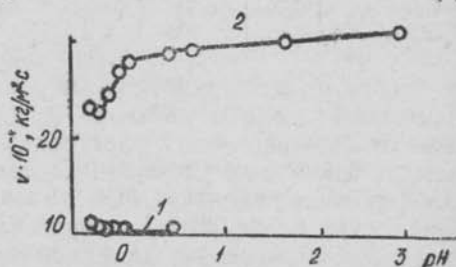


Рис. 2. Зависимость скорости растворения меди от pH:

1 —  $\text{HCl} + \text{NaCl}$ ; 2 —  $0.5\text{M } \text{CuCl}_2 + \text{HCl} + \text{NaCl}$

Решающая роль хлорида меди (II) как катализатора состоит в том, что при его участии происходит превращение малорастворимого  $\text{CuCl}$ , образующегося на поверхности меди в растворах, содержащих  $\text{Cl}^-$ -ионы (б), в нестойкий комплекс ( $\text{CuCl}_2^-$ ) и перенос его в объем раствора, где и происходит окисление до  $\text{CuCl}_2$ .

Таким образом, в соответствии с этой схемой автокаталитический двухстадийный процесс ионизации меди в растворе, содержащем  $\text{Cl}^-$ -ионы и акцептор электронов, пространственно разделен: потеря атомом меди первого электрона происходит на межфазной границе (в ДЭС) с образованием хлоридных комплексов меди (I), в то время как дальнейшее окисление их происходит в объеме раствора при непосредственном соударении частиц промежуточного комплекса ( $\text{CuCl}_2^-$ ) и акцептора электронов, причем этот процесс и регенерация катализатора совмещены в одном акте.

Наблюдаемое увеличение скорости самопроизвольной декристаллизации меди при введении хлорида железа (III) в раствор (рис. 3) может быть объяснено именно тем, что Fe (III) играет роль активного акцептора; принимая электрон от промежуточного комплекса  $\text{CuCl}_2^-$ , он стехиометрически превращается в Fe (II) (стадия е).

Были исследованы также добавки и других веществ, обладающих подобным механизмом ускоряющего действия изучаемого процесса, т. е. выступающих в роли акцепторов электронов. Каталитическая активность  $\text{CuCl}_2$  по отношению к процессу

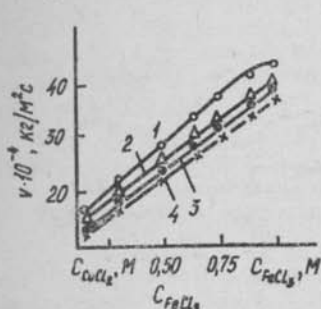


Рис. 3. Зависимость скорости растворения меди от состава смеси  $\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_3$  при потенциалах, В:  
1 — 1,95; 2 — 1,45; 3 — стационарный; 4 — (—0,35)

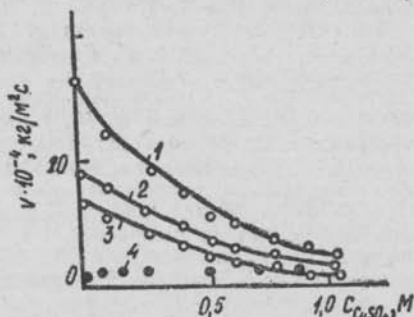


Рис. 4. Зависимость скорости растворения меди от концентрации  $\text{CuSO}_4$  в изомолярных растворах  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$  при потенциалах, В:  
1 — 1,95; 2 — 1,25; 3 — стационарный; 4 — саморастворение меди в 0,25 M  $\text{CuCl}_2 + nM \text{CuSO}_4$

может быть подавлена в результате добавления некоторых веществ. Такое явление наблюдается при введении в раствор  $\text{CuCl}_2$  возрастающих количеств  $\text{CuSO}_4$  (рис. 4). Аналогичное действие оказывают и другие соли меди (II).

Подавляют каталитическое действие хлорида меди (II) различные комплексанты, связывающие в прочные комплексы обе степени окисления меди (тиомочевина), или акцептор (маннит). Например, в случае железа (III): фторид-ион, маннит и др. Наблюдается корреляция между эффективностью подавления каталитического действия и устойчивостью образующихся комплексов.

Хронопотенциографическим методом показано, что пленка хлорида меди (I), образующаяся на поверхности медного электрода в хлоридных растворах, претерпевает периодические изменения — последовательные ее образование и растворение, в результате чего изменяются сопротивление и потенциал электрода. Колебания потенциала возникают по мере формирования поверхностного слоя  $\text{CuCl}$  определенной толщины в течение периода индукции обычно длительностью до трех минут. Осцил-



ляции имеют характерную пилообразную форму. Различия в значениях потенциала в максимуме и минимуме колебательного цикла свидетельствуют о разной толщине пленки в течение периода. Со временем автоколебания стационарного потенциала затухают: их амплитуда уменьшается, а частота — растет. Чем выше температура и меньше содержание хлорид-иона, тем быстрее происходит данный процесс. Однако большая концентрация хлорида-иона ( $Cl^- \gg 3,0 M$ ) также приводит к полному снятию пассивации медного электрода.

Список литературы: 1. Молодов А. И. Закономерности саморастворения стабильно ионизирующихся металлов // Электрохимия.—1981.—17, вып. 4. С. 534—541. 2. Королев Г. В., Кучеренко В. И., Флеров В. Н. О влиянии добавок некоторых хлоридов на кинетику химического травления меди в растворах  $CuCl_2$  // Изв. вузов. Химия и хим. технология.—1976. 19, вып. 1. С. 76—79. 3. Кучеренко В. И., Сигнал Л. Н., Флеров В. Н. О механизме травления меди в растворах хлорного железа // Электрохимия.—1970.—6, вып. 11. С. 1694—1698. 4. Алтухов В. К., Моргунова Т. А. Влияние хлорида на ионизацию и пассивацию меди // Защита металлов.—1981.—17, № 5. С. 557—560. 5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.—Т. 2.—М.: Химия, 1969.—1206 с. 6. Гершунс А. Л., Вerezубова А. А., Толстых Ж. А. Фотоколориметрическое определение меди с помощью 2,2'-бидинхониновой кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология.—1961, 4, вып. 1. С. 25—27. 7. Растворение меди в растворах хлоридов железа (III), меди (II), алюминия и натрия / Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, С. Д. Горобец.—Вестн. Харьк. ун-та.—1984. № 260. С. 25—27. 8. Грицан Д. Н., Хоботова Э. Б., Ларин В. И. Каталитический механизм влияния  $CuCl_2$  на ионизацию меди в растворах хлоридов // Докл. АН УССР.—1985, № 2. С. 38—41.

Поступила в редколлегию 20.06.85.

УДК 541.13+621.793.3

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,  
С. А. ШАПОВАЛОВ, канд. хим. наук, А. А. БОРОДКИНА

### БЕСТОКОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА НА МЕДЬ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В работе [1] отмечены особенности бестокового осаждения компактных тонких слоев свинца на медь из водных растворов соли свинца, содержащих добавки тиомочевины. Высказано представление о механизме восстановления свинецсодержащих ионов по типу обратного контактного обмена. В рассматриваемом механизме роль восстановителя играет медь вследствие образования поверхностными атомами меди с молекулами тиомочевины прочных координационных соединений, которые способствуют смещению стационарного потенциала медного электрода в область более отрицательных значений, чем равновесный по-

тенциал свинцового электрода в растворе соли свинца с тиомочевинной.

Основываясь на сопоставлении устойчивости координационных соединений типа «медь — лиганд» и «свинец — лиганд», с целью проверки предложенного механизма в кислые (винная + борная кислоты) растворы, содержащие соль (ацетат) свинца, вместо тиомочевинны вводили другие лиганды (например, мочевины, трилон Б), которые не образуют с медью более прочных, чем со свинцом, соединений, или образуют с ионами этих металлов соединения примерно одинаковой прочности [2].

Результаты гравиметрических исследований по бестоковому осаждению свинца из растворов с этими лигандами представлены в таблице. Только в растворе с тиомочевинной осаждается светло-серый осадок свинца и наблюдается увеличение массы (привес) медного электрода. В растворах, содержащих другие лиганды, осадок не образуется; имеет место убыль массы медного образца (растворение с кислородной деполяризацией).

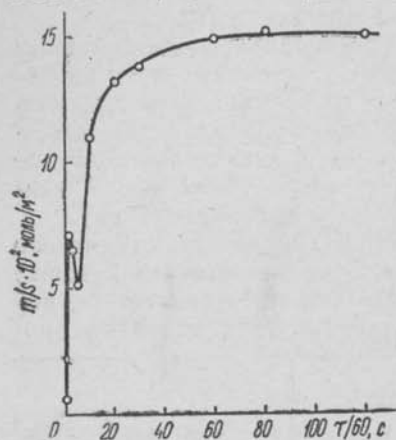
Сопоставление значений констант устойчивости комплексов меди с винной кислотой, трилоном Б со значениями таковых для аналогичных комплексов свинца позволяет заключить, что образование координационных соединений этих металлов при-

| Лиганд (L) и его содержание, кг/м <sup>3</sup> | Состав комплекса и его константа устойчивости (ионная сила, моль/л; температура, К) [2]                                                                             |                                                            | Привес медного электрода, кг/м <sup>2</sup> | Характеристика осадка свинца |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------|
|                                                | Cu — L                                                                                                                                                              | Pb — L                                                     |                                             |                              |
| —                                              | $\frac{\text{CuTart } 1,08 \cdot 10^3}{\text{Cu (HTart)}_2 2 \cdot 10^3}$                                                                                           | $\text{Pb (HTart)}_3^- 5 \cdot 10^4$                       | $\approx -5 \cdot 10^{-5}$                  | Осадка нет                   |
| Тиомочевина-65                                 | $\frac{\text{Cu}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_3^{2+} 6,7 \cdot 10^{12} (0,01-0,03; 291-298)}{\text{Cu}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_4^{2+} 2,4 \cdot 10^{15} (0,1; 298)}$ | $\text{Pb}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_3^{2+} 59 (0,1; 298)$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$                         | Компактный, светло-серый     |
| Мочевина-60                                    | —                                                                                                                                                                   | —                                                          | $-3,9 \cdot 10^{-1}$                        | Осадка нет                   |
| Трилон Б-20                                    | $\text{CuEdta}^{2-} 7,2 \cdot 10^{18} (0,1; 293)$                                                                                                                   | $\text{PbEdta}^{2-} 1,6 \cdot 10^{18} (0,1; 293)$          | $\approx -6 \cdot 10^{-1}$                  | То же                        |

Примечание. Исходный состав раствора, кроме указанного лиганда, включает:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — 35,5 кг/м<sup>3</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  — 150 кг/м<sup>3</sup>,  $\text{H}_2\text{BO}_3$  — 50 кг/м<sup>3</sup>. Температура раствора — 303 К, время осаждения — 1800 с.

мерно одинаковой прочности не приводит к реализации бестокового осаждения по типу обратного контактного обмена.

Хронопотенциографическое исследование на медном и свинцовом электродах (в отсутствие внешнего тока) в растворах соли свинца показало, что стационарные потенциалы медного электрода в растворах, содержащих перечисленные лиганды (винная кислота, винная кислота + трилон Б), систематически имеют более положительные значения, чем величины стационарного потенциала свинцового электрода в тех же растворах. Из

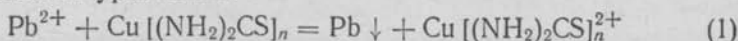


Зависимость удельного привеса свинца ( $\frac{m}{s}$ ) от времени осаждения ( $\tau$ ) на медном электроде. Исходный состав раствора:

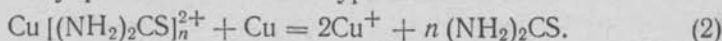
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  — 35,5 кг/м³,  
 $(NH_4)_2CS$  — 65 кг/м³,  $C_6H_8O_8$  — 150 кг/м³,  
 $H_3BO_3$  — 50 кг/м³; температура раствора — 303 К

ном растворении растущего свинцового слоя за счет продуктов, образующихся в определенные периоды процесса в межфазном слое.

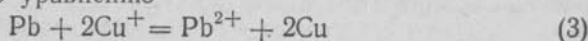
В ходе осуществления основного процесса обратного контактного обмена по уравнению



в приэлектродном слое накапливаются  $Cu(II)$  — содержащие частицы, вызывающие (через поры формирующегося слоя свинца) образование купра-ионов согласно уравнению



Накопление частиц  $Cu^+$  в межфазном слое приводит к частичному растворению формирующегося рыхлого, пористого слоя металлического свинца по уравнению



этих результатов следует, что медный электрод в растворах, не содержащих тиомочевины, не заряжается отрицательнее потенциала свинцового электрода в этих же растворах, поэтому осаждение свинца не происходит.

В литературе практически отсутствуют сведения по кинетике формирования слоя новой фазы на границе медь / раствор соли свинца + тиомочевина [3]; между тем, для установления механизма процесса они необходимы.

Экспериментально установлено, что зависимость «удельный привес свинца (по данным спектрофотометрического анализа),  $\frac{m}{s}$  — время,  $\tau$ » характеризуется

кривой, имеющей небольшой пик при  $\tau = 100 - 140$  с (см. рисунок) и участок насыщения. Наличие пика свидетельствует о частич-

с образованием в растущем слое атомов меди, которые в условиях контакта с раствором свинцевания незамедлительно координируются молекулами тиомочевины и вступают в реакцию с ионами свинца по уравнению (1). По мере увеличения толщины осадка свинца процесс (2) затрудняется из-за невозможности осуществления контакта  $\text{Cu}$  (II) с поверхностью медной подложки. Вследствие этого процессы образования  $\text{Cu}^+$  (по уравнению (2)) и растворения  $\text{Pb}$ -слоя (по уравнению (3)) прекращаются, в то время как процесс по уравнению (1) продолжается. Поэтому величина  $\frac{m}{s}$  в дальнейшем постепенно увеличивается, а затем, при полном закрытии пор в слое свинца (при  $t > 3600$  с), достигает предельного значения. В этих условиях процесс свинцевания меди оказывается невозможным, так как сформированный компактный слой свинца полностью устраняет контакт медной основы с раствором, и поверхность приобретает свойства равновесного свинцового электрода.

Совокупность полученных результатов подтверждает наши представления [1, 3] о механизме процесса химического осаждения свинца на медь из растворов, содержащих тиомочевину. На основе этих представлений разрабатываются новые составы растворов для нанесения на изделия из меди и ее сплавов тонких, прочно сцепленных с основой слоев свинца, обладающих заданными критическими параметрами.

Список литературы: 1. Калугин В. Д., Бородкина А. А., Шаповалов С. А. О механизме процесса химического свинцевания меди из растворов, содержащих тиомочевину // Тез. докл. IV Укр. респ. конф. по электрохимии. Х, 1984. С. 56—57. 2. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Изд. АН СССР, 1959.—206 с. 3. Бородкина А. А., Калугин В. Д., Шаповалов С. А. Об осаждении свинца на медь из растворов, содержащих тиомочевину // Теория и практика защиты металлов от коррозии: Тез. докл. 3-й науч.-техн. конф., Куйбышев, 1985.—С. 69—70.

Поступила в редколлегию 24.12.85.

УДК 541.135+621.35.5

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,  
Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, Е. Б. ПЕРЕВЕРЗЕВА,  
Т. А. НАУМЕНКО

# КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА НА НИОБИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Одним из путей решения проблемы формирования сверхпроводящих (СП) высокотемпературных покрытий из сплава  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  является электролитическое осаждение одного из компонентов сплава на другой, например, олова на ниобий, и по-

следующий диффузионный отжиг в известных условиях с получением СП-фазы со структурой А-15 [1]. Реализация его предполагает исследование особенностей кинетики электролитического осаждения олова на ниобий и установление механизма процесса. С этой целью в различных электролитах лужения изучено влияние катодной плотности тока на скорость осаждения металла. Методом вольтамперометрии (потенциодинамический вариант)

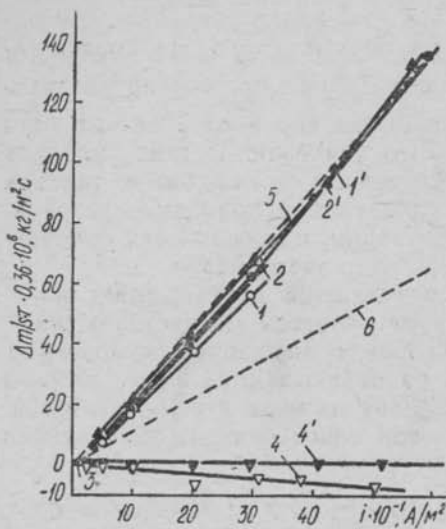


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения олова от плотности тока. Электролиты: (1, 1') — I; (2, 2') — II; (3, 3') — III; (4, 4') — IV. Предварительная обработка: (1—4) — травление в (HF+HNO<sub>3</sub>); (1'—4') — обезжиривание в ТХЭ. Пунктиром обозначены теоретические зависимости для растворов Sn (IV) — 6 и Sn (II) — 5

что на Nb-катоде параллельно восстановлению соединений Sn (II) или Sn (IV) (в зависимости от природы электролита) до металла могут протекать процессы химического растворения и контактного обмена, разряда H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ионов или восстановления молекул H<sub>2</sub>O и электролитического восстановления оксидов.

Для исследования выбраны широко используемые в практике электролитического лужения составы растворов [3]: сернокислый (I), борфтористоводородный (II), пирофосфатный (III) и станнатный (IV). Их составы (кг/м<sup>3</sup>): I — (SnSO<sub>4</sub> — 54; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 100; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH — 20; столярный клей — 3), II — (Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — 50; HBF<sub>4</sub> — 20; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> — 26; желатина — 6), III — (Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — 75; K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — 250; декстрин — 2), IV — (Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>] — 60; NaOH — 13,4; CH<sub>3</sub>COONa — 20). Учитывая сложный характер влияния процессов наводороживания ниобия и его поверхностных оксидных слоев на скорость восста-

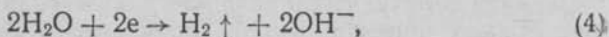
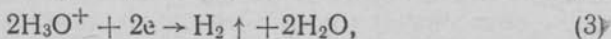
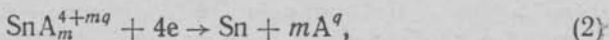
исследована кинетика разряда Sn (II)- и Sn (IV)-содержащих частиц на различных образом обработанном Nb-катоде. На основании полученных результатов установлены оптимальные условия выделения компактных, мелкокристаллических Sn-покрытий на ниобии.

Электросаждение олова на ниобий — случай разряда ионов металла с менее отрицательным стандартным электродным потенциалом, чем потенциал металла катода. Ниобий относится к группе термодинамически неустойчивых металлов и характеризуется низким перенапряжением водорода (η<sub>H</sub>). В обычных условиях он покрыт пленкой пентаоксида ниобия [2]. Исходя из этого, можно предполагать,

новления Sn (II)-, Sn (IV)-частиц, структуру и адгезию Sn-покрытий, исследования проводили как на металле, свободном от адсорбированного водорода (обезжиривание в трихлорэтилене (ТХЭ) с последующим промыванием в ацетоне в течение 180—240 с) с естественной оксидной пленкой, так и на наводороженных, с оксидным слоем минимальной толщины, образцах (травление в смеси  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  в течение 600 с) [4].

Анализ скорости осаждения олова ( $\Delta m/st$ ) в широком диапазоне плотностей тока ( $i_k$ ) показал (рис. 1), что в кислых (I) и (II) и слабощелочном (III) растворах она систематически ниже теоретической (значения  $\Delta m/st$  рассчитывали при условии  $\text{BT} = 100\%$ ), а при  $i_k > i_{\text{пред}}$  — несколько превышает теоретическое значение. Последнее происходит вследствие интенсивного подщелачивания прикатодного пространства, образования в нем гидроксидов олова и включения их в осадок. В щелочном растворе (IV) рассчитанная из данных гравиметрии скорость осаждения имеет отрицательное значение, на Nb-катоде образуется покрытие темно-серого цвета и неопределенного состава (предполагается включение в Sn-осадок продуктов растворения ниобия).

Согласно экспериментальным данным (рис. 1), скорость осаждения олова снижается в ряду растворов  $(\text{II}) > (\text{I}) > (\text{III}) \gg (\text{IV})$  независимо от режима предварительной обработки поверхности катода. Такой характер изменения  $\Delta m/st$  связан, по-видимому, с увеличением скорости растворения оксидов ниобия и Nb-основы с повышением pH растворов. В диапазоне изученных  $i_k$  на катоде возможно одновременное протекание электрохимических процессов разряда олово- и протонсодержащих частиц:



где A — анион,  $q$  — его заряд.

Во всех исследованных электролитах лужения установлена закономерность, выражающаяся в том, что на электроде с естественным оксидным слоем скорость осаждения олова выше, чем на образцах без слоя оксида. Известно, что  $\eta_n$  на пленке оксида выше, чем на поверхности металла, поэтому доля тока, идущего на процесс выделения водорода на оксиде, оказывается меньше. В итоге имеет место перераспределение тока между процессами (1) и (3) + (4) или (2) и (3) + (4). Эти данные свидетельствуют также о том, что процессы электровосстановления ниобийсодержащих частиц в водном растворе (вследствие рас-



творения ниобиевого катода), а также оксидов ниобия до металла — маловероятны, поскольку  $\eta_{\text{H}_2} < \eta_{\text{Nb(IV)Nb}} \ll \eta_{\text{Nb(III)Nb}}$  [2]. Процессы промежуточного восстановления соединений Nb(V) до Nb(IV), Nb(III) или Nb(II) возможны, и их наличие должно проявляться в характере зависимости  $\Delta m/st$  от  $i_k$ , однако экспериментально это не установлено. Разница в  $\Delta m/st$  между теоретическим значением и экспериментально найденным для электролитов I и II включает процессы выделения водорода и ступенчатого восстановления оксидов ниобия, которые возможно разделить при постановке специальных опытов. В щелочном

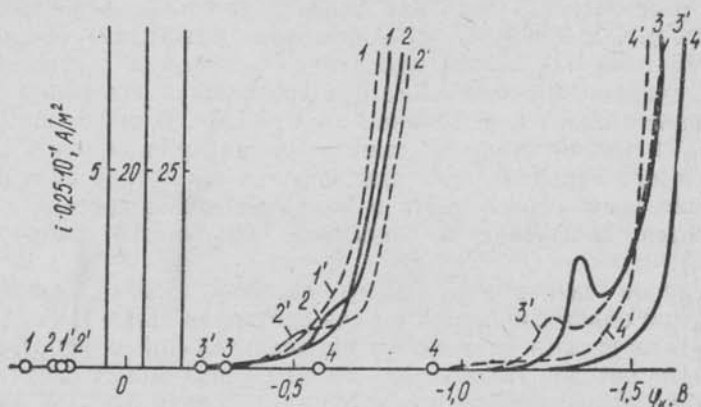


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в различных электролитах лужения. Электролиты:

(1, 1') — I; (2, 2') — II; (3, 3') — III; (4, 4') — IV. Предварительная обработка ниобия: (1—4) — травление в  $(\text{HF} + \text{HNO}_3)$ ; (1'—4') — обезжиривание в ТХЭ. Диапазон тока (А): (1—4) — 0,04; (1'—3') — 0,10; 4' — 0,02

электролите лужения (IV) отсутствие привеса электрода и даже уменьшение массы образца с покрытием после электролиза связано с растворением оксидов ниобия и металлического ниобия с образованием водорастворимых ниобатов.

Анализ полученных в различных электролитах поляризационных кривых показал, что  $\eta_{\text{H}_2}$  практически не зависит от вида предварительной обработки Nb-электрода. Добавки в электролиты I, II и III поверхностно-активных веществ, предназначенных для модифицирования микроструктуры электроосаждаемого металла, незначительно (на  $(3 \div 5) \cdot 10^{-2}$  В) увеличивают  $\eta_{\text{H}_2}$  в кислых (I, II) и не изменяют — в слабощелочном (III) электролитах.

В оловосодержащих растворах на травленной поверхности ниобия в отличие от электроосаждения на обезжиренном в ТХЭ Nb-электроде поляризация ( $\Delta \phi_k$ ) процесса разряда Sn(II) или Sn(IV)-содержащих частиц существенно больше (рис. 2). Эти результаты позволяют однозначно интерпретировать полученные из гравиметрических определений (рис. 1) данные по скорости осаждения олова. Увеличение скорости выделения металла на

поверхности ниобия с естественным оксидным слоем связано не с ростом  $\eta_{\text{H}_2}$  на оксиде ниобия, а со снижением  $\Delta\phi_k$ -разряда оловосодержащих частиц (сопоставление при  $i_k = \text{const}$ ). Установленные закономерности разряда оловосодержащих частиц позволили выбрать условия электроосаждения компактных мелкокристаллических осадков олова, хорошо сцепленных с Nb-основой [5]. Кроме испытанного ранее [1] электролита I показана возможность использования для этих целей электролитов II и III с рабочим диапазоном  $i_k = 100-130$  и  $10-15$  А/м<sup>2</sup> соответственно. Для создания первичного мелкокристаллического слоя олова толщиной  $(0,1 \div 0,2) \cdot 10^{-6}$  м электроосаждение начинают в электролите III и продолжают в электролите II до толщины  $(5 \div 20) \cdot 10^{-6}$  м.

**Список литературы:** 1. Савицкий Е. М., Барон В. В., Михайлов Б. П. Получение и использование покрытий из Nb<sub>3</sub>Sn на подложках из различных металлов и сплавов // Сверхпроводящие сплавы и соединения: Материалы VI Всесоюз. совещ. по проблеме сверхпроводящих материалов.— М.: Наука, 1972.— С. 55—59. 2. Каданер Л. И., Ермолов И. Б., Федченко В. М. Электрохимическое поведение ниобия в водных и неводных средах // Итоги науки и техники. Сер. электрохимия.— М.: ВИНТИ, 1984.— Т. 21.— С. 227—269. 3. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание / Под ред. П. М. Вячеславова.— Л.: Машиностроение, 1977.— 96 с. 4. Справочное руководство по гальванотехнике. 4.1. / Под ред. В. И. Лайнера.— М.: Металлургия, 1972.— 488 с. 5. Калугин В. Д., Переверзева Е. Б., Грицан Д. Н. Электролитическое осаждение олова на ниобий из водных растворов различной природы // Современные высокопроизводительные нетоксичные электролиты в гальванопроизводстве: Тез. докл. к зональной конференции, Пенза, 1985.— С. 26—27.

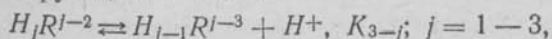
Поступила в редколлегию 22.11.85.

УДК 543.4+547.633.6

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук,  
В. Ф. МИНДРИНА

# **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАВНОВЕСИЕ В СЛОЖНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ СИСТЕМАХ. ИНВЕРСИЯ КОНСТАНТ СТУПЕНЧАТОЙ ИОНИЗАЦИИ**

Ранее было установлено, что добавки органических растворителей (в частности, ацетона) могут оказывать существенное влияние на соотношение значений констант ступенчатой ионизации в том случае, когда исследуемые вещества способны претерпевать таутомерные перегруппировки [1]. Так, для флуоресценна, ионизирующего по схеме



наблюдалась даже инверсия значений  $pK_1$  и  $pK_2$ , причем при переходе от водного раствора ( $pK_1 4,45$ ,  $pK_2 6,80$ ) к 73 %-ному

ацетону ( $pK_1 9,95$ ,  $pK_2 9,41$ ) происходит плавное уменьшение разности ( $pK_2 - pK_1$ ). Вообще говоря, это практически единственный случай, когда  $pK_1 > pK_2$ . Данные, опубликованные ранее [1], найдены главным образом при помощи обработки спектрофотометрических измерений по способу наименьших квадратов (нелинейный вариант). Поскольку при этом была получена обширная информация о поведении флуоресценции в растворах и об электронных спектрах поглощения ионных форм, стало возможным применение нового расчетного метода для оценки  $pK_1$  и  $pK_2$ , основанного на особенностях спектров красителя. Этот метод было решено применить к новым экспериментальным данным: проверить соотношение  $pK_1$  и  $pK_2$  в области между 62 % и 73 % ацетона, где значения  $pK$  существенно сближаются, и найти значения  $pK_1$  и  $pK_2$  при большем содержании ацетона, где инверсия констант должна, по нашим соображениям, быть еще более выраженной. Поэтому были исследованы равновесия в 69,1 % и 90 %-ном ацетоне.

При рассмотрении ионизации  $HR^-$  и  $H_2R$  наличием катионной формы в растворах пренебрегали, так как значения  $pK_0$  равны 0,4 и 0,9 в 69,1 % и 90 %-ном ацетоне соответственно. Спектры  $H_2R$  измеряли по насыщению, контролируя отсутствие в растворах как катионов, так и анионов. При расчетах  $pK_1$  и  $pK_2$  поглощением формы  $H_2R$  пренебрегали ( $\epsilon_{HR^-} \gg \epsilon_{H_2R} \ll \epsilon_{R^{2-}}$ ). Спектры формы  $R^{2-}$  измерены по насыщению. Метод расчета заключался в следующем. Спектры анионов  $HR^-$  и  $R^{2-}$  практически неизменны в водно-ацетоновых смесях различного состава [1, 2]. Наблюдался лишь небольшой батохромный сдвиг полосы и гиперхромный эффект для  $R^{2-}$ . Изобестическая точка спектров  $HR^-$  и  $R^{2-}$  практически постоянна (465—470 нм), и соотношение молярных коэффициентов поглощения форм  $HR^-$  и  $R^{2-}$  в области  $\lambda_{\max}(R^{2-})$  практически постоянно. Это дает основания применить спектральные характеристики иона  $HR^-$ , найденные в предыдущих сериях опытов, для настоящих расчетов. Тогда, получив ряд растворов с переменным pH, можно рассчитать  $K_1$  и  $K_2$  из измерений поглощения этих растворов. Мы выбрали длины волн 465 нм и 500 нм. Расчет вели по формулам:

$$K_1 = h(F_1 - F_2)(1 - \Phi_1)^{-1}; \quad K_2 = -h\Phi_1 - h^2F_1K_1^{-1};$$

$$F = A(A - A_{R^{2-}})^{-1}; \quad \Phi = (A - A_{HR^-})(A - A_{R^{2-}})^{-1};$$

$F_1$  и  $\Phi_1$  вычисляли при 500 нм (область максимума  $R^{2-}$ ),  $F_2$  — при 465 нм.

Для системы вода — 69,1 % ацетона опыты были проведены при постоянной ионной силе (1 0,01, хлорид лития + буфер), pH измеряли, как в [2], добавляя к инструментальным значениям 0,48 единиц pH. Результаты расчетов даны в табл. 1;  $pK_1 = 9,30 \pm 0,05$ ,  $pK_2 = 8,71 \pm 0,05$ . Найденные значения  $pK$

подтверждают обнаруженную ранее инверсию, а после приведения к нулевой ионной силе (при помощи уравнения Дебая — Хюккеля для коэффициентов активности ионов;  $a = 5$ ) значения  $pK_1^0$  и  $pK_2^0$  укладываются на зависимость  $pK$  от состава растворителя, полученную ранее [1]:  $pK_1^0$  9,43,  $pK_2^0$  9,10. Можно заметить, что солевой эффект усиливает инверсию  $pK$  (конечно, если правомерен расчет коэффициентов активности ионов красителя по Дебаю — Хюккелю).

В 90 %-ном ацетоне  $pH$  рассчитывали, исходя из значений  $pK$  уксусной и диэтилбарбитуровой кислот (10,27 и 12,82). Ионная сила ( $9 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$ ) была обусловлена только буфером. Использовали длины волн 500 и 505 нм, а в качестве изобестической точки спектров  $HR^-$  и  $R^{2-}$  принята длина волны 470 нм (при использовании длины волны 465 нм результат примерно такой же, но разброс несколько больше). Разумеется, ввиду наличия в растворах частиц  $H_2R$  ограниченная изобестическая точка явным образом не наблюдается. Результаты даны в табл. 2;  $pK_1^0 = 12,5 \pm 0,3$ ,  $pK_2^0 = 11,2 \pm 0,2$ . При этом для расчета  $pK_2$  использовали значение  $pK_1$ , рассчитанное при том же значении  $pH$ .

Таблица 1

| $pH$ | $A$<br>(500<br>нм) | $A$<br>(465<br>нм) | $pK_1$ | $pK_2$ |
|------|--------------------|--------------------|--------|--------|
| 8,44 | 0,168              | 0,127              | 9,26   | 8,76   |
| 8,56 | 0,272              | 0,169              | 9,29   | 8,73   |
| 8,64 | 0,387              | 0,217              | 9,28   | 8,69   |
| 8,64 | 0,422              | 0,220              | 9,30   | 8,63   |
| 8,83 | 0,630              | 0,305              | 9,31   | 8,74   |
| 8,96 | 1,020              | 0,403              | 9,41   | 8,64   |
| 9,15 | 1,235              | 0,515              | 9,23   | 8,79   |

Примечания. Содержание ацетона: 69,1 %, ионная сила 0,01; поглощение приведено к кювете 5 см; значения  $A$  ( $R^{2-}$ ) при 500 и 465 нм равны 2,407 и 0,718, значения  $A$  ( $HR^-$ ) равны 0,314 и 0,718 соответственно.

Таблица 2

| $pH$  | $I$                  | $10^{-3} \cdot \epsilon$<br>(505 нм) | $10^{-3} \cdot \epsilon$<br>(470 нм) | $pK_1^0$ | $pK_2^0$ |
|-------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|----------|
| 10,78 | $9,04 \cdot 10^{-4}$ | 4,27                                 | 2,30                                 | 12,23    | 11,04    |
| 10,89 | $4,41 \cdot 10^{-3}$ | 6,87                                 | 3,20                                 | 12,38    | 11,21    |
| 10,95 | $1,81 \cdot 10^{-3}$ | 16,51                                | 6,80                                 | 12,10    | 10,94    |
| 12,07 | $9,18 \cdot 10^{-4}$ | 67,51                                | 22,17                                | 12,72    | 11,32    |
| 12,24 | $1,28 \cdot 10^{-3}$ | 78,84                                | 25,17                                | 12,81    | 11,36    |
| 12,52 | $2,06 \cdot 10^{-3}$ | 90,00                                | 28,17                                | 12,77    | 11,49    |

Примечания. Содержание ацетона: 90 %. Значения  $10^{-3} \cdot \epsilon$  ( $R^{2-}$ ) при 505 и 470 нм равны 98,2 и 29,70 соответственно; значения  $10^{-3} \cdot \epsilon$  ( $HR^-$ ) равны 12,83 и 29,70 соответственно. Коэффициенты активности ионов рассчитаны по Дебаю — Хюккелю.

Спектр формы  $HR^-$ , рассчитанный из спектра при  $pH$  8,64 с использованием найденных значений  $pK$  в 69,1 %-ном ацетоне, совпадает с данными для предыдущих серий опытов (рис. 1) [1, 2]. Для 90 %-ного ацетона получается аналогичный результат (рис. 2), но лишь в случае использования значений  $pK$ ,

найденных при данном рН (ввиду того, что выход частиц  $HR^-$  в растворе не превышал 10 % от общей концентрации красителя, небольшие варьирования  $K_1$  и  $K_2$  резко изменяют вычисляемые значения  $\epsilon(HR^-)$ .

Инверсия констант в 90 %-ном ацетоне вызвана сильным влиянием ацетона на положение таутомерного равновесия между лактонной и хиноидной структурами нейтральной формы [1].



Рис. 1. Спектры поглощения флуоресценна в 69,1%-ном водном ацетоне;  $C = 5,3 \cdot 10^{-6}$  М, измерения приведены к  $l = 5$  см:

1 — спектр  $R^{2-}$ ; 2 — спектр при рН 8,64; точки — спектр  $HR^-$  (рассчитанный)

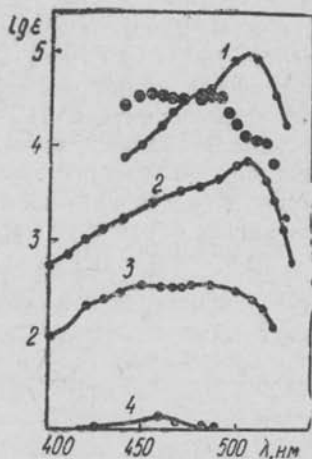


Рис. 2. Спектры флуоресценна в 90%-ном ацетоне:

1 — спектр  $R^{2-}$ ; 2 — спектр при рН 10,89; 3 — при рН 10,09; 4 — спектр  $H_2R$ ; точки — спектр  $HR^-$ , рассчитанный из данных при рН 10,89

При переходе от 69,1- к 90 %-ному ацетону соотношение (лактон):(хиноид) увеличивается от  $3 \cdot 10^2$  до  $2 \cdot 10^3$ , и уменьшение разности  $pK_2^0 - pK_1^0$  на примерно на 1 лог. единицу вполне закономерно.

Список литературы: 1. Мчедлов-Петросян Н. О., Миндрин В. Ф., Никишина Л. Е. О схеме ионизации флуоресценна и эозина в растворах // Докл. АН СССР.—1985.— Т. 283, № 3.— С. 670—673. 2. Мчедлов-Петросян Н. О., Никишина Л. Е. Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Кислотно-основное равновесие флуоресценна в системе вода (67 %) — ацетон (33 %) // Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. С. 44—50.

Поступила в редколлегию 10.09.85.

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, А. В. ДРОЗД,  
Г. В. АРЦЕБАШЕВ, Е. Г. ПАВЛЮК

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ОДНОВРЕМЕННОГО  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕЙ  
С ПОМОЩЬЮ ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО  
ЭКСПЕРИМЕНТА**

В работе [1] показаны преимущества методов одновременного спектрофотометрического определения концентраций. Для оптимизации и прогнозирования метрологических характеристик такого определения необходимо изучение передачи погрешностей при этом.

Экспериментальное изучение передачи погрешностей связаны с большими сериями параллельных определений, особо трудоемких при одновременном определении концентраций. Поэтому нами изучена модель передачи погрешностей. Результат моделирования для  $j$ -й концентрации определяли величиной:

$$\begin{aligned}\Delta_j &= 1/N \sum_{p=1}^N |C_{jp} - \bar{C}_j| = 1/N \sum_{p=1}^N \left| \sum_{i=1}^n A_{ip} K_{ji} - \sum_{i=1}^n \bar{A}_i K_{ji} \right| = \\ &= 1/N \sum_{p=1}^N \left| \sum_{i=1}^n \Delta A_{ip} K_{ji} \right|,\end{aligned}\quad (1)$$

где  $C_{jp}$  —  $p$ -е возмущенное значение концентрации  $j$ -го компонента;  $\Delta A_{ip}$  —  $p$ -е возмущение светопоглощения на  $i$ -й длине волны;  $N$  — количество возмущений.

Для моделирования влияния погрешностей последние вводили на двух уровнях  $\pm s_A$  согласно плану полного факторного эксперимента (ПФЭ)  $2^n$ . Тогда

$$\Delta_j = 2^{-n} s_A \sum_{p=1}^{2^n} \left| \sum_{i=1}^n t_{ip} K_{ji} \right|,\quad (2)$$

где  $|t_{ip}| = 1$ , а знак определяется планом ПФЭ [2]. Получаемое распределение погрешностей в концентрациях при больших  $n$  близко к нормальному. Например, на рис. 1 приведено распределение моделируемых погрешностей в концентрациях комплексов  $Zn$  и  $Mn$  с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) для  $n=16$ .

Так как исследовать все возможные комбинации аналитических длин волн (АДВ) для больших  $n$  не представляется возможным (для  $n=17$  и  $m=2$  их 131054), для выбора оптимального набора АДВ с фиксированным  $n$  мы использовали следующие критерии: обусловленность матрицы  $CONDE = \sigma_{\max}/\sigma_{\min}$  (где  $\sigma$  — сингулярные числа матрицы молярных коэффициентов



поглощения  $E$ ) [3] и критерий  $\Phi = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n |K_{ji}|$ . Минимум критериев находили по алгоритму скорейшего спуска [4].

Метод применяли для методики экстракционно-фотометрического определения Fe, Ni, Cu и Zn, Mn в алюминиевом спла-

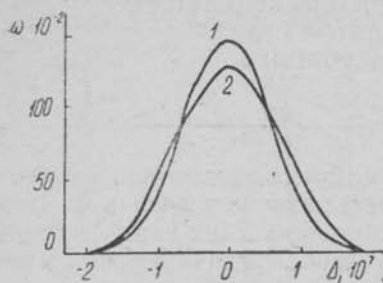


Рис. 1. Распределение погрешностей в концентрации Zn (1) и Mn (2) при их моделировании согласно ПФЭ ( $n = 17$ )  $s_A = 0,005$

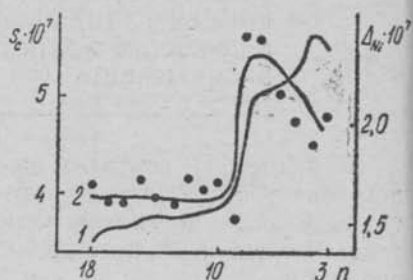


Рис. 2. Зависимость погрешности вычисленной с использованием ПФЭ (1) и экспериментального среднев квадратического отклонения (2) при определении Ni в зависимости от числа используемых АДВ при оптимизации по обусловленности

ве — на стандартном образце (СО) АК5.М7 № 1022. Эта методика предусматривает отделение меди электролизом при контролируемом потенциале с последующей экстракцией комплексов Fe, Ni, и Cu с ПАН в хлороформ (медь остаточная) и одновре-

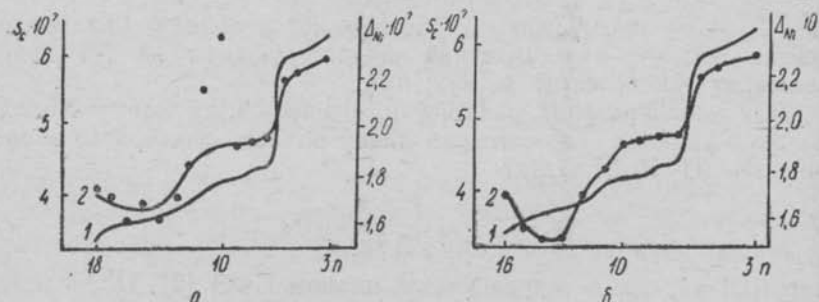


Рис. 3. Зависимость погрешности, вычисленной с использованием ПФЭ (1) и экспериментального среднев квадратического отклонения (2) при определении Ni в зависимости от числа используемых АДВ при оптимизации исходной системы с  $n = 18$  (а) и  $n = 16$  (б) по Ф-критерию

менное определение их концентраций. Комплексы Zn и Mn с ПАН экстрагируются в четыреххлористый углерод.

Для обоснования моделирования погрешностей согласно ПФЭ было выполнено девять определений концентраций перечисленных компонентов из параллельных навесок. Для наборов, содер-

жащих от  $n$  до  $m$  АДВ, выбранных при оптимизации критериев, проведены моделирование по формуле (2) при  $s_A = 0,005$  и расчет среднеквадратичных отклонений концентраций

$$s_{c_j} = \sqrt{1/8 \sum_{p=1}^9 (C_{ip} - \bar{C}_i)^2}.$$

На рис. 2 и 3 представлены результаты моделирования погрешностей и реальные погрешности в концентрации комплексов в зависимости от числа используемых АДВ. Наборы АДВ получены минимизацией обусловленности рис. 2 и Ф-критерия рис. 3, а. Из рисунков видно, что изменение величин  $\Delta n_i$  и  $s_{c_{Ni}}$  удовлетворительно согласуется друг с другом.

Анализ результатов, соответствующих сильно выпадающим точкам  $s_{c_{Ni}}$  (рис. 3, а;  $n = 11, 15$ ) показывает, что большие различия появляются при добавлении АДВ 520 и 525 нм. На этих длинах

| Определяемый компонент | Число используемых АДВ | Массовая доля в сплаве, % | Стандартное отклонение массовой доли |
|------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Fe                     | 7                      | 2,22                      | 0,06                                 |
| Ni                     | 7                      | 0,50                      | 0,03                                 |
| Cu                     | 7                      | 5,57                      | 0,16                                 |
| Zn                     | 5                      | 0,50                      | 0,03                                 |
| Mn                     | 5                      | 0,23                      | 0,03                                 |

волн особенно велика экспериментальная погрешность, связанная с поглощением реагента, так как край его полосы поглощения захватывает длины волн 520—535 нм. Вследствие значительного избытка реагента малые различия в его дозировке в холостом и исследуемом растворах приводят к увеличению погрешностей в этой области.

Так как моделирование предполагает равнозначность измерений на всех АДВ, то естественно, ухудшается согласование результатов. Использование длин волн 520 и 525 нм в анализе не целесообразно, на рис. 3, б представлены зависимости  $\Delta n_i$  и  $s_{c_{Ni}}$  от числа используемых длин волн для исходной системы с 16 позициями. Эта система получена из исходной исключением этих двух АДВ. Этот рисунок демонстрирует улучшение согласования приведенных величин, а также повышение точности анализа.

При определении концентраций Zn и Mn наблюдается корреляция величин  $\Delta_i$  и  $s_{c_i}$ . Так для 62 пар этих величин коэффициент линейной корреляции 0,849.

Результаты определения Zn, Mn, Fe, Ni и Cu в СО алюминиевого сплава приведены в таблице.

Рассмотренный пример показывает возможность успешного использования моделирования погрешностей по плану ПФЭ 2<sup>н</sup> для априорной оценки сходимости результатов одновременного определения концентраций.

**Список литературы:** 1. *Перьков И. Г., Дровд А. В.* Одновременное спектротометрическое определение никеля, меди и марганца в сталях с 1-(2-пиридиллазо)-2-нафтолом // Журн. аналит. химии.—1982.—Т. 37, № 10.—С. 1800.—1808. 2. *Зедгинидзе И. Т.* Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем.—М.: Наука, 1976.—390 с. 3. *Форсайт Д., Мамкольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений.—М.: Мир, 1960.—280 с. *Tunker A., Bergman G.* Auswahl, Vergleich und Bewertung Optimaler Arbeitsbedingungen für die quantitative Mehrkomponenten-Analyse // Z. Anal. Chem.—1974.—272, № 4.—Р. 267—275.

Поступила в редколлегию 16.12.83

УДК 543.422.5:543.426

*И. Г. ПЕРЬКОВ*, канд. хим. наук, *Ю. В. ПОДПРУЖНИКОВ*

### **СОВОКУПНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ИХ СМЕСИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЛАБОРАТОРНОГО ФОТОМЕТРА ЛМФ-72**

Одновременное определение концентраций нескольких компонентов в смеси можно проводить не только на спектрофотометрах, но и на простейших фотометрах с использованием интерференционных светофильтров. Для определения Zr и Hf в их смеси мы использовали лабораторный фотометр ЛМФ-72, который получил в последнее время широкое распространение в заводских аналитических лабораториях. Этот фотометр может работать в режиме измерения как светопоглощения (при использовании различных светофильтров), так и люминесценции (измеряется интегральный ее сигнал). При измерении интенсивности люминесценции в качестве первичного светофильтра, который служит для выделения возбуждающего излучения, рекомендуется использовать один из интерференционных фильтров из набора к ЛМФ. Однако невысокая интенсивность возбуждения не позволяет использовать эти светофильтры для проведения анализа, так как регистрируется очень слабый сигнал люминесценции. Мы модернизировали прибор, используя светофильтр СС-5 из набора цветных стекол (ГОИ, Ленинград) как первичный. Область пропускания этого фильтра почти совпадает с областью поглощения анализируемых в нашем случае комплексов. В качестве вторичного светофильтра выбран фильтр ЖЗС-5 из того же набора. Этот фильтр выделяет лишь высвечиваемые комплексами лучи, поглощая побочные в коротковолновой области. При измерении интенсивности люминесценции для более надежной регистрации сигнала к выходу фотометра подключали потенциометр КСП-4. Для измерения светопоглощения использовали светофильтры № 2, № 3 и № 9 с максимумами пропускания 420, 440 и 450 нм соответственно, причем

светофильтры № 2 и № 9 выбраны из набора к ЛМФ-72, а № 3 — из комплекта к фотометру А1-ЕЦ2-С (Киев-Аналитприбор). Выбор светофильтров мы проводили по заранее измеренным спектрам поглощения анализируемых комплексов на СФ-4А и спектрам люминесценции — на спектрофлуориметре (рис. 1). Исходные растворы металлов готовили из  $ZrOCl_2$  и металлического Hf с последующим уточнением их концентраций комп-

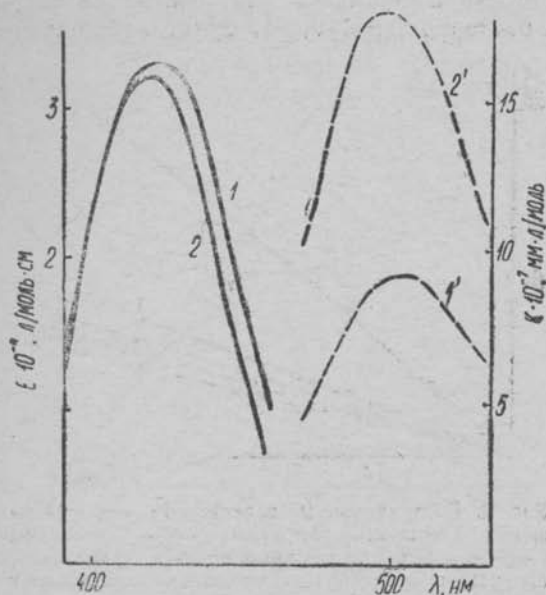


Рис. 1. Спектры поглощения (—) и флуоресценции (---) комплексов циркония (1, 1') и гафния (2, 2') с моринем

лексометрическим методом [1]. Эти растворы использовали для приготовления более разбавленных растворов и искусственных смесей. Концентрацию соляной кислоты во всех измеряемых растворах поддерживали равной 2 моль/л. Для анализа циркония и гафния в качестве реагента использовали морин. Раствор морины с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готовили по навеске реагента фирмы «КЕРЕС» в ацетоне особой чистоты. В кислой среде ( $C_{HCl} = 2$  моль/л) морин образует с ионами этих металлов комплекс состава:  $[M(OH)_2^+](H_4B^-)_2$ , где  $H_3B$  — молекула морины [2], а М — цирконий или гафний.

Известен способ определения гафния с морином в присутствии циркония [3]. Для этого гафний предварительно хроматографически отделяют, а затем уже определяют его концентрацию по интенсивности люминесценции комплекса с морином.

Для анализа смеси Zr и Hf на ЛМФ-72 мы использовали известные методики по их отдельному определению. На рис. 1 представлена зависимость светопоглощения от концентрации комплексов Zr и Hf, построенная при использовании трех светофильтров. Как видно из рисунка, эта зависимость линейна в диапазоне  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, что является верхним пределом определения концентраций.

В соответствии с формулой (1), взятой из [4], при светопоглощении растворов,  $A_b > 0,01$ , будет наблюдаться нелинейная

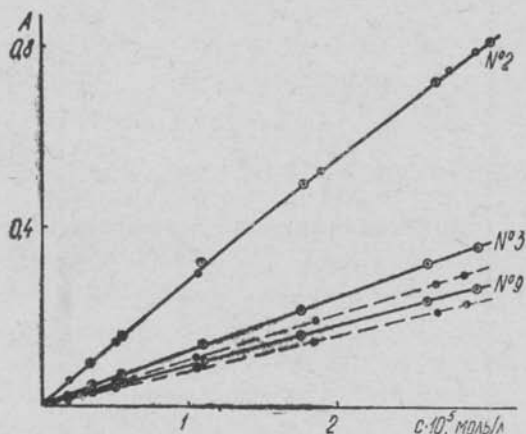


Рис. 2. Градуировочные зависимости светопоглощения комплексов циркония (—○—) и гафния (—●—) с морином от концентрации комплексов, полученные при использовании трех светофильтров (№ 2, № 3, № 9)

ная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации вещества;

$$I_{\text{л}} = K(1 - 10^{-A_b}) = K(1 - 10^{-\epsilon_b C_b l}) \quad (1)$$

где  $\epsilon_b$ ,  $C_b$  и  $K$  — соответственно молярный коэффициент поглощения, концентрация и молярный коэффициент излучения вещества. В нашем случае отклонение от линейности заметно при концентрации комплексов большей, чем  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Как видно из рис. 3, для комплексов обоих металлов характерен одинаковый ход кривой зависимости интенсивности люминесценции комплексов от их концентрации. Эти кривые многократно воспроизведены при подготовке к анализу. На примере зависимости люминесценции комплекса гафния от его концентрации установлено, что логарифмы отклонения интенсивности люминесценции от прямой ( $\lg(I_{\text{кор}} - I_{\text{л}})$ ) прямо пропорционален логарифму концентрации ( $\lg C$ ). Это означает, что тушение люминесценции (т. е. отклонение сигнала от линейности) обусловлено измене-

нием концентрации комплексов. В смеси комплексов тушение люминесценции будет зависеть от суммарного светопоглощения растворов.

Уравнение, описывающее ход кривой, имеет вид:

$$I_{\text{л}} = k' C_{\text{м}} - k'' C_{\text{м}}^{k'''}; \quad I_{\text{кор}} = k' C_{\text{м}}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{л}}$  — измеряемая интенсивность люминесценции;  $I_{\text{кор}}$  — корректируемая интенсивность;  $C_{\text{м}}$  — концентрация металла;  $k'$ ,  $k''$ ,  $k'''$  — эмпирические коэффициенты. Для комплекса  $\text{Hf}$  эти коэффициенты равны соответственно  $1,26 \cdot 10^7$ ;  $2,5 \cdot 10^{10}$ ;  $1,79$ .

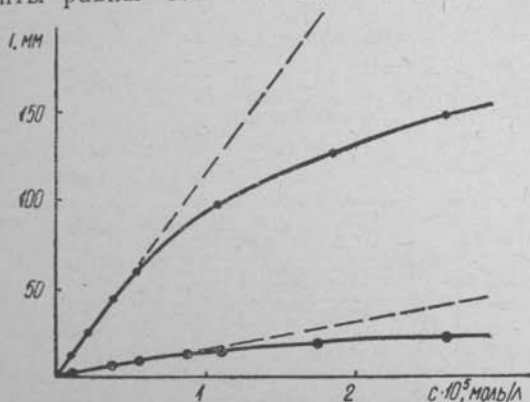


Рис. 3. Градуировочные зависимости измеряемой (—) и скорректированной (---) интенсивности люминесценции комплексов циркония (—○—) и гафния (—●—) от концентрации

Уравнение (2) описывает зависимость люминесценции комплекса гафния в пределах концентраций от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Ниже концентрации  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л уравнение (2) применять нет необходимости, так как интенсивность люминесценции становится прямо пропорциональной концентрации комплекса и  $I_{\text{кор}} = I_{\text{л}}$  (измеряемой интенсивности).

Ввиду того, что измеряемые со светофильтрами № 2 молярные коэффициенты поглощения комплексов  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  одинаковы (см. рис. 2), можно определить суммарную концентрацию комплексов. Из того, что тушение люминесценции пропорционально концентрации комплексов, следует, что для любых трех измерений справедливо равенство

$$k^* = \frac{I_{\text{кор}}(C_{\text{Hf}})}{I_{\text{л}}(C_{\text{Hf}})} = \frac{I_{\text{кор}}(C_{\text{Zr2}})}{I_{\text{л}}(C_{\text{Zr2}})} = \frac{I_{\text{кор}}(C_3)}{I_{\text{л}}(C_3)}, \quad (3)$$

когда  $C_{\text{Hf}} = C_{\text{Zr2}} = C_3$ , причем концентрация при третьем измерении интенсивности люминесценции  $C_3 = \Sigma C = C_{\text{Hf3}} + C_{\text{Zr3}}$ . Значит, имея суммарную концентрацию, легко вычислить  $I_{\text{кор}}(\Sigma C)$ .



Для этого  $\Sigma C$  подставляли в уравнение (2) и, используя коэф. фидциенты для Hf, находили  $k^*$  по уравнению (3) и затем кор. ректировали величину интенсивности люминесценции смеси. Используя данные о люминесценции и поглощении комплексов, формировали систему уравнений:

$$1,6 \cdot 10^6 C_{Zr} + 1,2 \cdot 10^7 C_{Hf} = I_{кор}(\Sigma C); \quad 28\,600 C_{Zr} + 28\,600 C_{Hf} = A_1; \\ 13\,200 C_{Zr} + 10\,500 C_{Hf} = A_2; \quad 9300 C_{Zr} + 8200 C_{Hf} = A_3. \quad (4)$$

Комбинируя попарно эти четыре уравнения, рассчитывая концентрации, приведенные в табл. 1. Для анализа выбраны искусственные смеси с соотношением концентраций комплексов  $C_{Zr} C_{Hf} \approx 1:3$  (№ 1) и 10:1 (№ 2). Одновременно со смесями измеряли светопоглощение и люминесценцию растворов комплексов каждого металла с концентрациями  $C_{Zr} = C_{Hf} = 3,7 \times 10^{-6}$  моль/л.

Таблица 1

| Используемые уравнения | Смесь № 1 моль/л<br>$C_{Zr} = 1,85 \cdot 10^{-6}$<br>$C_{Hf} = 5,28 \cdot 10^{-6}$ |                     | Смесь № 2 моль/л<br>$C_{Zr} = 11,1 \cdot 10^{-6}$<br>$C_{Hf} = 1,1 \cdot 10^{-6}$ |                     |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|                        | Найдено, моль/л                                                                    |                     | Найдено, моль/л                                                                   |                     |
|                        | $C_{Zr} \cdot 10^6$                                                                | $C_{Hf} \cdot 10^6$ | $C_{Zr} \cdot 10^6$                                                               | $C_{Hf} \cdot 10^6$ |
| 1—2                    | 1,74                                                                               | 5,35                | 11,1                                                                              | 1,0                 |
| 1—3                    | 2,00                                                                               | 5,32                | 11,2                                                                              | 1,0                 |
| 1—4                    | 1,61                                                                               | 5,37                | 10,8                                                                              | 1,1                 |
| 2—3                    | 2,77                                                                               | 4,33                | 11,8                                                                              | 0,3                 |
| 2—4                    | 0,72                                                                               | 6,37                | 8,9                                                                               | 3,2                 |
| 3—4                    | 5,00                                                                               | 1,53                | 15,0                                                                              | —3,8                |

Из табл. 1 видно, что при комбинировании по методу Фирордта первого уравнения (люминесценция) с уравнениями 2, 3 или 4 в обеих смесях получаются результаты, мало смещенные относительно заданных, а в случае попарного объединения только уравнений закона Бугера (светопоглощение) результаты значительно хуже. Например, при комбинировании уравнений 3, 4 и решении их для смеси № 2 за счет большой линейной зависимости между м. к. п. получается результат, не имеющий смысла, — отрицательная концентрация. При расчете концентраций компонентов в смеси по МНК результаты анализа получаются удовлетворительными. Эти результаты представлены в табл. 2.

Дисперсии концентраций рассчитывали по формуле

$$S_c^2 = m^2 S_J^2 + \sum_{i=1}^3 n_i^2 S_A^2, \quad (5)$$

где  $m^2$  — квадрат элемента расчетной матрицы, который относится к люминесценции, а  $\sum n_i^2$  — сумма квадратов элементов расчетной

Таблица 2

|         | Смесь № 1 (моль/л)  |                         |                     |                      | Смесь № 2 (моль/л)  |                          |                      |                          |
|---------|---------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|         | $C_{Zr} \cdot 10^3$ | $S_{C_{Zr}} \cdot 10^3$ | $C_{Hf} \cdot 10^3$ | $S_{C_{Hf}} \cdot 1$ | $C_{Zr} \cdot 10^3$ | $S_{C_{Zr}} \times 10^3$ | $C_{Hf} \times 10^3$ | $S_{C_{Hf}} \times 10^3$ |
| Введено | 1,85                | —                       | 5,28                | —                    | 11,1                | —                        | 1,1                  | —                        |
| Найдено | 1,90                | 0,23                    | 5,22                | 0,15                 | 11,0                | 0,2                      | 1,0                  | 0,2                      |

матрицы, соответствующих каждой длине волны, при которой измеряли светопоглощение;  $S_A = 0,005$ ,  $S_I = 0,01$  — стандартные отклонения изменений светопоглощения и люминесценции соответственно.

Таким образом, с использованием лабораторного фотометра ЛМФ-72 можно с удовлетворительной точностью одновременно определить концентрации циркония и гафния в смеси, измеряя светопоглощение и люминесценцию их комплексов с морином.

**Список литературы:** 1. Назарчук Т. Н., Попова О. И. Комплексометрический анализ металлокерамических и керамических материалов и некоторых сплавов. — К: Наук. думка, 1968. — 123 с. 2. Бланк А. Б., Миренская И. И., Экспендиарова Л. П. Полиоксифлавоны как экстракционные реагенты. Сообщ. 3. Экстракция комплексов циркония и гафния в изоамиловый спирт // Журн. аналит. химии. — 1973. — 28, № 7. — С. 1331—1337. 3. Столяров К. П., Григорьев Н. И. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. — Л.: Химия, 1958. — 519 с.

Поступила в редколлегию 14.12.85.

УДК 543.256.1.089.6

А. В. ДРОЗД, Г. В. АРЦЕБАШЕВ, Ю. В. ПОДПРУЖНИКОВ

# ЭКСПРЕССНЫЕ МЕТОДЫ ГРАДУИРОВКИ рН-МЕТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРОВ

В современной аналитической практике широкое распространение получило потенциометрическое определение рН растворов с использованием стеклянных электродов. Шкалу рН обычно воспроизводят с использованием градуировки по стандартным буферным растворам [1, 2], для приготовления которых выпускают фиксаналы стандартных растворов [3], обеспечивающие установление параметров  $pH_{изм}$  (измеряемое) —  $pH_{гр}$  (градуировочного раствора). Для используемых электродов эта зависимость близка к линейной. При градуировке рН-метра устанавливают угол наклона ручкой «крутизна» и расположение начала градуировочной прямой ручкой «калибровка».

При градуировке можно использовать метод последовательных приближений [4] по двум растворам с удаленными значе-

ниями рН ( $\text{pH}^{\min}$  и  $\text{pH}^{\max}$ ). При этом заливают раствор с меньшим значением рН и ручкой «калибровка» устанавливают величину  $\text{pH}^{\min}$ . После этого заливают второй раствор и с помощью ручки «крутизна» устанавливается значение  $\text{pH}^{\max}$ . После этого возвращаются к раствору  $\text{pH}^{\min}$  и повторяют корректировку. Такой способ иногда требует многократной заливки буферных растворов.

Более удобный метод градуировки возможен для ионометра ЭВ-74 [5], в котором предусмотрен широкий интервал смещения градуировочной прямой ручкой «калибровка». Для этого используют два буферных раствора, значения рН которых (А и В) расположены на концах линейного участка градуировочной прямой. (Например, 1,68 и 9,18). При градуировке вначале используют раствор А с меньшим рН и ручкой «калибровка» устанавливают значение  $\text{pH} = -1$ . (Вокруг этой точки градуировочная прямая вращается ручкой «крутизна»). После этого используют раствор В, с большим рН и ручкой «крутизна» устанавливают значение  $\text{pH} = (B - A - 1)$ , например, 9,18—1,68—1. Затем ручкой «калибровка» устанавливают значение рН раствора В. Этот метод непригоден для рН-метров других типов.

Мы предлагаем методы, основанные на вычислении параметров градуировочной прямой в координатах  $\text{pH}_{\text{гр}} - \text{pH}_{\text{изм}}$ . Они пригодны для рН-метров любых типов с линейным градуировочным графиком. Для вычислений используют программируемые микрокалькуляторы «Электроника БЗ—34» (программы приводим) или ручной счет.

Рассмотрим случай, когда точка, относительно которой вращают градуировочный график ручкой «крутизна», неизвестна. Первый метод основан на измерении рН для буферов с максимально различающимися значениями при двух предельных положениях ручки «крутизна». Вначале заливают раствор с минимальным значением  $\text{pH}_{\text{гр}}^{\min}$  и фиксируют  $\tilde{\text{pH}}_{\text{изм}}^{\min}$  для предельного положения ручки «крутизна» влево и  $\text{pH}_{\text{изм}}^{\min}$  для положения вправо. Аналогично измеряют буфер с  $\text{pH}_{\text{гр}}^{\max}$ . Вычисляют параметры градуировочных зависимостей для двух положений ручки «крутизна»;  $\text{pH}_{\text{изм}} = a \text{pH}_{\text{гр}} + b$  и  $\tilde{\text{pH}}_{\text{изм}} = \tilde{a} \text{pH}_{\text{гр}} + \tilde{b}$  по формулам

$$a = (\text{pH}_{\text{изм}}^{\max} - \text{pH}_{\text{изм}}^{\min}) / (\text{pH}_{\text{гр}}^{\max} - \text{pH}_{\text{гр}}^{\min}); \quad (1)$$

$$b = \text{pH}_{\text{изм}}^{\max} - a \text{pH}_{\text{гр}}^{\max}. \quad (2)$$

Затем вычисляют точку пересечения обеих зависимостей, т. е. точку вращения графиков

$$\text{pH}_{\text{гр}} = (\tilde{b} - b) / (a - \tilde{a}); \quad \text{pH}_{\text{изм}} = a \text{pH}_{\text{гр}} + b. \quad (3)$$

И далее определяют параметры зависимости, проходящей через вычисленную точку с наклоном  $a = 1$ , и значение, которое будет

получено при использовании этой градуировочной прямой при измерении буфера  $pH_{гр}^{max}$ :

$$pH_{уст} = pH_{гр}^{max} + b + \frac{\tilde{b} - b}{a - a} (a - 1). \quad (4)$$

Это значение и устанавливают на рН-метре с использованием ручки «крутизна». Теперь градуировочный график проходит под углом  $45^\circ$  и следует ручкой «калибровка» установить значение  $pH_{гр}^{max}$ .

В табл. 1 приведен текст программы для БЗ-34. При использовании программы нажимают клавишу В/О, в регистр памяти 1 вводят  $pH_{гр}^{min}$ , а регистр 2 —  $pH_{гр}^{max}$ , а затем в Y-регистр вводят  $pH_{изм}^{min}$ , а в X-регистр —  $pH_{изм}^{max}$  и машину пускают на счет. После остановки аналогично вводят  $pH_{изм}^{min}$  и  $pH_{изм}^{max}$ , получают значение  $pH_{уст}$  и выполняют градуировку.

Таблица 1

| Единицы адреса | Десятки адреса |     |         |     |         |     |         |     |         |     |
|----------------|----------------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
|                | 0              |     | 1       |     | 2       |     | 3       |     | 4       |     |
|                | Команда        | Код | Команда | Код | Команда | Код | Команда | Код | Команда | Код |
| 0              | ИП1            | 62  | С/П     | 50  | ИП5     | 65  | +       | 10  | ×       | 12  |
| 1              | ИП2            | 61  | ПП      | 53  | —       | 11  | С/П     | 50  | ИП6     | 62  |
| 2              | —              | 11  | 34      | 34  | ИП4     | 64  | БП      | 51  | ⇒       | 14  |
| 3              | ПЗ             | 43  | П8      | 48  | ИП7     | 67  | 00      | 00  | —       | 11  |
| 4              | F →            | 25  | ⇌       | 14  | —       | 11  | П6      | 46  | В/О     | 52  |
| 5              | ПП             | 53  | П7      | 47  | ÷       | 13  | —       | 11  |         |     |
| 6              | 34             | 34  | ИП2     | 62  | ИП4     | 64  | ИП3     | 63  |         |     |
| 7              | П5             | 45  | ИП5     | 65  | 1       | 01  | ÷       | 13  |         |     |
| 8              | ⇌              | 14  | +       | 10  | —       | 11  | †       | OE  |         |     |
| 9              | П4             | 44  | ИП8     | 68  | ×       | 12  | ИП2     | 66  |         |     |

Более эффективен второй метод, основанный на учете рН нескольких буферных растворов и расчете параметров градуировочных зависимостей для обоих положений ручек «крутизна» по методу наименьших квадратов (МНК),

$$a = (n \sum pH_{гр}^i pH_{изм}^i - \sum pH_{изм}^i) / \Delta; \quad (5)$$

$$b = (\sum (pH_{гр}^i)^2 \sum pH_{изм}^i - \sum pH_{гр}^i \sum pH_{гр}^i pH_{изм}^i) / \Delta; \quad (6)$$

$$\Delta = n \sum (pH_{гр}^i)^2 - (\sum pH_{гр}^i)^2, \quad (7)$$

в которых  $n$  — число градуировочных растворов, и пределы суммирования по  $i$  всюду от 1 до  $n$ . После вычисления параметров зависимостей по МНК используют формулы (3), (4). Текст про-

Таблица 2

Десятки адреса

| 0        | 1        | 2        | 3               | 4        | 5        | 6               | 7        | 8   |
|----------|----------|----------|-----------------|----------|----------|-----------------|----------|-----|
| Коман-да | Коман-да | Коман-да | Коман-да        | Коман-да | Коман-да | Коман-да        | Коман-да | Код |
| 53       | ИП1      | 61       | С/Х             | 10       | ИП5      | ИП3             | ИП5      | 12  |
| 28       | ИП5      | 60       | ПЗ              | 43       | + П5     | × ИП4           | ×        | 11  |
| 41       | + ИП5    | 65       | П4              | 61       | ИП2      | FX <sup>2</sup> | ИП7      | 67  |
| 14       | ИП5      | 65       | П5              | 64       | ИП6      | —               | ÷        | 13  |
| 40       | ИП5      | 65       | П6              | 10       | + П6     | П7              | ЕП8      | 52  |
| 53       | ИП5      | 65       | ИПО             | 44       | + П6     | ИП3             | ИП5      |     |
| 28       | ИП5      | 65       | С/П             | 50       | FLO      | ИП6             | ×        |     |
| 44       | ИП4      | 64       | П1              | 42       | 35       | ×               | ИП4      |     |
| 14       | —        | 11       | FX <sup>2</sup> | 61       | ИП8      | ИП4             | ИП6      |     |
| 45       | ÷        | 13       | ИП3             | 12       |          |                 |          |     |
| 0        | ПП       | 28       | ОГ              | + ПЗ     |          |                 |          |     |
| 1        | ПВ       | 1        | 43              | ИП1      |          |                 |          |     |
| 2        | ПВ       | —        | 44              | ИП4      |          |                 |          |     |
| 3        | ПВ       | ×        | 45              | + П4     |          |                 |          |     |
| 4        | ПВ       | + П4     | 46              | С/П      |          |                 |          |     |
| 5        | ПВ       | БП       | 60              | П2       |          |                 |          |     |
| 6        | ПВ       | 00       | 50              | ИП1      |          |                 |          |     |
| 7        | ПВ       | ИП8      | 41              | ×        |          |                 |          |     |
| 8        | ПВ       | ПО       | 22              |          |          |                 |          |     |
| 9        | ПВ       |          | 63              |          |          |                 |          |     |

граммы приведен в табл. 2. После его ввода нажимают клавишу В/О, затем в П8 вводят число используемых буферных растворов и запускают программы. Последовательно вводят значение  $pH_{гр}^I$  и  $pH_{изм}^I$ , запуская программу после каждого из них. После остановки индикатор содержит число пар  $pH$ , которые еще надо ввести. После ввода  $pH_{гр}^n - pH_{изм}^n$  также вводят пары  $pH_{гр}^I - pH_{изм}^I$ . По окончании счета получают величину  $pH_{уст}$  и выполняют градуировку.

Для  $pH$ -метров, у которых известно, что график вращается вокруг точки с координатами, близкими к  $(-1, -1)$ , процедура градуировки сильно упрощается (например, для ЭВ-74). В этом случае (третий метод) используют измерения для двух буферных растворов  $pH_{гр}^{min}$  и  $pH_{гр}^{max}$  полученные для любого положения ручки «крутизна». По измеренным значениям  $pH_{изм}^{min}$  и  $pH_{изм}^{max}$  определяют угол наклона градуировочной прямой (уравнение (1)). Затем вычисляют параметры градуировочной прямой с этим наклоном, проходящей через точку  $(-1, -1)$ , и находят величину  $pH_{уст}^{гр}$  соответствующей этой прямой;

$$pH_{уст}^{гр} = a(pH_{гр}^{max} + 1) - 1. \quad (8)$$

Полученное значение представляют ручкой «калибровка», а затем значение  $pH_{гр}^{max}$  — ручкой «крутизна».

Программа для этих расчетов приведена в табл. 3. После ввода текста программы нажимают клавишу В/О,  $pH_{гр}^{min}$  вводят в регистр памяти 1, а  $pH_{гр}^{max}$  — в регистр 2. В Y-регистр вводят  $pH_{изм}^{max}$ , в X-регистр —  $pH_{изм}^{min}$ , и запускают программу. После останова получают  $pH_{уст}^{гр}$  и производят градуировку. В этом случае тоже можно учесть  $pH$  нескольких градуировочных растворов и вычислить угол наклона по МНК. Однако значительного выигрыша в точности это не даст, так как погрешности определяются в этом случае смещением центра вращения градуировочной зависимости относительно точки  $(-1, -1)$ . Тем не менее следствие малого влияния ручки «крутизна» вблизи точки вращения этот метод обеспечивает точность  $\pm 0,05 pH$ .

Описанные методы градуировки обеспечивают точность  $\pm 0,05$  и сокращают время градуировки. Третий метод наиболее быстрый. Второй обеспечивает наибольшую точность градуировки, если необходимо работать в широком интервале  $pH$ .

Список литературы: 1. ГОСТ 8.120-74. Государственный первичный эталон и общесоюзная поверочная схема для средств измерений  $pH$ . 2. ГОСТ 8.134-74. Шкала  $pH$  водных растворов. 3. ГОСТ 8.135-74. Фиксаналы для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда. 4. Лабораторный  $pH$ -метр-милливольтметр  $pH-121$ . Техническое описание и инструкция по эксплуатации.

Поступила в редколлегию 9.12.85.

УДК 541.134+543.252.1

Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук, О. Г. МАСЛИЯ,  
Г. Н. ТРОЯН

# КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Составной частью метрологического обеспечения потенциометрии с перхлорат-селективным электродом являются данные о коэффициентах активности перхлорат-ионов ( $f_{ClO_4}$ ). В литературе они практически отсутствуют. В условной шкале ионных активностей по Бейтсу — Робинсону [1] не предусмотрен

Таблица 3

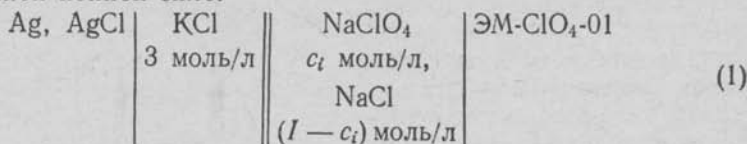
| Единицы<br>адреса | Десятки адреса |     |              |     |
|-------------------|----------------|-----|--------------|-----|
|                   | 0              |     | 1            |     |
|                   | Коман-<br>да   | Код | Коман-<br>да | Код |
| 0                 | —              | 11  | —            | 11  |
| 1                 | ИП2            | 62  | С/П          | 50  |
| 2                 | ИП1            | 61  | БП           | 51  |
| 3                 | —              | 11  | 00           | 00  |
| 4                 | ÷              | 13  |              |     |
| 5                 | ИП2            | 62  |              |     |
| 6                 | 1              | 01  |              |     |
| 7                 | +              | 10  |              |     |
| 8                 | ×              | 12  |              |     |
| 9                 | 1              | 01  |              |     |



расчет коэффициентов активности для отрицательно гидратированных ионов, каким является  $\text{ClO}_4^-$ . Использование реальных коэффициентов активности [2] для расчета  $f_{\text{ClO}_4^-}$  возможно лишь при введении дополнительных допущений. В [3] приведены (в виде графиков) результаты определения  $f_{\text{ClO}_4^-}$  по данным потенциометрии в цепях с переносом в растворах  $\text{NaClO}_4$  с молярной концентрацией от  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л до насыщенного раствора. Однако в этой работе по-видимому был неточно определен угловой коэффициент ( $k$ ) электродной функции, так как при градуировке использованы разбавленные растворы перхлората с заметно меняющимся диффузионным потенциалом.

В данной работе для определения  $f_{\text{ClO}_4^-}$  в водных растворах  $\text{NaClO}_4$  использовалась методика [4].

Электродную функцию перхлорат-селективных электродов ЭМ- $\text{ClO}_4-01$  исследовали при  $25^\circ\text{C}$  в цепи с переносом при постоянной ионной силе:



При  $I = 1$  моль/л и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\leq c_i \leq 0,1$  моль/л ионы  $\text{Cl}^-$  практически не влияли на функцию перхлорат-селективных электродов, а значения угловых коэффициентов для четырех экземпляров ЭМ- $\text{ClO}_4-01$  отличались от теоретического:  $(58,5 \pm \pm 0,3)$  мВ;  $(58,1 \pm 0,7)$  мВ;  $(58,2 \pm 0,4)$  мВ;  $(58,1 \pm 0,4)$  мВ.

Из измерений при  $I = 3$  моль/л оценено значение коэффициента селективности  $K_{\text{ClO}_4, \text{Cl}}^{\text{Pot}} \sim 1 \cdot 10^{-5}$ . Относительная погрешность за счет мешающего влияния ионов фона равна  $K_{\text{ClO}_4, \text{c}}^{\text{Pot}} \times \times c (\text{NaCl})/c(\text{ClO}_4^-)$ ; она не должна превышать погрешности измерения э. д. с.:

$$K_{\text{ClO}_4, \text{Cl}}^{\text{Pot}} \cdot c (\text{NaCl}) / c (\text{ClO}_4^-) < 0,04 s_E,$$

где  $s_E$  — стандартное отклонение измерений э. д. с., мВ; 0,04 — относительное изменение концентрации при изменении э. д. с. на 1 мВ. Поэтому концентрация фоновго электролита  $\text{NaCl}$  при работе с ЭМ- $\text{ClO}_4-01$  должна соответствовать условию:

$$c (\text{NaCl}) < \frac{0,04 \cdot s_E \cdot c (\text{ClO}_4^-)}{K_{\text{ClO}_4, \text{Cl}}^{\text{Pot}}} = 4 \cdot 10^3 s_E c (\text{ClO}_4^-). \quad (2)$$

На основании измерения э. д. с. в цепи с переносом в растворах  $\text{NaClO}_4$  при  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\leq c_i \leq 0,1$  моль/л и в растворах  $\text{NaClO}_4$  при  $c (\text{ClO}_4^-) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л на фоне  $\text{NaCl}$  в диапазоне ионной силы до 3 моль/л были рассчитаны значения  $E'_i$

$$E'_i = E_i + k \lg c (\text{ClO}_4^-) = E^0 + E_{\text{диф}} - k \lg f_{\text{ClO}_4^-}, \quad (3)$$

где  $E_{\text{диф}}$  — диффузионный потенциал.

По методу наименьших квадратов определены параметры аппроксимирующей функции:

$$E'_i = E^\infty - k(a_1 \sqrt[3]{T} + a_2 I). \quad (4)$$

Значения параметров  $a_1$  и  $a_2$ , полученные на разных диапазонах концентрации, приведены в табл. 1. Параметр  $E^\infty$  для разных экземпляров электродов имеет разные значения и в таблице не представлен.

Таблица 1

| Состав раствора                | Число серий | Диапазон $I$ , моль/л   | $a_1$  | $s_{a_1}^2$         | $a_2$ | $s_{a_2}^2$       |
|--------------------------------|-------------|-------------------------|--------|---------------------|-------|-------------------|
| $\text{NaClO}_4$               | 7           | $1 \cdot 10^{-2} - 0,1$ | -0,402 | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | —     | —                 |
| $\text{NaClO}_4$               | 7           | $1 \cdot 10^{-5} - 0,1$ | -0,383 | $7 \cdot 10^{-5}$   | —     | —                 |
| $\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$ | 11          | $1 \cdot 10^{-2} - 3,0$ | -0,412 | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | 0,075 | $3 \cdot 10^{-6}$ |

Зависимость  $E'_i$  от ионной силы (рис. 1, кривая 1; рис. 2) определяется изменением как  $E_{\text{диф}}$ , так и  $-\lg f_{\text{ClO}_4}$ , причем знаки

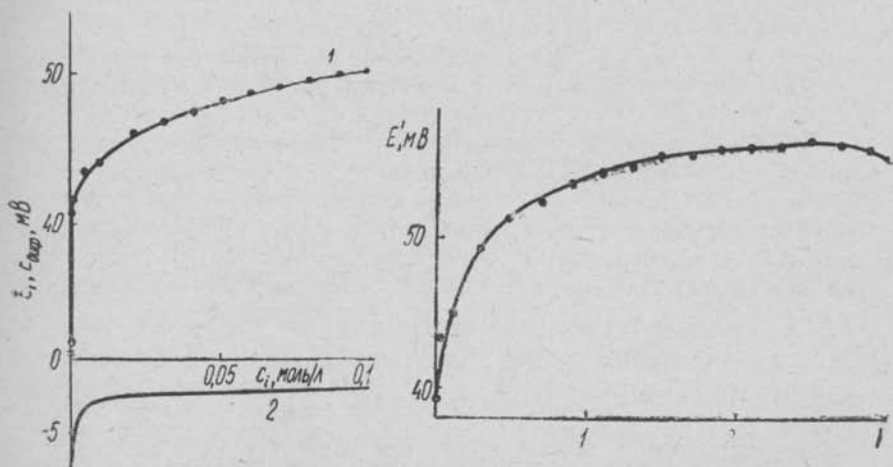


Рис. 1. Зависимость  $E'_i$  и  $E_{\text{диф}}$  от концентрации раствора  $\text{NaClO}_4$ :  
1 — значения  $E'_i$  по уравнению (3); 2 — значения  $E_{\text{диф}}$  по уравнению Гендерсона

Рис. 2. Зависимость  $E'_i$  от ионной силы растворов  $\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$ ,  
 $c(\text{NaClO}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л

этих эффектов одинаковы. Судя по приближенной оценке на основании уравнения Гендерсона, изменение  $E_{\text{диф}}$  наиболее существенно при  $c_i < 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. При больших  $c_i$  полагаем

$E_{\text{диф}} = \text{const}$ , и тогда  $f_{\text{ClO}_4}$  можно рассчитать в соответствии с уравнением:

$$\lg f_{\text{ClO}_4} = a_1 \sqrt[3]{I} + a_2 I, \quad (5)$$

используя  $a_1 = -0,402$ ,  $a_2 = 0$  для растворов  $\text{NaClO}_4$  и  $a_1 = -0,412$ ,  $a_2 = 0,075$  для растворов  $\text{NaCl} + \text{NaClO}_4$  (табл. 2).

Изменение  $E_{\text{диф}}$  при  $c_i < 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л вызывает погрешности при определении малых концентраций  $\text{ClO}_4^-$ . Их можно устранить, повышая ионную силу анализируемого раствора и раствора для градуировки введением  $\text{NaCl}$  при соблюдении неравенства (2). Если фоновый электролит вводить нежелательно, то установку с перхлорат-селективным электродом в диапазоне  $1 \times 10^{-5}$  моль/л  $< c_i < 0,1$  моль/л следует градуировать по растворам  $\text{NaClO}_4$  в соответствии с уравнением

$$E_i = E^\circ - k (\lg c_i - 0,383 \sqrt[3]{c_i}), \quad (6)$$

в котором последнее слагаемое учитывает влияние ионного фона на  $E_{\text{диф}}$  и на  $\lg f_{\text{ClO}_4}$ .

Учет изменения  $E_{\text{диф}}$  на основании уравнения Гендерсона при анализе разбавленных растворов не устраняет полностью соответствующей погрешности, о чем свидетельствует сопоставление результатов расчета и эксперимента: для растворов  $\text{NaClO}_4$  с молярными концентрациями  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л и  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\Delta E_{\text{диф}}$  по уравнению Гендерсона — 3,4 мВ, а по данным эксперимента:  $\Delta E_{\text{диф}} = E'_1 E'_2 - 0,402k (\sqrt[3]{1 \cdot 10^{-5}} - \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-2}}) = -5,1$  мВ, где  $E'_1$  и  $E'_2$  — значения  $E'$  для растворов  $\text{NaClO}_4$  с молярной концентрацией  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л соответственно.

Список литературы: 1. Roger G. Bates. The Problem of the Single Ion Activity Denki Kagaku. — 1978. — 46, № 9. — Р. 480—484. 2. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. — Л.: Химия, 1985. — 176 с. 3. Хохлова А. И. Шишин Л. П., Черникова Г. Е. Изучение коэффициентов активности  $\text{ClO}_4^-$ -ионов и гидратация в водных растворах // Журн. физ. химии, — 1983, № 57. С. 2736—2739. 4. Комарь Н. П. Логинова Л. П. Параметры рCl-метрической установки в растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$  // Журн. физ. химии. — 1975. — 49, № 9. — С. 2434—2435.

Поступила в редколлегию 11.12.85.

Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук, Е. А. РЕШЕТНЯК,  
В. Н. ПОДНОС, М. Н. ПЕТИК

# ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ФОНА НА Э. Д. С. ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ С КАЛИЙ-СЕЛЕКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Определение коэффициентов активности ионов по измерениям э. д. с. гальванических цепей с переносом [1] основано на исследовании зависимости от ионной силы функции  $E'$ :

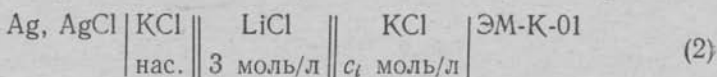
$$E' \equiv E - \frac{k}{z_X} \lg c_X = E^0 + E_{\text{диф}} + \frac{k}{z_X} \lg f_X, \quad (1)$$

где  $E$  — э. д. с. цепи с переносом;  $E_{\text{диф}}$  — диффузионный потенциал;  $c_X$ ,  $f_X$  и  $z_X$  — концентрация, коэффициент активности и заряд потенциалоопределяющего иона  $X$ .

Влияние ионного фона на  $E'$  включает изменение  $\lg f_X$  и  $E_{\text{диф}}$ . Разделение этих эффектов основано на учете «идеальной» части диффузионного потенциала [1] по уравнению Гендерсона или на предположении о том, что при изменении состава раствора в некотором диапазоне концентраций диффузионный потенциал практически постоянен.

Различные подходы к разделению обсуждаемой зависимости на составляющие удобнее всего сопоставить для растворов хлорида калия, где различия коэффициентов активности катиона и аниона, по общепринятым представлениям, минимальны [1]. Поэтому различные варианты разделения можно проанализировать, сопоставляя полученные коэффициенты активности ионов со средними коэффициентами активности.

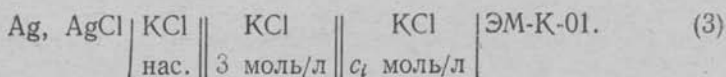
В данной работе были измерены э. д. с. цепи с переносом:



в диапазоне концентрации  $\text{KCl}$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 1 моль/л.

Электродная функция мембранных электродов ЭМ-К-01 исследовалась в растворах, содержащих  $\text{KCl}$  с молярной концентрацией от  $2 \cdot 10^{-3}$  до 0,1 моль/л и добавки  $\text{LiCl}$  до общей ионной силы 0,3 моль/л. Изменение э. д. с. за счет влияния ионов  $\text{Li}^+$  не превышало погрешности измерения ( $K_{\text{K, Li}}^{\text{Pot}} = 1 \cdot 10^{-4}$ , стандартное отклонение измерений э. д. с.  $\sigma_E = 5 \cdot 10^{-4}$  В).

Использование  $\text{LiCl}$  в жидкостном соединении исключает диффузию  $\text{K}^+$  из полуэлемента сравнения, но повышает  $|E_{\text{диф}}|$  по сравнению с цепью:



Значения  $E_{\text{диф}}$ , рассчитанные по уравнению Гендерсона для цепей (2) и (3), представлены на рис. 1.

Для цепи (2) величина  $E'$  (рис. 2, 1) возрастает при увеличении  $c(\text{KCl})$ , что свидетельствует о преобладании изменения  $E_{\text{диф}}$  по сравнению с изменением  $\lg f_{\text{K}}$ .

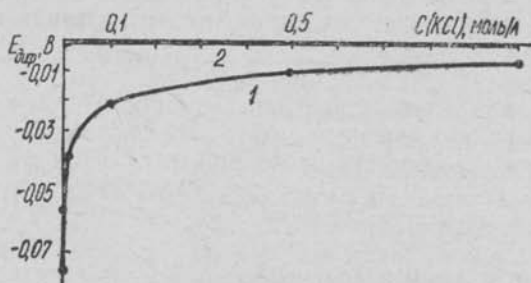


Рис. 1. Оценка диффузионного потенциала по уравнению Гендерсона:

1 — для цепи (2); 2 — для цепи (3)

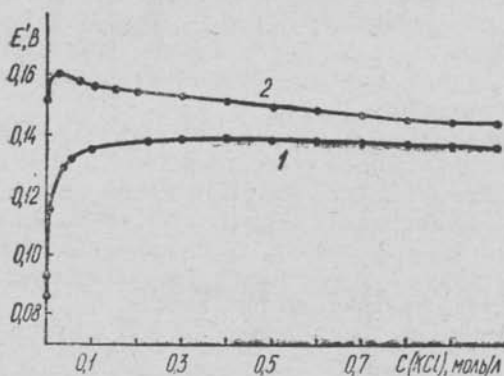
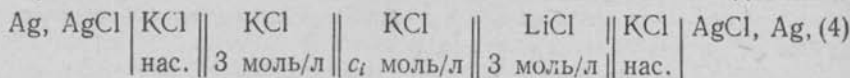


Рис. 2. Зависимость  $E'$  от  $c(\text{KCl})$ :

1 — для цепи (2); 2 — для цепи (3)

В цепи (4) измерены разности диффузионных потенциалов, обусловленные заменой  $\text{LiCl}$  на  $\text{KCl}$  в жидкостном соединении:



что позволило рассчитать значения  $E'$  для цепи (3). Зависимость этой величины от  $c(\text{KCl})$  (рис. 2, 2) определяется изменением  $\lg f_{\text{K}}$  и изменением  $E_{\text{диф}}$  на границе раздела растворов  $\text{KCl}$  с молярными концентрациями 3 моль/л и  $c_i$  моль/л. По виду кривой 2, рис. 2, можно предположить, что при  $1 \cdot 10^{-2} < c_i < 1$  моль/л преобладает изменение  $\lg f_{\text{K}}$ , а изменение  $E_{\text{диф}}$ ,

согласно оценке «идеальной» составляющей диффузионного потенциала (рис. 1, 1), не превышает 1 мВ, что сопоставимо с погрешностью измерения э. д. с.

Пренебрегая этими изменениями и используя зависимость

$$\lg f_{K,i} = a_1 \sqrt[3]{c_i} + a_2 c_i, \quad (5)$$

получили систему уравнений:

$$E'_i = E^\circ + k (a_1 \sqrt[3]{c_i} + a_2 c_i), \quad (6)$$

где  $E^\circ = E^0 + E_{\text{диф}}$ .

Для аппроксимации зависимости  $E'$  от  $c_i$  (рис. 2, 2) в исследованном диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 1 моль/л использовали уравнение

$$E'_i = E^\circ + k (a_1 \sqrt[3]{c_i} + a_2 c_i) + a_3 \lg c_i, \quad (7)$$

где последнее слагаемое аппроксимирует зависимость  $E_{\text{диф}}$  от  $c_i$  в соответствии с уравнением Гендерсона.

В табл. 1 приведены значения параметров функций (6) и (7), рассчитанные по методу наименьших квадратов. При обработке системы уравнений (7) параметр  $a_2$  оказался статистическим нулем.

Таблица 1

| Уравнение | $a_1$  | $s_{a_1}^2$         | $a_2$ | $s_{a_2}^2$         | $a_3$               | $s_{a_3}^2$         |
|-----------|--------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|
| (6)       | -0,21  | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | -0,13 | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | —                   | —                   |
| (7)       | -0,633 | $5,4 \cdot 10^{-5}$ | —     | —                   | $6,1 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-8}$ |

В табл. 2 сопоставлены значения  $f_K$ , соответствующие функции (5), со средними коэффициентами активности КСl и значениями  $f_K = f_{\pm}^2 / f_{\text{Cl}}$ , где  $f_{\text{Cl}}$  взяты из работы [2]. Полученные значения  $f_K$  практически не отличаются от средних коэффициентов

Таблица 2

| $I$ моль/л        | $f_K = \text{anti } \lg (-0,21 \times \sqrt[3]{I} - 0,13I)$ | $f_K = \text{anti } \lg (-0,633 \sqrt[3]{I})$ | $f_{\pm \text{KCl}}$ | $f_{\pm \text{KCl}}^2 / f_{\text{Cl}}$ |
|-------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------|
| $1 \cdot 10^{-5}$ | 0,99                                                        | 0,97                                          | —                    | —                                      |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,98                                                        | 0,93                                          | —                    | —                                      |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,95                                                        | 0,86                                          | 0,96                 | —                                      |
| 0,01              | 0,90                                                        | 0,73                                          | 0,90                 | —                                      |
| 0,05              | 0,82                                                        | 0,58                                          | 0,82                 | —                                      |
| 0,1               | 0,78                                                        | 0,51                                          | 0,77                 | 0,76                                   |
| 0,2               | 0,71                                                        | 0,43                                          | 0,72                 | 0,70                                   |
| 0,5               | 0,59                                                        | 0,31                                          | 0,65                 | 0,60                                   |
| 0,7               | 0,53                                                        | 0,27                                          | —                    | —                                      |
| 1,0               | 0,46                                                        | 0,23                                          | 0,60                 | 0,52                                   |



активности KCl вплоть до  $c(\text{KCl}) = 0,3$  моль/л. Возможность экстраполяции  $\lg f_K$  с помощью зависимости (5) за нижнюю границу значений  $c_i$ , использованных при расчете параметров, подтверждается как равенством  $f_K$  и  $f_{\pm}$  при  $c_i = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, так и соответствием полученных  $\lg f_K$  предельному закону Дебая — Хюккеля при  $c_i < 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Различие  $f_K$  и  $f_{\pm}$  при  $c(\text{KCl}) > 0,3$  моль/л не может быть обусловлено влиянием  $E_{\text{диф}}$ , которое должно проявляться в разбавленных растворах, и согласуется с различием  $f_K$  и  $f_{\pm}$  [2].

В табл. 3 приведены рассчитанные на основании полученных данных значения  $E_{\text{диф}}$  цепи (3). Изменение этой величины

Таблица 3

| $i$ моль/л        | $E_{\text{диф}}$ (Гендерсон) мВ | $E_{\text{диф}} = E' - E^{\infty} - k \lg f_K$ мВ |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|
| $1 \cdot 10^{-4}$ | -1,8                            | -9,5                                              |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | -1,5                            | -4,2                                              |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | -1,4                            | -3,5                                              |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | -1,1                            | -1,2                                              |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | -1,0                            | -1,1                                              |

( $\Delta E_{\text{диф}} = 8,4$  мВ при изменении  $c_i$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) необходимо учитывать при анализе разбавленных растворов, если для градуировки потенциометрической установки используются данные, полученные в более концентрированных растворах. Уравнение Гендерсона не позволяет полностью учесть это изменение.

Аппроксимация зависимости  $E'$  уравнением (7) не обеспечивает полного разделения эффектов изменения  $E_{\text{диф}}$  и  $\lg f_K$  (значения  $f_K$  занижены, табл. 2), однако позволяет градуировать цепь (3) на всем диапазоне  $c(\text{KCl})$  — от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 1 моль/л в соответствии с уравнением

$$E = E^{\infty} + 0,0061 \lg c + k(\lg c - 0,633 \sqrt{c}). \quad (8)$$

Список литературы: 1. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. — Л.: Химия, 1985. — 176 с. 2. Комарь Н. П., Логинова Л. П. Параметры pCl-метрической установки в растворах NaCl, KCl, HCl // Журн. физ. химии. — 1975. — 49, № 9. — С. 2434—2435.

Поступила в редколлегию 11.12.85.

УДК 543.812

Л. И. ИНДЫК, канд. хим. наук,  
В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук, ЛЕ ТХОАН

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ ПО МЕТОДУ К. ФИШЕРА

В ряде методов аналитической химии используются в качестве стандартов карбоновые и дикарбоновые кислоты, их соли [1—3].

Основное требование, предъявляемое к веществам, которые используются в качестве стандартов, — их стабильность при хранении и малая гигроскопичность [4].

Мы исследовали содержание воды в щавелевой, глутаровой, адипиновой, пимелиновой и малеиновой кислотах, очищенных перекристаллизацией реактивов. Щавелевую кислоту очищали по методике, описанной в работе [5].

Глутаровую кислоту (100 г) квалификации ч. растворяли в 150 мл дважды перегнанной воды при нагревании на водяной бане до 70—90 °С. Раствор фильтровали через стеклянный фильтр № 2, охлаждали в холодильнике в течение суток. Кристаллы отделили на стеклянном фильтре, промыли 2—3 раза охлажденной водой. Кислоту перекристаллизовали вторично, как описано выше. Сушили при комнатной температуре ( $T_{пл}$  98—99 °С).

Адипиновую (ч.д.а.), пимелиновую (ч.) и малеиновую (ч.) кислоты перекристаллизовывали, как и глутаровую кислоту, из воды;  $T_{пл}$  очищенных реактивов соответственно 152—153°, 104° и 138—139 °С.

Концентрированный реактив Фишера (массовая концентрация по воде от 2,5 до 3 мг/мл) готовили из продажного двухрастворного реактива; 100 мл раствора № 1 (диоксид серы в пиридине) смешивали с 217 мл раствора № 2 (иод в метаноле). Раствор стандартизовали по воде спустя 1 сутки.

Разбавленный реактив Фишера (массовая концентрация по воде от 0,25 до 0,30 мг/мл) готовили из концентрированного. К 50 мл концентрированного реактива добавляли 350 мл метанола, осушенного, перегнанного, с массовой долей воды ~0,02 %. Раствор стандартизовали по воде и дигидрату щавелевой кислоты (дважды перекристаллизованной, как описано выше) спустя 1 сутки.

Воду в очищенных дикарбоновых кислотах определяли по методу К. Фишера — по макро- и микрометоду с амперометрическим окончанием с двумя индикаторными электродами на установке типа ПМВ [6]. В технике анализа использовано фортитрование с растворителем — метанолом, предварительно осушенном и перегнанным [6, 7].

Навеску анализируемой кислоты массой 0,1—0,3 г взвешивали в тefлоновом бюксе и быстро переносили вместе с бюксом в ячейку для титрования, где предварительно фортитровали 3—5 мл метанола. Для анализа щавелевой кислоты использовали концентрированный реактив Фишера, для остальных кислот — разбавленный.

Определение массовой доли воды в дикарбоновых кислотах с помощью стандартного реактива Фишера приведено в таблице. Согласно полученным результатам массовая доля воды в исследуемых кислотах — от 0,1 до 0,3 % (за исключением дигидрата щавелевой кислоты). Массовая доля воды в дигидрате щавелевой

| Кислота     | Массовая концентрация реактива Фишера, мг/мл | n | Массовая доля воды, % | $P=0,95$          | $S_r$ |
|-------------|----------------------------------------------|---|-----------------------|-------------------|-------|
| Щавелевая   | 2,538                                        | 8 | 29,18                 | 0,14              | 0,005 |
| Глутаровая  | 0,210                                        | 7 | 0,0901                | $6 \cdot 10^{-4}$ | 0,007 |
| Адипиновая  | 0,193                                        | 9 | 0,127                 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,011 |
| Пимелиновая | 0,185                                        | 9 | 0,0644                | $3 \cdot 10^{-4}$ | 0,006 |
| Малеиновая  | 0,312                                        | 5 | 0,287                 | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,013 |

кислоты составляет 29,18 %, что соответствует формуле  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2,06 \text{ H}_2\text{O}$ . При анализе щавелевой кислоты квалификации х. ч., очищенной перекристаллизацией из воды, термогравиметрическим методом получено содержание воды в молях  $2,018 \pm \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$ . Найдено, что реактивный моногидрат гидратартрата натрия соответствует составу  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot (1,12 \pm 0,08) \text{ H}_2\text{O}$ . После перекристаллизации реактива из воды термогравиметрическим методом установлено содержание воды, равное  $1,03 \pm \pm 0,03$  моля.

**Список литературы:** 1. Пилипенко А. Т. Органические аналитические реагенты // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.— 1980.— 25, вып. 6.— С. 651—662. 2. Химические реактивы и препараты / Под ред. В. И. Кузнецова.— М.— Л.: Госхимиздат, 1953.— 669 с. 3. Митчел Дж. и Смит Д. Акваметрия / Пер. с англ. под ред. Б. М. Беркенгейма.— М.: Изд-во иностр. лит., 1952.— 427 с. 4. Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ.— Пер. с англ.; Под ред. Ю. А. Клячко.— М.: Химия, 1979.— 624 с. 5. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ.— М.: Высш. шк., 1968.— 328 с. 6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Химия, 1975.— С. 176—196. 7. Львов А. М., Климова В. А., Палий А. И. Новый вариант микрометода определения воды реактивом Фишера // Журн. аналит. химии.— 1964, 19, вып. 11. С. 1366—1371.

Поступила в редколлегию 16.12.85.

УДК-547.724+547.732+543.422.25

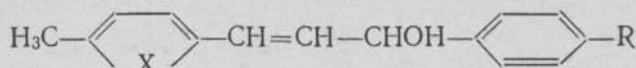
Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук,  
Н. Ф. ПЕДЧЕНКО, канд. хим. наук,  
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕДАЧИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЛИЯНИЙ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И КОНФОРМАЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ В АРИЛГЕТАРИЛПРОПЕНОЛАХ МЕТОДОМ ПМР

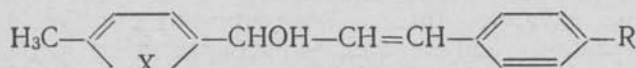
Наличие в молекулах  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных спиртов цепи связей углеродных атомов различной гибридизации обуславливает интерес к этим соединениям при изучении взаимного влияния

отдельных атомных группировок и конформационной подвижности в органических соединениях. Более подробно изучены ароматические  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные спирты [1, 2], а исследование их гетероциклических аналогов практически не проводилось.

В данной работе синтезированы систематические ряды 5-метилпроизводных фурановых и тиафеновых аналогов халкола:



I X = O, III X = S



II X = O, IV X = S

где R — NO<sub>2</sub>, Cl, Br, H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и измерены их спектры ПМР в дейтероацетоне и четыреххлористом углероде.

В спектрах ПМР спиртов (I—IV) сигналы ароматических, гетероциклических и алифатических протонов однозначно интерпретируются по их мультиплетности и интенсивности.

Представления об изменении электронной плотности на атомах пропенолового фрагмента —CH=CH—CHON изучаемых спиртов за счет влияния заместителей R получено из сравнения экспериментальных значений химических сдвигов соответствующих протонов. Использование химических сдвигов, как меры электронной плотности на атомах, логически вытекает из их природы и в данном случае оправдано, так как вклад в их численные значения эффекта магнитной анизотропии изменяющейся арильной группировки через пространство в ряду структурно подобных соединений можно считать постоянным. О том, что изменение значений химических сдвигов ( $\delta$ ) протонов алифатической цепи определяется электронной природой заместителя, свидетельствует их хорошая корреляция с  $\sigma$ -константами по уравнению  $\delta_R - \delta_H = \rho\sigma$  в каждом из рядов I—IV. Полученные значения  $\rho$  приведены в таблице.

| №<br>п/п | Ряды                                                                                        | $\rho$ |       |                |                |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|----------------|----------------|
|          |                                                                                             | ОН     | СН    | H <sub>α</sub> | H <sub>β</sub> |
| I        | H <sub>3</sub> C—C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O—CH=CH—CHON—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R | 0,417  | 0,143 | —0,033         | 0,084          |
| II       | H <sub>3</sub> C—C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O—CHON—CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R | 0,227  | 0,065 | 0,327          | 0,166          |
| III      | H <sub>3</sub> C—C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S—CH=CH—CHON—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R | 0,515  | 0,176 | —0,035         | 0,074          |
| IV       | H <sub>3</sub> C—C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S—CHON—CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R | 0,244  | 0,094 | 0,298          | 0,137          |

При рассмотрении найденных значений  $\rho$  следует отметить существенно различную чувствительность химических сдвигов протонов в пределах одного ряда соединений. Так, химические сдвиги  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов в рядах II и IV с ростом электроноакцеп-

торных свойств заместителей возрастают (положительные значения  $\rho$ ). В изомерных рядах I и III с ростом электроноакцепторных свойств заместителей возрастает только химический сдвиг  $\beta$ -протона, а химический сдвиг  $\alpha$ -протона при этом уменьшается (отрицательные значения  $\rho$ ). Вытекающие из эксперимента различия в изменениях химических сдвигов протонов в цепи химических связей фрагмента  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHON}$  можно трактовать как изменение полярности, тесно связанной с реакционной способностью соединений.

При исследовании реакционной способности важное значение имеет также знание конформаций и структуры молекул в растворах. Очевидно, пространственное строение изучаемых ненасыщенных спиртов определяется величинами углов вращения вокруг одинарных связей  $=\text{CH}-\text{CH}$  и  $\text{C}-\text{O}$ . Этот процесс можно обнаружить и экспериментально изучить с помощью констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) в спектрах протонного магнитного резонанса, которые позволяют установить химическое окружение отдельного ядра в молекуле и проследить за возможными изменениями этого окружения в динамическом равновесии конформеров. Так как известно, что вращение вокруг указанных одинарных связей в шкале времени ПМР является быстрым, экспериментальные КССВ представляют собой величины, усредненные по всем возможным конформерам с учетом их относительной концентрации.

Виниленовые протоны образуют спин-спиновую систему типа АВ с КССВ  $=15,5 \pm 0,2$  Гц, что указывает на транс расположение протонов относительно двойной связи. Следовательно, можно с уверенностью утверждать, что при восстановлении ненасыщенных кетонов до спиртов геометрия расположения водородных атомов относительно двойной связи не изменяется. Значения КССВ для всех синтезированных спиртов не зависят от заместителей R.

В группах  $=\text{CH}-\text{CH}$  и  $\text{CH}-\text{OH}$  вицинальные константы спин-спинового взаимодействия обнаруживают более сложную зависимость от строения спиртов и условий проведения эксперимента. Их величины непосредственно связаны с конформационной подвижностью молекулы спирта. Из данных спектров ПМР следует, что значение вицинальной константы спин-спинового взаимодействия протонов фрагмента  $=\text{CH}-\text{CH}$  при больших (0,5 М) концентрациях спиртов в четыреххлористом углеороде составляет около 6 Гц. При уменьшении концентрации спирта до 0,1 М указанные константы уменьшаются и при экстраполяции их на бесконечное разбавление стремятся к значениям  $3,6 \pm 0,2$  Гц. Из соотношения Карплуса [3] следует, что двугранный угол между плоскостями, в которых находятся взаимодействующие протоны, может составлять  $60^\circ$  или  $120^\circ$ . Так как внутримолекулярная водородная связь (ВВС)  $\text{OH} \cdots \text{C}=\text{C}$ , доказанная при помощи ИК-спектроскопии [4], может реализоваться

только в цис-расположении, то угол, равный  $60^\circ$ , следует считать более вероятным.

Таким образом, в изучаемых соединениях громоздкие гетерильный и арильный радикалы блокируют свободное вращение вокруг  $=\text{CH}-\text{CH}$ , а ВВС  $\text{OH}\dots\pi$  стабилизирует положение гидроксильной группы около арилиденового фрагмента.

При использовании в качестве растворителя дейтероацетона значения КССВ фрагмента  $=\text{CH}-\text{CH}$  во всех случаях больше, чем в четыреххлористом углероде, и равны  $6,5 \pm 0,3$  Гц. Естественно предположить, что ацетон, образуя водородную связь с гидроксильной группой, изменяет тем самым пространственное окружение одинарной связи  $=\text{CH}-\text{CH}$ . Последнее приводит к разрыву слабой ВВС  $\text{OH}\dots\pi$  и повороту насыщенного фрагмента вокруг связи  $=\text{CH}-\text{CH}$  на некоторый угол, что улучшает пространственные условия образования межмолекулярной водородной связи спирта с ацетоном. Согласно наблюдаемой вицинальной константе угол  $\phi$  увеличивается до  $150^\circ$ . По-видимому, аналогичный сдвиг конформационного равновесия происходит и при образовании самоассоциатов спирта в четыреххлористом углероде.

Величина КССВ в группе  $\text{HC}-\text{OH}$  для спиртов с расположенными вдали от этой группы гетероциклом (I и III), как и в изученных ранее халколах [1], не зависит от заместителей и равна  $4,0 \pm 0,1$  Гц. Присоединение гетероцикла вблизи гидроксильной группы увеличивает указанную КССВ до  $5,0 \pm 0,1$  Гц, причем влияние тиофенового и фуранового колец на константу одинаково. Обнаруженное экспериментально некоторое увеличение КССВ в группе  $\text{HC}-\text{OH}$  при переходе от халколов к арилгетарилпропенолам может указывать на определенные изменения в пространственном строении последних. Однако влияние гетероциклов на конформационное равновесие в изученных спиртах, по-видимому, незначительно.

Все необходимые для исследования спирты получены избирательным восстановлением борогидридом натрия [5] соответствующих кетонов в метаноле или метанол-диоксановых (2:3) растворах, очищены перекристаллизацией или вакуумной перегонкой. Спектры ПМР измерялись на спектрометре «Tesla» BS-487-B при комнатной температуре. Химические сдвиги определялись относительно тетраметилсилана, точность измерений составляет  $\pm 0,002$  м. д.

Список литературы: 1. Спектры ПМР и передача влияния заместителей в халколах и их тиофеновых аналогах / Н. С. Пивненко, Л. М. Грин, Р. И. Погонина и др. — Теорет. и эксперим. химия. — 1972. — 8, № 1. С. 78—83. 2. Спектры ПМР и пространственное строение  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных спиртов / Н. С. Пивненко, Р. И. Погонина, Л. М. Грин и др. — Материалы 1-й Всесоюз. конф. по динамической стереохимии и конформационному анализу. — Одесса, 1970. — С. 60—65. 3. Karplus M. Contact Electron. Spin Coupling of Nuclear Magnetic Moments // T. Chem. Phys. — 1959. — 30, 1. P. 11—15. 4. Пивненко Н. С., Педченко Н. Ф., Лаврушин В. Ф. Строение и электронные



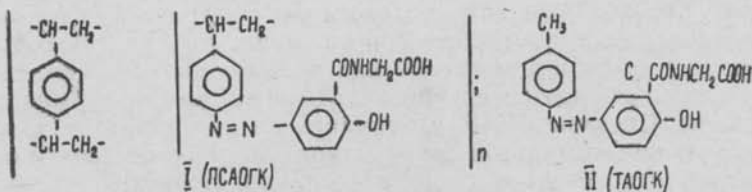
УДК 618:574:538.144/52:547

Н. И. ГУЛЯЕВА, канд. хим. наук,  
Б. М. КОЛЕСНИКОВА, канд. хим. наук,  
Р. И. ПЕТРОВА

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛАЗО-2-ОКСИГИППУРОВОЙ КИСЛОТЫ МАКРОПОРИСТОГО СТРОЕНИЯ

Ранее нами был изучен комплексит полистиролазосалициловая кислота (ПСАСК) [1] и показано, что макропористые образцы полимеров в кинетическом отношении имеют преимущества перед своими аналогами гелевой структуры.

Продолжая поиск путей использования макропористых образцов сополимеров стирола, мы воспользовались результатами работы [2] об активности карбоксиламидных групп бензойной кислоты и ее оксипроизводных в составе полимеров в реакциях с ионами тяжелых металлов и провели синтез макропористых комплекситов-полистиролазо-2-оксигиппуровой кислоты I (ПСАОГК) различного состава и исследование некоторых физико-химических свойств этих веществ. В качестве низкомолекулярного аналога изучаемых комплекситов была выбрана *n*-толуолазо-2-оксигиппуровая кислота (ТАОГК), способность которой к комплексообразованию мы изучили спектрофотометрическим методом в реакции с нитратом меди



Для исследования были выбраны образцы сополимеров стирола с дивинилбензолом производства Черкасского химкомбината состава 12/80 и 16/100, где числитель указывает количество дивинилбензола (г), а знаменатель — количество бензина на 100 г мономерной смеси, которая применяется при получении макропористых полимеров.

Синтез комплекситов ПСАОГК осуществляли путем полимер-аналогичных превращений по уже описанной методике [1] по

схеме: полистирол→полинитростирол→полиаминостирол→полистиролдиазонийхлорид→полистиролазо-2-оксигиппуровая кислота (ПСАОГК).

Необходимую для стадии азосочетания 2-оксигиппуровую кислоту мы получали подобно методике [3] по схеме: ацетилсалициловая кислота→2-ацетоксибензоилхлорид→2-ацетоксигиппуровая кислота →2-оксигиппуровая кислота.

2-Ацетоксибензоилхлорид синтезировали в двухгорлой круглодонной колбе, снабженной холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, куда помещали 9 г (0,05 моль) ацетилсалициловой кислоты, 10 мл дихлорэтана, после чего в течение 30 минут прибавляли 5 мл (0,0692 моль) хлористого тионила. Смесь нагревали на парафиновой бане до 45° и в колбу для ускорения реакции добавляли 0,5 мл диметилформамида. При этом наблюдали бурное выделение газов, после прекращения которого смесь нагревали до 70° и выдерживали ее при этой температуре еще 4 часа. Отогнав при атмосферном давлении дихлорэтан (62—82°), под вакуумом перегоняем 2-ацетоксибензоилхлорид в виде темного масла. Выход 6 г.

2-Ацетоксигиппуровая кислота образуется из 2-ацетоксибензоилхлорида и глицина по методике: к раствору 1,87 г (0,025 моль) глицина в 5 мл воды прилили раствор 1,3 г в 2 мл воды и затем сюда по каплям при охлаждении льдом при перемешивании прибавили 5,4 г (0,038 моль) 2-ацетоксибензоилхлорида, постоянно после каждого прибавления хлорангидрида контролируя среду в колбе с тем, чтобы она была щелочной. Для этого по мере необходимости приливаем 10 %-ный раствор едкого натра. Смесь выдерживаем до полного исчезновения запаха хлорангидрида. После этого 2-ацетоксигиппуровую кислоту высаживаем прибавлением концентрированного раствора соляной кислоты до кислой реакции (на конго), выпадает масло, которое подвергаем гидролизу.

2-Оксигиппуровая кислота образуется при гидролизе ранее полученного ее ацетильного производного путем растворения продукта предыдущей стадии в 200 мл воды и кипячением полученного раствора в течение 15 минут. Выпавшие бледно-розовые кристаллы имеют  $T_{пл}$  173° [3].

*p*-Толуолазо-2-оксигиппуровую кислоту (ТАОГК) получали общим методом азосочетания *p*-толилдиазонийсульфата с 2-оксигиппуровой кислотой с последующей перекристаллизацией полученного моноазокрасителя из воды.

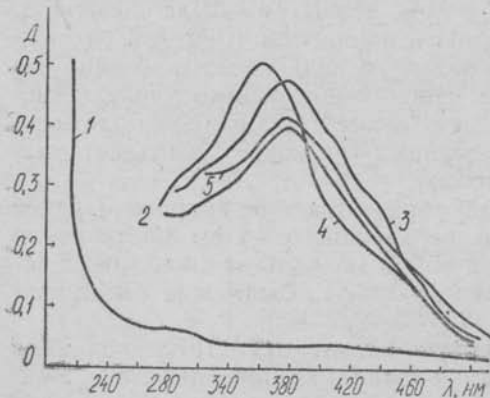
Для полученных комплексов ПСАОГК определена полная обменная емкость (ПОЕ, мг-экв/г) по 0,1 н. щелочи, данные об этом представлены в таблице.

Нами проведено спектрофотометрическое исследование возможности толуолазо-2-оксигиппуровой кислоты вступать в реакцию с нитратом меди. На спектрофотометре СФ-26 сняты спектры поглощения водных растворов нитрата меди, толуолазо-2-окси-

гиппуровой кислоты и их смесей при постоянной концентрации нитрата меди и переменной концентрации лиганда. На рисунке представлены кривые поглощения: 1 — кривая поглощения нитрата меди с  $C = 0,231 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 — кривая поглощения ТАОГК; кривые поглощения смесей: 3 — при соотношении  $C_{\text{ТАОГК}} : C_{\text{Cu}^{2+}}$  для кривой 3 — 2 : 1; для кривой 4 — 1 : 1; для кривой 5 — 1 : 2.

| Комплексит                | N. %  | ПОЕ по NaOH мг-экв/г | Степень превращения полинитратостирола в ПСАОГК, % |
|---------------------------|-------|----------------------|----------------------------------------------------|
| 12/80<br>ПСАОГК<br>ПСАСК  | 8,20  | 3,7<br>2,2           | 67                                                 |
| 16/100<br>ПСАОГК<br>ПСАСК | 10,35 | 3,4<br>4,2           | 52                                                 |

Из таблицы следует, что полученные комплекситы ПСАОГК содержат достаточно активную в реакции со щелочью атомную группировку. Для сравнения приведенный комплексит полистиролазалициловая кислота (ПСАСК) оказался менее активным, чем ПСАОГК. Здесь сказывается роль природы как комплексообразующей группировки, так и макропористой структуры полимеров. О влиянии пористости можно судить по величине степени превращения исходного сополимера в комплексит на пути многостадийного процесса синтеза; эта величина довольно высокая для таких превращений.



Электронные спектры поглощения (толщина слоя 1 см):

1 — водный раствор нитрата меди; 2 — водный раствор ТАОГК; 3, 4, 5 — водные растворы смесей

молярного погашения (при  $\epsilon_{\text{max}}$  он равен 4400 л/моль·см) можно сделать вывод, что максимум поглощения для ТАОГК может быть обусловлен  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом в сопряженной системе, включающей азогруппу.

Представленные на рисунке кривые поглощения растворов изучаемых веществ дают представление о том, что наблюдаемый батохромный сдвиг максимума поглощения на 15 нм на кривых 3, 4, 5 связан со взаимодействием ТАОГК и нитрата меди; последнее подтверждается также понижением интенсивности на кривых 3—5, связанным с уменьшением концентрации красителя ТАОГК в результате его связывания ионами металла. По величине коэффициента

Таким образом, синтезированная полистиролазо-2-оксигип-  
пуровая кислота содержит комплексообразующую атомную  
группировку, т. е. является комплекситом.

**Список литературы:** 1. Исследование скорости обмена ионов металлов на макро-  
пористом комплексите, содержащем салицилатные группировки / Б. М. Колес-  
никова, В. Н. Толмачев, Н. И. Гуляева и др. Изв. вузов. Химия и хим.  
технология.—1983. 26, № 12.—С. 1960—1963. 2. *Накаяси Хирочи, Тенисуги*  
*Хироко, Тани Хигаси*. Получение сорбентов для выделения тяжелых метал-  
лов, напр., урана [Канэбо к. к.]. Япон. заявка, кл. 13/9/2, (ВОиД 15/00),  
№ 53—23890, заявл. 19.8.76, № 51—99298. Оpubл. 04.03.78. 3. *Fisher E.*  
*Über die Carbometoxiderivate der Phenoolcarbonsäure und ihre Verwendung*  
*für Synthesen*// *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*.—1909, № 42.  
S. 221.

Поступила в редколлегию 24.09.85.

УДК 678.745.842

И. К. ИЩЕНКО, канд. хим. наук, В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим.  
наук, Л. П. ТКАЧ, Е. А. ТОДОРОВА

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Полиакриламид (ПАА) представляет определенный интерес  
как возможный комплексообразователь, поскольку содержит  
амидную группировку с двумя электронодонорными атомами,  
способными принимать участие в образовании координативной  
связи [1]. Поэтому возникает необходимость исследовать спо-  
собность ПАА вступать в реакцию комплексообразования с ио-  
нами переходных металлов, попытаться объяснить механизм  
комплексообразования и оценить влияние металла на характер  
взаимодействия в реакции комплексообразования.

Комплексные соединения первичных амидов с солями пере-  
ходных металлов изучены мало [2], и лишь немногие работы  
частично затрагивают вопрос комплексообразующей способно-  
сти ПАА [3].

В настоящей работе полиакриламид получали радикальной  
полимеризацией в водном растворе очищенного мономера — ак-  
риламида. В качестве инициатора применяли редокс-систему:  
триэтаноллами + персульфат калия + гидросульфит натрия. Реак-  
ция проводилась в течение часа при 18 °С в инертной среде. Из  
раствора полимер выделялся осаждением ацетоном.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) исследовано  
методом фракционирования. Молекулярная масса (М) опреде-  
лялась вискозиметрически; для расчетов использовалась эмпи-  
рическая зависимость Марка — Хаувинка между значением ха-  
рактеристической вязкости ( $\eta$ ) и молекулярной массой: ( $\eta$ ) =  $kM^{\alpha}$ ,  
где  $k=2,2 \cdot 10^4$ ,  $\alpha=0,65$ . Данные ММР свидетельствуют о высо-  
ком качестве синтезированного полимера. Выделено шесть фрак-

ций ПАА, значения  $M$  которых меняются в пределах одного порядка: от  $1,9 \cdot 10^5$  до  $2,4 \cdot 10^6$ . Анализ интегральной кривой ММР показывает, что основной вклад в молекулярную массу ПАА вносят макромолекулы со значением  $M$  от  $8 \cdot 10^5$  до  $1,6 \cdot 10^6$ .

Для получения комплексов ПАА с  $\text{Cu}$  (II) применялись водные растворы  $\text{CuCl}_2$  концентрации 0,055 моль/л (0,7 %) и ПАА концентрации 0,10, 0,15, 0,20, 0,25 г.моль/л (0,7, 1,05, 1,40, 1,76 %).

Для комплексов с  $\text{Ni}$  (II) готовили раствор  $\text{NiCl}_2$  концентрации 0,22 моль/л (0,3 %) и раствор ПАА концентрации 0,1, 0,2, 0,3 г.моль/л (0,7, 1,4, 2,1 %).

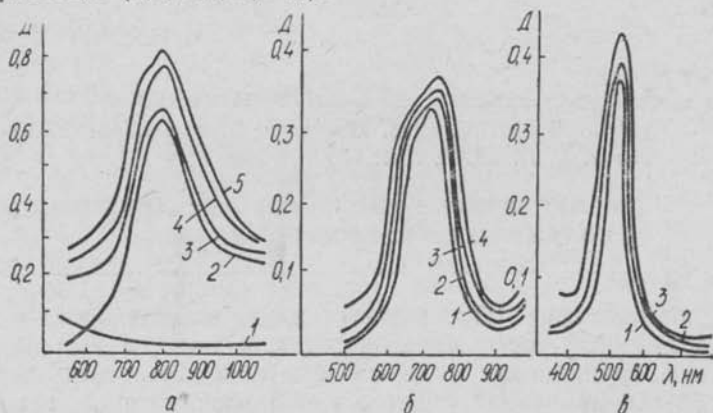


Рис. 1. Электронные спектры поглощения:

а: 1 — ПАА (0,25 г.моль/л); 2 —  $\text{CuCl}_2$  (0,055); 3 —  $\text{CuCl}_2$  + ПАА (0,1); 4 —  $\text{CuCl}_2$  + ПАА (0,2); 5 —  $\text{CuCl}_2$  + ПАА (0,25 г.моль/л); б: 1 —  $\text{NiCl}_2$  (0,22 моль/л); 2 —  $\text{NiCl}_2$  + ПАА (0,1); 3 —  $\text{NiCl}_2$  + ПАА (0,2); 4 —  $\text{NiCl}_2$  + ПАА (0,3 г.моль/л); в: 1 —  $\text{CoCl}_2$  (0,055 моль/л); 2 —  $\text{CoCl}_2$  + ПАА (0,1); 3 —  $\text{CoCl}_2$  + ПАА (0,2 г.моль/л)

Комплексы ПАА с  $\text{Co}$  (II) получали приготовлением раствора  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  концентрации 0,05 моль/л (0,7 %), раствора ПАА концентрации 0,10, 0,20, 0,30 г.моль/л (0,7, 1,40, 2,1 %).

Растворы комплексов оставались устойчивыми в течение нескольких суток, выпадение осадка не наблюдалось. Спустя семь суток после первого измерения проводили выборочно повторное снятие электронных спектров поглощения. Результаты исследования совпали с предыдущими. Спектры комплексов ПАА с  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Ni}$  (II),  $\text{Co}$  (II) изучались на спектрофотометре СФ-26 при постоянной толщине кюветы 1 см и постоянной концентрации соли металла. Последняя подбиралась таким образом, чтобы значение оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения находилось в пределах наименьшей погрешности при измерениях. Концентрация ПАА менялась от 0,1 г.моль/л до 0,3 г.моль/л, т. е. в предельном случае почти в 7 раз превышает концентрацию соли металла. Спектр ПАА снят при концентрации полимера 0,25 г.моль/л (1,76 %) и в ис-

следуемой области не имеет полос поглощения, кривая 1 (рис. 1, а).

Спектры водных растворов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  имеют полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 810, 720, 510$  нм соответственно.

Введение полимера в раствор соли металла приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения, причем интенсивность растет с повышением концентрации ПАА. Наблюдается некоторое смещение максимума полосы поглощения (рис. 1). Изменения в электронных спектрах поглощения могут свидетельствовать о наличии взаимодействия. Относительно небольшие смещения максимумов полос поглощения и изменения интенсивности говорят о невысокой прочности связей, ответственных за образование комплекса.

Учитывая особенность строения макромолекулы ПАА, сделать вывод о числе амидных групп, участвующих в комплексообразовании, трудно. Можно предположить, что взаимодействие металла с функциональными группами полимера осуществляется в виде соли аналогично реакции комплексообразования акриламида [4].

С целью дальнейшего уточнения строения комплексов изучались их ИК-спектры с помощью спектрофотометра *specord 75 IR*.

Твердые продукты реакции получали осаждением их из водного раствора ацетоном. После высушивания комплекс ПАА с  $\text{Cu}$  (II) имеет голубой цвет, с  $\text{Ni}$  (II) — зеленый, с  $\text{Co}$  (II) — розовый. Спектр поглощения ПАА приведен на рис. 2, а. В спектре видны две интенсивные полосы поглощения валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы с максимумом вблизи  $3400$  и  $3200$   $\text{cm}^{-1}$  и полоса валентных колебаний  $\text{CH}$ -группы вблизи  $3000$   $\text{cm}^{-1}$ . Наблюдается и интенсивная полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы с максимумом вблизи  $1660$   $\text{cm}^{-1}$  (амид I), а также полоса деформационных колебаний группы  $\text{NH}_2$  с максимумом вблизи  $1600$   $\text{cm}^{-1}$  (амид II).

На рис. 2, б приведен ИК-спектр комплекса ПАА с  $\text{Cu}$  (II). Спектрограммы комплексов с  $\text{Ni}$  (II) и  $\text{Co}$  (II) аналогичны. Это

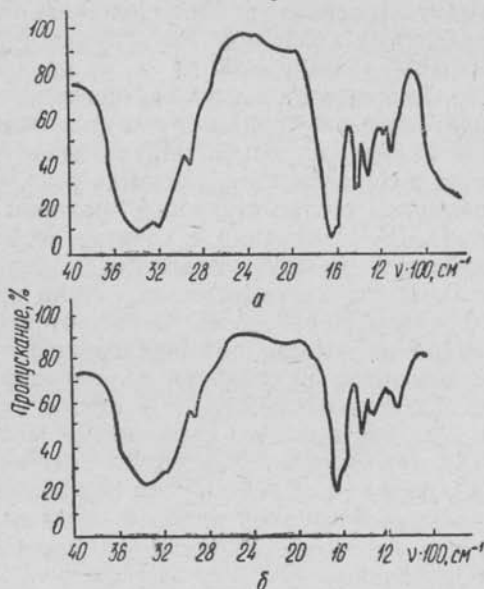
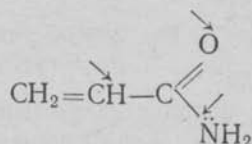


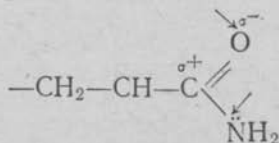
Рис. 2. ИК-спектры: а — ПАА; б — комплекса ПАА с  $\text{Cu}$  (II)



показывает, что природа исследуемых металлов слабо сказывается на характере взаимодействия. Изменения в спектрах всех комплексов примерно одинаковы. Характер спектра говорит о том, что строение полимера существенных изменений не претерпевает. В спектрах всех комплексов имеются полосы поглощения, характерные для амидных группировок, однако происходит изменение в их положении и структуре. Максимумы валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы практически остались без изменений ( $3400$  и  $3200\text{ см}^{-1}$ ), но произошло уширение этих полос. Положение максимумов поглощения валентных колебаний карбонильной группы и деформационных колебаний аминогруппы изменилось мало, однако заметно изменилось соотношение в их интенсивностях. Имеются различия в более низкочастотной области, соответствующей полосам поглощения амид III и амид IV. Изменения в спектре подтверждают наличие взаимодействия между металлами и полимером и свидетельствуют о том, что в этом взаимодействии принимают участие амидные группировки. Тем не менее ответить однозначно на вопрос, какой из атомов амидной группы вступает во взаимодействие с металлом на основании полученных ИК-спектров, не представляется возможным. В статье [4] содержится информация о том, что в случае акриламида (АА) взаимодействие происходит через атом кислорода. Смещение в спектрах комплексов АА более значительны, так как наличие в мономере рядом с карбонильной группой двойной связи повышает электронную плотность на амидной группе, что способствует реакции комплексообразования



В элементарном звене полимера такого сопряжения нет, взаимодействие карбонильной группы с неподеленной парой азота выражено более сильно, и комплексообразование ПАА с еще большей вероятностью может происходить с участием атома кислорода.



Так как описанные условия синтеза не исключают присутствия примеси продуктов гидролиза амидной группы в макромолекуле, то изменения в спектрах могут свидетельствовать также о взаимодействии ионов металла с карбоксильными группами.

Хорошая растворимость комплексов в воде свидетельствует о том, что во взаимодействии с ионами металла принимают участие в основном функциональные группы, принадлежащие одной макромолекуле.

**Список литературы:** 1. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений.— М.: Химия, 1966.—740 с. 2. Барвинок М. С., Машков Л. В. Соединения акриламида с хлоридами Mn (II), Co (II), Ni (II) и Cu (II) // Журн. неорг. химии, 1974, № 19, с. 571—574. 3. Burrows H. D., Elles H. A., Utah S. F. Absorbed metal ions as stabilizers for the thermal degradation of polyacrylamide // Polymer.—1981.—22.—Р. 1740—1744. 4. Барвинок М. С., Машков Л. В. ИК-спектры поглощения комплексов акриламида с нитратами Co (II), Ni (II), Cu (II) Zn (II) // Журн. неорг. химии.—1978, 23.—С. 1843—1846.

Поступила в редколлегию 18.12.85.

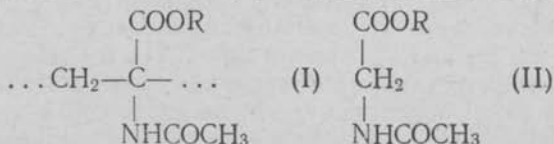
УДК 541.64:547.39

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, В. К. ЮШКО, канд. хим. наук, Л. П. ТКАЧ, А. И. ВОРОНОИ

# **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭФИРОВ ПОЛИ- $\alpha$ (N-АЦЕТИЛАМИНО)АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ И ИХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Ранее [1, 2] нами приведены данные по синтезу и изучению структуры различными методами ряда полимеров  $\alpha$ (N-ациламино)акриловых кислот, их низкомолекулярных аналогов и производных. Однако исследование эфиров указанных соединений проведено недостаточно [3, 4], тем более, что такого типа полиэфиры находят применение в производстве безосколочных стекол, материалов конструкционного назначения, лакокрасочных продуктов и др.

В настоящей работе описан синтез эфиров поли- $\alpha$  (N-ацетил-амино)-акриловой кислоты (I) и их модельных соединений (II):



где  $R = \text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$ , изо- $\text{C}_3\text{H}_7-$ , изо- $\text{C}_4\text{H}_9-$ , изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}-$  и исследованы ИК-спектры, кислотный гидролиз и др.

Полученные нами полимеры (I) являются карбоцепными аналогами эфиров N-ацетилглицина, в каждом мономерном звене которых имеются  $\text{COOR}-$  и  $\text{CH}_3\text{CONH}-$  группы. Поэтому с целью идентификации и подтверждения строения (I) были синтезированы (II) прямой этерификацией N-ацетилглицина

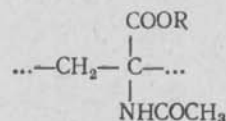
метилловым, этиловым, изопропиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами в присутствии  $H^+$ -ионов как катализаторов. Синтез *N*-ацетилглицина проводили по методике, приведенной в [1].

Полиэфиры (I) получали двумя направленными путями: 1. Этерификацией  $\alpha$  (*N*-ацетиламино)акриловой кислоты спиртами, а затем полимеризацией полученного ненасыщенного эфира в атмосфере азота, в растворе ДМФА в присутствии бис-(лауроил)пероксида. 2. Прямой этерификацией поли- $\alpha$  (*N*-ацетиламино)акриловой кислоты различными спиртами в присутствии  $H^+$ -ионов. Для этого применяли высушенный  $HCl$  или конц.  $H_2SO_4$ . Время этерификации 5—8 часов, затем после промывки и фракционной разгонки получены полиэфиры. Синтез полиэфиров (I) в присутствии указанного инициатора проведен впервые (при этом было меньше время полимеризации и больше выход по сравнению с бис-(бензоил)пероксидом: метиловый эфир поли- $\alpha$  (*N*-ацетиламино)акриловой кислоты — вещество светло-желтого цвета, после осаждения из раствора ДМФА эфиром Т. пл. (с разл.)  $226^\circ C$ . Выход 47 %. Найдено, %: *N* 9,30; 9,48.  $C_6H_9NO_3$ . Вычислено, %: *N* 9,79. Этиловый эфир поли- $\alpha$  (*N*-ацетиламино)акриловой кислоты — после промывания на фильтре бензолом от исходного мономера и инициатора получен порошок с Т. пл. (с разл.)  $>232^\circ C$ . Выход 33 %. Найдено, %: *N* 8,50; 8,46.  $C_7H_{11}NO_3$ . Вычислено, %: *N* 8,92. Остальные полиэфиры получены в аналогичных условиях в виде светло-желтых порошков, растворимых в ДМФА и ацетоне, нерастворимых — в эфире, бензоле и воде (таблица).

Эфиры *N*-ацетилглицина (II) — модельные соединения получали по методике: сначала готовили смесь, например, метилового спирта (40 г) и конц.  $H_2SO_4$  (8,7 г) при охлаждении, а затем ее приливали к 10 г (0,083 гмоль) *N*-ацетилглицина в колбе с обратным холодильником (закрытым хлоркальциевой трубкой) и нагревали на водяной бане 10 часов при перемешивании. После окончания синтеза фильтрат подвергали фракционной разгонке. Получена маслообразная жидкость желтого цвета с фруктовым запахом — метиловый эфир *N*-ацетилглицина. Выход 46 %. Т. кип. (с разл.)  $>200^\circ C$ . Найдено, %: *N* 10,24; 10,46.  $C_5H_9NO_3$ . Вычислено, %: *N* 10,61. Аналогично были получены эфиры 10—14 (таблица), причем для  $C_2H_5$ - и  $C_4H_9$ -производных их физико-химические характеристики соответствуют данным литературы [4]. Соединения 9—14 не растворимы в диэтиловом эфире, малорастворимы в воде и ацетоне, растворимы в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углеводороде. Для всех полученных эфиров *N*-ацетилглицина были изучены ИК-спектры, проведены кислотный гидролиз и идентификация продуктов гидролиза. В таблице приведены полученные нами данные.

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре «Specord IR-75» в области  $4000\text{—}600\text{ см}^{-1}$  для полиэфиров 2—7, кислот 1,8 (в таблетках КВг), а для низкомолекулярных эфи-

| №<br>п/п | R | Т. пл. °C<br>(с разл.) | Найдено, %<br>N | Брутто-фор-<br>мула | Вы-<br>чис-<br>лено, N<br>% | Вы-<br>ход,<br>% | Цвет | $\tilde{\nu}(\text{NH})_{\text{связ.}}$ | $\tilde{\nu}(\text{CO})$<br>COOR-гр. | $\tilde{\nu}(\text{CO})$<br>CONH-гр. |
|----------|---|------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------------|------------------|------|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|----------|---|------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------------|------------------|------|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|



|   |                                    |      |            |                                                 |      |    |          |           |        |      |
|---|------------------------------------|------|------------|-------------------------------------------------|------|----|----------|-----------|--------|------|
| 1 | H                                  | >250 | —          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>   | —    | 37 | белый    | 3374—3200 | 1708** | 1648 |
| 2 | CH <sub>3</sub>                    | 226  | 9,30; 9,48 | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>   | 9,79 | 47 | белый    | 3410      | 1726   | 1674 |
| 3 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | >232 | 8,50; 8,46 | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>  | 8,92 | 33 | св. жел. | 3416      | 1730   | 1680 |
| 4 | изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 238  | 8,04; 7,81 | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>  | 8,18 | 46 | белый    | 3403      | 1731   | 1678 |
| 5 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 230  | 7,43; 7,60 | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>  | 7,57 | 44 | св. жел. | 3415      | 1735   | 1681 |
| 6 | изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 242  | 7,24; 7,32 | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>  | 7,57 | 37 | св. жел. | 3408      | 1732   | 1678 |
| 7 | изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | >246 | 6,78; 6,61 | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> | 7,04 | 43 | белый    | 3406      | 1730   | 1676 |



|    |                                    |      |              |                                                 |       |    |          |      |        |      |
|----|------------------------------------|------|--------------|-------------------------------------------------|-------|----|----------|------|--------|------|
| 8  | H                                  | 205* | —            | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>   | —     | 67 | белый    | 3342 | 1721** | 1650 |
| 9  | CH <sub>3</sub>                    | 206* | 10,24; 10,46 | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>   | 10,61 | 46 | св. жел. | 3350 | 1730   | 1647 |
| 10 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 48   | 9,16; 9,42   | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>  | 9,60  | 40 | св. жел. | 3347 | 1734   | 1644 |
| 11 | изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 235* | 8,51; 8,43   | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>  | 8,81  | 37 | св. жел. | 3352 | 1728   | 1642 |
| 12 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 40   | 7,80; 7,88   | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>  | 8,08  | 42 | желтый   | 3342 | 1721   | 1651 |
| 13 | изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 240* | 7,78; 8,05   | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>  | 8,08  | 40 | желтый   | 3351 | 1738   | 1640 |
| 14 | изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 250* | 7,16; 7,21   | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> | 7,48  | 38 | желтый   | 3350 | 1739   | 1642 |

\* T<sub>кип</sub> (с разл.); \*\* Для  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  COOH-группы.

ров 9—14 (между пластинками KBr). Интерпретация полос колебаний в ИК-спектрах произведена на основании некоторых имеющихся в литературе данных [5].

Вначале были исследованы модельные соединения (II) полимеров. Как видно из ИК-спектров, все они содержат в области  $\sim 3400\text{—}3300\text{ см}^{-1}$  одну полосу поглощения, соответствующую валентным колебаниям NH-группы, связанной водородной связью. Для исходных *N*-ацилглицинов, например,  $\text{Ac}=\text{CH}_3\text{CO}$ — эта полоса наблюдается при  $3342\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в интервале  $3300\text{—}3200\text{ см}^{-1}$  для указанных соединений наблюдаются и дополнительные полосы, которые ряд авторов также относят к  $\nu(\text{NH})$ -валентным колебаниям.

Для полимеров (I) в ИК-спектрах полосы  $\nu(\text{NH})_{\text{связ}}$  находятся при  $3416\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ . При этом наличие полос в указанном интервале связывают с трансконфигурацией амидной группы. Кроме того, для полиэфиров, как и следовало ожидать, в интервале  $2700\text{—}2400\text{ см}^{-1}$  отсутствуют широкие полосы, характерные для ассоциатов карбоновых кислот. Поскольку исследуемые полиэферы (I) растворимы, их макромолекулы, вероятно, линейны.

Поглощение, обусловленное COOR-группами для соединений (II), а также и для полиэфиров  $\alpha(N\text{-ацетиламино})$ акриловой кислоты, являющихся  $\alpha$ -амидоэфирами, находится, соответственно, в интервале  $1739\text{—}1728\text{ см}^{-1}$  и  $1735\text{—}1726\text{ см}^{-1}$ . Для соответствующих кислот (I, 8, табл. 2) полосы  $\nu(\text{CO})\text{COOH}$ -групп наблюдаются при несколько меньших частотах —  $1708$  и  $1721\text{ см}^{-1}$ .

Полоса поглощения  $\nu(\text{CO})\text{CONH}$ -групп для исследованных соединений (I, II) находится в обычной области  $1681\text{—}1640\text{ см}^{-1}$ , в то время как для амидов, содержащих COOH-группу, например,  $\alpha$ -амидокислот [2], она расположена при несколько меньших частотах.

Кроме того, в ИК-спектрах исследованных эфироамидов имеются интенсивные полосы  $\tilde{\nu}(\text{C—O—C})$  эфирной связи в интервале  $1200\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ .

Для доказательства строения и идентификации эфиров поли- $\alpha(N\text{-ацетиламино})$ акриловых кислот (I) они, а также и их модельные соединения (II) были подвергнуты кислотному гидролизу. Продукты гидролиза выделены, очищены и проанализированы: в первом случае выделенный продукт имел Т. пл. (с разл.)  $250^\circ\text{C}$ ,  $\nu(\text{CO})\text{COOH}$ -группы  $1708\text{ см}^{-1}$  и ИК-спектр полностью соответствовал поли- $\alpha(N\text{-ацетиламино})$ акриловой кислоте; во втором — *N*-ацетилглицину (Т. пл.  $205^\circ\text{C}$ ,  $\nu(\text{CO})\text{COOH}$ -группы  $1720\text{ см}^{-1}$ ). Здесь необходимо подчеркнуть, что реакции по COOH-группам (образование сложных эфиров, а также и их гидролиз) аминокислот, аминогруппа которых защищена аци-

лированием, протекают аналогично превращениям карбоновых кислот. Это позволило нам [1] подробно исследовать влияние строения на кислотные свойства амидокислот. В дальнейшем также будет показано влияние структуры спиртового радикала ( $R$ ) как на образование эфиров амидокислот (I, II), так и их гидролиз.

Таким образом, исследованные нами  $N$ -ацилзамещенные амидоэфиры (I, II) сочетают свойства, характерные для эфиров и амидов, и их ИК-спектры имеют ряд отличительных черт, в связи с чем имеют полосы поглощения  $\tilde{\nu}(\text{NH})$ ,  $\tilde{\nu}(\text{CO})\text{COOR}$  —  $\text{CONH}$ -групп и другие, а продукты гидролиза —  $\tilde{\nu}(\text{CO})\text{COOH}$ -группы.

**Список литературы:** 1. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств  $\alpha(N$ -ациламино) акриловых кислот и их полимеров // Высокомолекул. соединения. — 1975. — 17 А, № 8. — С. 1732—1736. 2. Юшко В. К. Синтез и исследование ИК-спектров полимеров  $\alpha(N$ -ациламино) акриловых кислот и их низкомолекулярных аналогов // Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202. Вопр. физ. химии, вып. II. С. 46—52. 3. Adams R. Polymers of  $\alpha$ -Acetamidoacrylic Acid and this Methyl Ester // J. Amer. Chem. Soc. — 1950. Vol. 72. P. 5030—5033. 4. Adams R. Ester of  $\alpha$ -aminoacrylic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1952. 72. P. 5080—5081. 5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит. 1963. — 590 с.

Поступила в редколлегию 28.12.85.

УДК 541.183

Т. К. СТЕПАНЧЕНКО, Д. С. БИДНАЯ, канд. хим. наук,  
М. П. КРАВЦОВА

# **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННЫХ АНТРАЦИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРИЭТАНОЛАМИНОМ**

Объектом исследования являлся активированный антрацит, выпускаемый Первомайским химическим производственным объединением и являющийся пористым сорбентом со значительно развитой поверхностью  $S_{\text{уд}} = 316,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Катионообменные свойства этого антрацита невелики. Обменная емкость по катионам составляет  $0,4\text{—}0,6 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ . Для повышения ионообменных свойств указанных антрацитов исходные или предварительно деминерализованные образцы насыщали солянокислым раствором триэтанолamina (Т. Э. А.) до предельной величины емкости. Основанием для такого типа модификации послужили работы Г. Шварценбаха и Г. Ф. Флашка [1, 2]. Содержание триэтанолamina в насыщенном антраците составляло  $1,4 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ . Сорбционные параметры исходного, деминерализованного и модифицированного антрацита исследовали по отношению к ионам



$\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в статических и динамических условиях. Сорбция ионов  $\text{Fe}^{3+}$  проводилась из растворов его хлорида с содержанием железа в пределах 1,2—1,3 г/л при  $\text{pH}=1$ . Время контакта раствора с сорбентом равнялось десяти суткам в статических и трем часам в динамических условиях. Сорбционные показатели сопоставляли по трем параметрам: статическая обменная емкость (СОЕ), динамическая обменная емкость до проскока (ДОЕ) и предельная динамическая емкость (ПДОЕ). Результаты представлены в табл. 1. Полученные данные показали, что модифи-

Таблица 1

| Антрацит           | СОЕ  | ДОЕ  | ПДОЕ |
|--------------------|------|------|------|
| Исходный           | 0,60 | 0,28 | 0,62 |
| Деминерализованный | 0,70 | 0,43 | 0,70 |
| Модифицированный   | 0,90 | 0,43 | 1,10 |

Таблица 2

| Антрацит         | СОЕ  | ДОЕ  |
|------------------|------|------|
| Исходный         | 0,60 | 0,38 |
| Модифицированный | 0,96 | 0,86 |

кация антрацита приводит к повышению его сорбционной емкости по ионам железа. Особенно этот эффект проявляется при проведении процесса сорбции в динамических условиях. Разность между сорбцией на исходном и модифицированном антраците в этом случае составляет  $0,48 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ , т. е. 50 % величины первоначальной емкости. Исходный, т. е. природно-окисленный антрацит содержит карбоксильные и фенольные группы в количестве  $1,1—1,8 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ . В кислой среде сорбция ионов железа этими группами, очевидно, осуществляется по донорно-акцепторному механизму взаимодействия, который условно можно представить в виде схемы:  $(R-\text{COOH})_n \rightarrow (\text{Fe})$ , где  $n$  — функция образования. Согласно данным литературы [3] значение функции для этого случая соответствует единице ( $n=1$ ). Следовательно, максимальная сорбция ионов железа на исходном антраците должна соответствовать величине  $1,1—1,8 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ . Однако экспериментально эта величина не достигается. Причиной, очевидно, является недоступность ионов железа к некоторому количеству функциональных групп антрацита, ответственных за обмен. Поэтому сорбция ионов железа на деминерализованных образцах антрацита выше. Антрацит, насыщенный триэтаноламином, является антрацитом, содержащим карбоксильные и фенольные группы вследствие природного окисления антрацита и третичные аминогруппы за счет сорбированного триэтаноламина. В кислой среде такой сорбент является анионообменником состава  $nR/\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2/\text{NH}^+\text{X}^- \text{Cl}$ .

Согласно [4] сорбция ионов железа на таком сорбенте представляет сопряженный процесс, состоящий из гидролиза указанной формы сорбента и донорно-акцепторного взаимодействия гидрализованной формы анионита с ионами железа.

| Сорбент                   | Аддитивная составляющая сорбции |                      | Экспериментальные величины |      |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------------|------|
|                           | ДОЕ                             | ПДОЕ                 | ДОЕ                        | ПДОЕ |
| Антрацит модифицированный | —                               | —                    | 0,43                       | 1,10 |
| 75% антрацита             | 0,32                            | 0,82                 | 0,94                       | 1,53 |
| 25% Н-КУ-2                | $\frac{=0,83}{0,54}$            | $\frac{=1,6}{0,88}$  |                            |      |
| 67% антрацита             | 0,29                            | 0,74                 | 1,08                       | 1,60 |
| 33% Н-КУ-2                | $\frac{=0,97}{0,68}$            | $\frac{=1,81}{1,07}$ |                            |      |
| 50% антрацита             | 0,21                            | 0,55                 | 1,62                       | 2,19 |
| 50% Н-КУ-2                | $\frac{=1,24}{1,04}$            | $\frac{=2,32}{1,77}$ |                            |      |
| Н-КУ-2                    | —                               | —                    | 2,08                       | 3,54 |

Из сказанного очевидно, что равновесие указанного процесса определяется прочностью донорно-акцепторного взаимодействия и кислотностью среды. В сильно кислых растворах равновесие первой стадии смещено влево, что может привести к неполному участию триэтанолamina в сорбционном равновесии. Известно, что наиболее прочный комплекс ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с триэтанолamiном в растворах соответствует функции  $n=3$ . Возможно, что и на поверхности сорбента это значение функции сохраняется. Тогда величина дополнительной сорбции этих ионов на модифицированном антраците должна составлять одну треть от количества триэтанолamina, т. е.  $\sim 0,46 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ . Экспериментально получена максимальная величина дополнительной сорбции  $0,48 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ . Следовательно, даже при  $\text{pH}=1$  практически возможно полное участие триэтанолamina в процессе сорбции ионов железа. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на исходном и модифицированном антраците по аналогичной схеме по величине функции образования должна равняться двум, а максимальная величина сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  должна соответствовать не  $0,48 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$  как для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $0,7 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$ . Экспериментальное значение максимальной дополнительной сорбции ионов меди на модифицированном антраците (табл. 2)  $0,48 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{г}}$  (ПДОЕ). Следовательно, модификация антрацита триэтанолamiном

является менее эффективной в случае извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из сильно кислых растворов. Более целесообразным, очевидно, является использование модифицированного амфолита при сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  из менее кислых сред. Экспериментальные данные получены также для сорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на смеси модифицированного антрацита с катионитом Н-КУ-2 (табл. 3). Приведенные данные указывают на то, что сорбционные параметры модифицированных антрацитов по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  уступают показателям катионита Н-КУ-2. Однако в экономическом отношении можно считать целесообразным частичную либо полную замену сульфокатионита дешевым углем. Наилучший эффект получен для смеси 1:1. Динамическая емкость до проскака в этом случае (табл. 3) больше суммы адитивно составляющих для каждого сорбента отдельно.

Список литературы: 1. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.—359 с. 2. Тарковская И. А., Томашевская А. Н. Комплексообразование на углеводной поверхности // Адсорбция и адсорбенты.— 1984. № 12.— С. 13—21. 3. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты.— М.: Химия, 1980.—335 с. 4. Копылова-Валова В. Д. Влияние природы растворителя на сорбцию катионов анионитами // Химия и хим. технология.— 1970, № 2.— С. 137—139.

Поступила в редколлегию 12.03.85.

УДК 541.132.4

В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук,  
А. В. МЕЩЕРЯКОВ, канд. техн. наук,  
Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ, канд. хим. наук,  
В. А. БОЧАРОВ, канд. хим. наук, В. Г. РЫБАЛКО

## БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферной по отношению к данному иону (свойству) назовем химическую систему, которая позволяет установить значение активности иона (свойства системы) и сохранить его при воздействиях, направленных на изменение последнего. Воздействиями могут быть изменения температуры, давления и влажности окружающей среды (внешние) или воздействия, связанные с введением других электролитов и разведением (внутренние). Буферная система характеризуется составом, свойством, по отношению к которому система является буферной, буферной емкостью. Буферные системы классифицируют по свойству ( $\text{pH}$ -,  $\text{pM}$ -,  $\text{p-анион}$ , окислительно-восстановительные буферные системы).

$\text{pH}$ -Буферные системы обычно являются растворами, содержащими слабую кислоту и ее соль или какое-либо слабое основание и его соль [1—2]. Примером является раствор уксусной

кислоты и уксуснокислого натрия. При введении в систему ионов водорода они связываются с ионами ацетата и количество уксусной кислоты увеличивается, а рН изменяется мало. Уменьшение же концентрации ионов водорода приводит к диссоциации уксусной кислоты и поступающие в систему ионы водорода препятствуют резкому изменению рН.

рН-Буферные растворы следует распространить на неводные и смешанные растворители, тогда вместо рН лучше применять единицы предложенной Н. А. Измайловым [3, 4] единой шкалы кислотности — рА. Удобство этой величины состоит в том, что для водных растворов рА совпадает с рН.

В основе действия металло-буферных систем лежит реакция растворения малорастворимой соли металла в присутствии значительного количества аниона этой соли или комплексообразование иона металла с некоторым лигандом, взятым в избытке. Для лигандов, участвующих в конкурирующих кислотно-основных реакциях, поддержание постоянной концентрации ионов металла осуществляют на основе систем, содержащих вспомогательный ион металла, находящийся в избытке, который и обеспечивает буферные свойства по отношению к равновесной концентрации лиганда. Последняя становится малой и устойчивой к изменениям рН системы. При этой равновесной концентрации лиганда основной ион металла (М) находится в виде прочного комплекса, а его равновесная концентрация связана с равновесной концентрацией лиганда по ЗДМ. В таких условиях в отношении М получается буферная система второго рода [5]. Например, система  $\text{Cu(II)} - \text{ЭДТА}$  буферна по отношению к  $\text{Cu(II)}$ -иону. Металло-буферная система первого рода  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ - \text{NH}_3$  буферна по отношению к  $\text{Ag}$ -иону.

Анионные буферные системы обеспечивают постоянную активность аниона. Для создания анионных буферов можно использовать смесь труднорастворимых солей какого-либо иона металла с этим анионом и с другим анионом, присутствующим в избытке в растворе. Например, для получения буферного раствора по отношению к иодиону применяют насыщенный раствор иодида и хлорида серебра в присутствии хлорид-ионов, дающих с ионами серебра более растворимую соль.

Окислительно-восстановительные (редокс) буферные системы поддерживают постоянство окислительно-восстановительного потенциала раствора. В системе  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 - \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  при практически полной диссоциации обеих солей отщепляются комплексные анионы  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , являющиеся взаимно превращающимися окисленной и восстановленной формами [6].

В качестве основных компонентов металло-буферных систем предлагается использовать дикарбоновые кислоты и  $\beta$ -дикетоны, образующие с металло-ионами малопрочные комплексы. Получены физико-химические характеристики равновесий дикарбоновых кислот и  $\beta$ -дикетонов в сложных солевых системах.

Показано, что в широком интервале ионных сил (1) характеристики равновесий хорошо описываются уравнениями [7]:  $y = y_0 + a \cdot I^{1/3} + a_1 \cdot I + a_2 \cdot I^2$ .

Список литературы: 1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика.— Л.: Химия, 1972.—390 с. 2. Стецик В. В. Применение нейтральных буферных растворов для определения предельной молярной электропроводности солей.— Изв. вузов. Химия и хим. технология.—1984. 27. № 8.— С. 920—922. 3. Измайлов Н. А. Избр. труды.— К.: Наук. думка, 1967.—380 с. 4. Александров В. В. Кислотность неводных растворов.— Х.: Вища шк.—1981.—144 с. 5. Бугаевский А. А., Преждо В. В., Хиженко Г. А., Логинова Л. П. Выбор состава металлубуферных систем.— Ж. аналит. химии.— 1985.— 40, вып. 8.— С. 1381—1386. 6. Шкала окислительно-восстановительных потенциалов водных растворов. ГОСТ 8450—81.— 12 с. 7. Мельник В. В., Бочаров В. А., Бланк Т. А. Изучение протонизации аниона бензоилацетона.— Изв. вузов. Химия и хим. технология.— 1978.— 21. № 12.— С. 1824—1825.

Поступила в редколлегию 17.01.86.

УДК 621.357

А. П. РАДЧЕНКОВА, Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,  
Д. С. ШУН, канд. хим. наук

#### ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА В ПРИСУТСТВИИ СМАЧИВАТЕЛЯ ОП-10

В сообщении представлены результаты изучения влияния поверхностно-активного вещества ОП-10 на микроструктуру электролитических осадков меди и ее изменение при отжиге. Для этой цели был применен метод металлографического исследования осажденной меди при помощи микроскопа МИМ-7.

Метод основан на том, что в процессе высокотемпературного отжига (900 °С) исследуемого металла, содержащего микрополости различных размеров, происходит диффузионная коалесценция пор, в результате которой увеличивается их средний размер и становится возможным наблюдать их при помощи металл-микроскопа. Метод обладает высокой чувствительностью, при которой даже незначительная дефектность структуры проявляется большим количеством пор, видимых в поле микроскопа. Наблюдаемое в микроскопе распределение пор в основном зависит от того распределения дефектов, которое возникло в процессе электролитического отложения металла, и, таким образом, свидетельствует о нем [1]. Изучалось влияние концентрации добавки, природы подложки и продолжительности отжига.

Электроосаждение меди проводилось из раствора, содержащего  $\text{CuSO}_4$  — 200 г/л и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 50 г/л. Объем раствора составлял 1 л. Дисковые электроды диаметром 30 мм, изготовленные из меди марки МО, располагались горизонтально и

закреплялись на расстоянии 30 мм друг от друга; катод помещался сверху, анод — внизу. Медь осаждалась только на поверхность катода, обращенную к аноду. Вся остальная поверхность катода изолировалась при помощи иглитового лака. Перед погружением в электролит электроды шлифовали, полировали и электрохимически обезжиривали. Раствор перемешивался двумя стеклянными мешалками.

Так как для последующего металлографического исследования необходимо было иметь отложение достаточной толщины (порядка 0,5 мм), электролиз проводился непрерывно в течение примерно 12 ч при плотности тока  $i=5$  А/дм<sup>2</sup>.

Влияние поверхностно-активного вещества на структуру электролитической меди можно обнаружить уже на микрофотографиях образцов, не подвергнутых отжигу. Однако особенно рельефно проявляется это влияние после изотермического отжига (рис. 1). В результате отжига увеличиваются линейные размеры пор, причем последние возрастают с увеличением выдержки (в известных пределах). Следует заметить, что при содержании  $1 \cdot 10^{-5}$  г/л ОП-10 повышенная концентрация пор в осадке наблюдается только на участках, близких к подложке [2]. При достаточном удалении от подложки исследуемого участка структура последнего практически не отличается от осадка, полученного без добавки.

Оценка влияния добавки из кривых распределения пор показывает, что объем пор в осадках, полученных из раствора без добавки или содержащего очень малые ее количества, во много раз меньше, чем объем пор в осадках, с более высоким содержанием ОП-10 в растворе. Существует определенная концентрация поверхностно-активного вещества в электролите, выше которой пористость в электролитически выделяемом осадке практически не изменяется.

Наряду с микроскопическим исследованием изменения структуры электролитической меди измерялась также микротвердость. В табл. 1 представлены результаты этих измерений. Как видно, микротвердость зависит как от концентрации добавки, так и от длительности отжига. При увеличении их микротвердость падает. Эти результаты указывают на уменьшение компактности электролитического металла и коррелируют с результатами измерения макропористости.

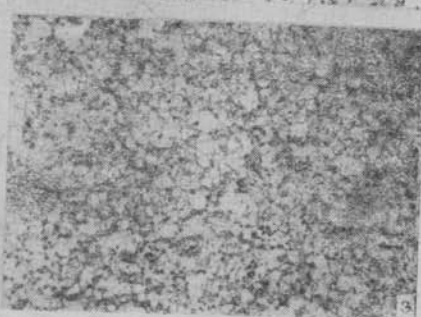
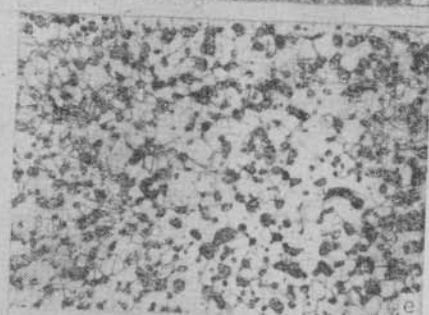
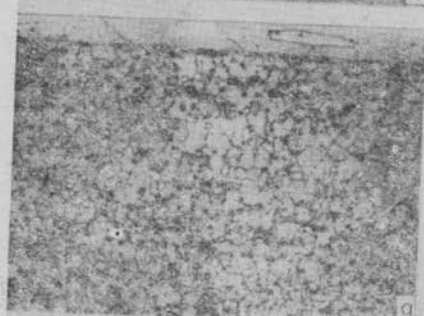
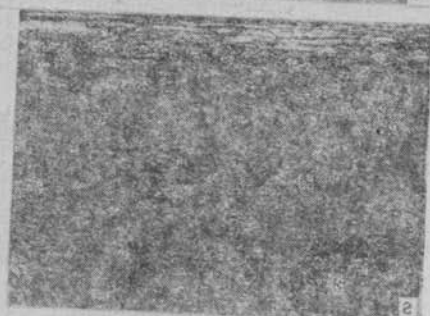
Сопоставление данных, полученных в электролитических осадках на меди и никеле, показывает, что в обоих случаях наблюдаются общие закономерности (рис. 2).

Однако общий объем пор оказывается больше в меди, отло-

Таблица 1  
Микротвердость образцов  
электролитической меди (кг/мм<sup>2</sup>)

| ОП-10<br>г/л | Время отжига, ч |     |     |     |
|--------------|-----------------|-----|-----|-----|
|              | 0               | 1   | 3   | 6   |
| б/д          | 194             | 168 | 166 | 113 |
| 0,0005       | 194             | 162 | 121 | 117 |
| 0,05         | 185             | 139 | 112 | 107 |





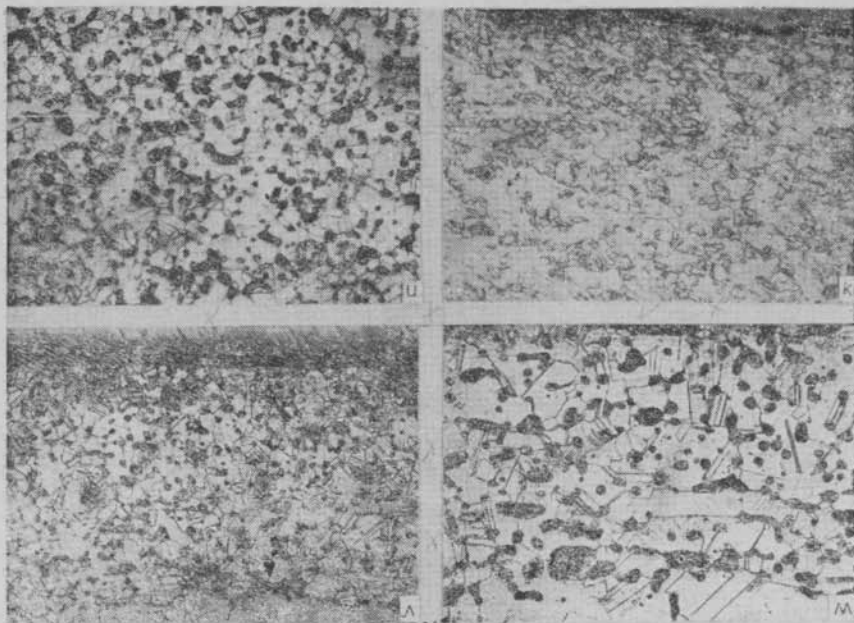


Рис. 1. Микроструктура электролитической меди (x200) состав р-ра (г/л)  $\text{CuSO}_4$  — 200;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 50; подложка медная; б/д а — исх.; б — 1; в — 6 ч отжига; ОП-10 — 0,005 г — исх.; д — 1; е — 6 ч отжига; ОП-10 — 0,05; ж — исх.; з — 1; и — 6 ч отжига; никелевая подложка; ОП-10 — 0,05; к — исх.; л — 1; м — 6 ч отжига

женной на медь, чем в меди, выделенной на никель. Это можно объяснить тем, что в сильно искаженной решетке электролитической меди настолько разветвлена сеть границ, что происходит обращение преимущественного потока атомов. Это приводит к соответственному уменьшению объема пор в меди, отложенной на электролитический никель. Еще более отчетливо проявляется обращение диффузионного потока при увеличении концентрации добавки.

Так как диффузионный поток убывает с расстоянием, то поэтому должно иметь место изменение микротвердости при удалении от линий контакта двух металлов. Исходя из этого, во всех измерениях микротвердости фиксировалось расстояние исследуемого участка от границ контакта. В табл. 2 показано изменение микротвердости с расстоянием для меди, полученной без

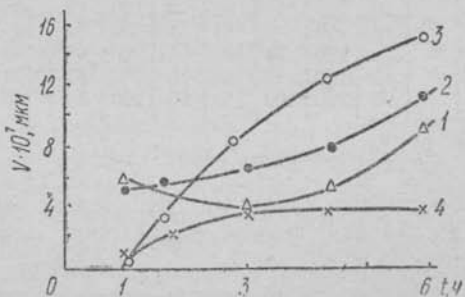


Рис. 2. Изменение общего объема пор во время отжига:

$\text{CuSO}_4$  — 200 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 50 г/л  
1, 2 — ОП-10 — 0,005 г/л; 3, 4 — ОП-10 — 0,05 г/л;  
3, 2 — медная подложка; 1, 4 — никелевая подложка

Таблица 2

| б/д                   | Исходное состояние |     |                 |     | Время отжига 3 ч |     |                 |     |
|-----------------------|--------------------|-----|-----------------|-----|------------------|-----|-----------------|-----|
|                       | $\delta^*$<br>мкм  | Ni  | $\delta$<br>мкм | Cu  | $\delta$<br>мкм  | Ni  | $\delta$<br>мкм | Cu  |
|                       | 7                  | 217 | 7               | 160 | 9                | 184 | 10              | 96  |
|                       | 18                 | 220 | 20,4            | 150 | 24               | 190 | 22              | 80  |
|                       | 30                 | 219 | 38,1            | 135 | 36               | 186 | 34              | 85  |
|                       | 48                 | 217 | 52,0            | 120 | 42               | 200 | 45              | 98  |
|                       | 60                 | 217 | 63,0            | 120 | 57               | 200 | 60              | 105 |
|                       | 100                | 220 | 90              | 120 | 95               | 200 | 90              | 106 |
| ОП-10<br>0,005<br>г/л | Исходное состояние |     |                 |     | Время отжига 6 ч |     |                 |     |
|                       | $\delta$<br>мкм    | Ni  | $\delta$<br>мкм | Cu  | $\delta$<br>мкм  | Ni  | $\delta$<br>мкм | Cu  |
|                       | 10                 | 244 | 8               | 148 | 7                | 140 | 8               | 110 |
|                       | 18                 | 230 | 20              | 160 | 18               | 150 | 19              | 110 |
|                       | 34                 | 230 | 35              | 160 | 30               | 220 | 33              | 90  |
|                       | 46                 | 230 | 50              | 160 | 46               | 220 | 52              | 90  |
|                       | 60                 | 230 | 67              | 160 | 60               | 220 | 68              | 90  |
|                       | 90                 | 230 | 94              | 160 | 100              | 220 | 95              | 90  |
| ОП-10<br>0,05<br>г/л  | Исходное состояние |     |                 |     | Время отжига 6 ч |     |                 |     |
|                       | $\delta$<br>мкм    | Ni  | $\delta$<br>мкм | Cu  | $\delta$<br>мкм  | Ni  | $\delta$<br>мкм | Cu  |
|                       | 7                  | 240 | 8               | 212 | 10               | 168 | 8               | 116 |
|                       | 16                 | 220 | 18              | 158 | 20               | 190 | 18              | 105 |
|                       | 28                 | 220 | 30              | 144 | 34               | 200 | 31              | 105 |
|                       | 40                 | 220 | 51              | 140 | 59               | 200 | 55              | 100 |
|                       | 63                 | 220 | 67              | 140 | 70               | 200 | 76              | 100 |
|                       | 98                 | 220 | 100             | 140 | 90               | 200 | 59              | 100 |

$\delta^*$  — расстояние от границы раздела

добавки в исходном состоянии и после отжига. Соответствующее изменение микротвердости и для никеля видно из той же таблицы. Как показывают эти данные, микротвердость электролитической меди возрастает вблизи линии контакта, а со стороны никеля микротвердость падает. Этот характер изменения микротвердости вблизи контакта для никеля и для меди еще более ярко проявляется в тех случаях, когда медь осаждалась из электролита, содержащего поверхностно-активную добавку. Эти данные находятся в полном соответствии с результатами измерения объема пор, так как увеличение микротвердости меди и уменьшение микротвердости никеля вблизи контакта этих двух металлов можно объяснить только преимуществом диффузионных атомов никеля в медь, т. е. обращением диффузионного потока. Результаты о взаимной диффузии между материалом подложки и осадком

представляют интерес для выяснения вопроса о степени искаженности гальванопокрытия, осажденного на подложку из другого металла.

Проведенные опыты показывают, что органические поверхностно-активные вещества, участвуя в процессе роста кристаллов электролитического металла, способствуют искажению его кристаллической решетки. Вследствие этого прерывается рост кристалла и электролитическое покрытие получается мелкокристаллическим.

Данные, полученные в работе, свидетельствуют также о на-

личии весьма значительных искажений в решетке металла, выделяемого в присутствии поверхностно-активных добавок. Молекулы или ионы ПАВ, очевидно, либо занимают соответствующие узлы решетки, либо инактивируют их в момент внедрения атомов в решетку металла.

Работа выполнена под руководством проф. Д. Н. Грицана.

Список литературы: 1. Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах.— М.: Metallurgizdat, 1962. 2. Микроструктура электролитических осадков меди, полученных из неядовитых электролитов, и ее изменение при отжиге / Д. Н. Грицан, Д. С. Шун, Н. Н. Овчеренко и др. Тез. докл. Второго науч.-техн. совещ. по вопросам теории и практики использования в гальванотехнике неядовитых электролитов, Казань, 1964.— С. 64—67.

Поступила в редколлегию 22.12.85.

УДК 638.17:615.451.2:543.544

Т. Г. ЯРНЫХ, С. В. ЯВТУШЕНКО, Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук, А. И. ТИХОНОВ, д-р фарм. наук

### **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА НАСТОЕК ПРОПОЛИСА**

Настойки прополиса, применяемые в медицинской практике [1, 2], являются сложными физико-химическими системами, состав и свойства которых не изучены с необходимой полнотой. Критерии и способы оценки их качества отсутствуют. Изучение этих вопросов имеет важное значение для совершенствования технологии и повышения качества лекарственных форм на основе прополиса.

В сообщении приводятся результаты исследования некоторых свойств настоек прополиса. Готовили три серии настоек с 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 и 30 %-ным содержанием нативного прополиса, используя в качестве экстрагента спирто-водные смеси, содержащие 95 % (I), 70 % (II) и 40 % (III) этанола. Настойки прополиса получали методом мацерации с учетом особенностей данного сырья.

Прополис замораживали в течение 1 часа при температуре  $-5-10^{\circ}\text{C}$ , измельчали до получения частиц размером 5—10 мм (сито № 100 ГОСТ 214-57). Навеску сырья помещали в колбу с притертой пробкой, заливали экстрагентом и настаивали в течение 6 суток при температуре  $+18-(+20)^{\circ}\text{C}$ , периодически взбалтывая. По истечении указанного времени настойки выдерживали в холодильнике в течение 1 суток при температуре  $+5\pm 2^{\circ}\text{C}$  для отделения восков (образуется обильный осадок). Полученные извлечения фильтровали в вакууме.

Настойки представляли собой прозрачные жидкости от светло-желтого до красно-коричневого цвета в зависимости от концентрации с характерным запахом прополиса, горько-жгучего вкуса.

В полученных настойках определяли содержание спирта и

экстрактивных веществ (фенолы и их производные) по известным методикам [3].

Настойки 20 и 30 %-ной концентрации, приготовленные на спирто-водных смесях, с 95 и 70 % спирта, содержат более 7 % экстрактивных веществ и относятся к жидким экстрактам.

Для качественного анализа настоек использовали хроматографию на бумаге. Растворителями служили 15 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и тройная система н-бутанол — уксусная кислота — вода в соотношении 4:1:2 (БУВ). Для идентификации веществ применяли 3 %-ный спиртовый раствор алюминия хлорида и 10 %-ный спиртовый раствор циркония хлороксида с парами аммиака. На стартовую линию наносили по 0,02 мл исследуемых настоек,

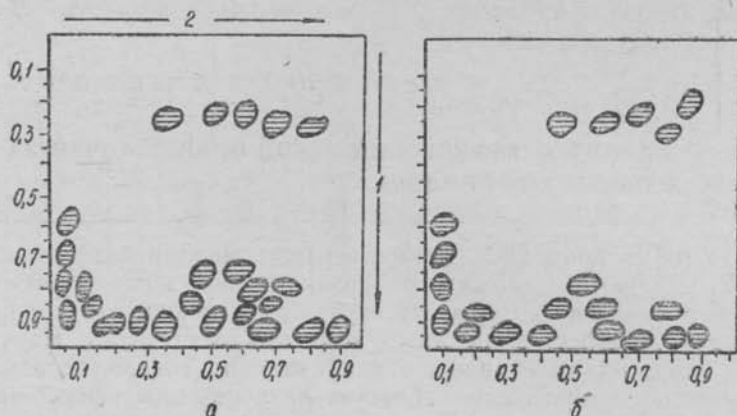


Рис. 1. Схемы хроматограмм 1 %-ных настоек прополиса, содержащих: а — 70 % спирта; б — 95 % спирта. Система: 1 — БУВ; 2 — 15 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$

отступая 6 см от краев листа бумаги размером  $35 \times 35$  см и разделяли вещества в системе БУВ — 1-е направление. Хроматограммы высушивали и снова помещали в камеру с 15 %-ным раствором уксусной кислоты — 2-е направление. Таким образом, фенольные соединения первого направления служили стартом для дальнейшего их хроматографирования. Время анализа — 18 часов. Хроматограммы извлекали из камеры, высушивали на воздухе и просматривали в фильтрованном УФ-свете до и после обработки хромогенными и комплексообразующими реактивами, отмечая контуры пятен, цвет их флуоресценции и величину  $R_f$ .

Хроматограммы 1 и 10 %-ной настоек прополиса, приготовленных на 70 и 95 %-ном спирте, представлены на рис. 1, 2.

Проведенным анализом установлено, что наличие производных  $\gamma$ -пирона в настойках зависит от концентрации этанола в экстрагенте, соотношения прополиса-сырца и растворителя. Наибольшее количество фенольных соединений (29 веществ) экстрагируется спирто-водными смесями, содержащими 70 % этанола.

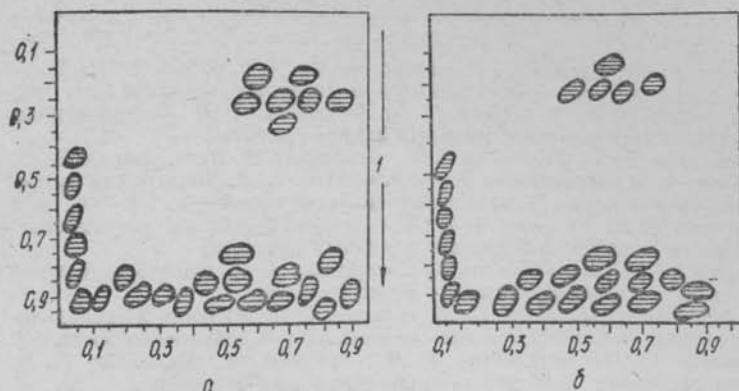


Рис. 2. Схемы хроматограмм 10 %-ных настоек прополиса, содержащих:  
а — 70 % спирта; б — 95 % спирта

| Концентрация прополиса-сырья, % | Содержание экстрактивных веществ, % |             |             | Содержание спирта, % |            |            | Качественные реакции |    |     |                         |    |     |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|----------------------|------------|------------|----------------------|----|-----|-------------------------|----|-----|
|                                 | I                                   | II          | III         | I                    | II         | III        | Цианидиновая проба   |    |     | С хлоридом железа (III) |    |     |
|                                 |                                     |             |             |                      |            |            | I                    | II | III | I                       | II | III |
|                                 |                                     |             |             |                      |            |            |                      |    |     |                         |    |     |
| 1                               | 0,14 ± 0,1                          | 0,41 ± 0,04 | 0,17 ± 0,01 | 94,8 ± 0,2           | 69,9 ± 0,1 | 39,9 ± 0,1 | +                    | ++ |     | +                       | ++ |     |
| 2                               | 0,65 ± 0,01                         | 1,11 ± 0,06 | 0,27 ± 0,01 | 94,6 ± 0,3           | 69,7 ± 0,1 | 39,8 ± 0,2 | +                    | ++ |     | +                       | ++ |     |
| 4                               | 1,03 ± 0,01                         | 2,18 ± 0,02 | 0,45 ± 0,01 | 94,6 ± 0,3           | 69,8 ± 0,1 | 39,8 ± 0,1 | ++                   | ++ | +   | ++                      | ++ | +   |
| 6                               | 2,55 ± 0,01                         | 3,7 ± 0,3   | 0,49 ± 0,01 | 94,2 ± 0,2           | 69,5 ± 0,2 | 39,5 ± 0,2 | ++                   | ++ | +   | ++                      | ++ | +   |
| 8                               | 3,32 ± 0,01                         | 5,04 ± 0,66 | 0,64 ± 0,01 | 94,5 ± 0,2           | 69,4 ± 0,2 | 39,6 ± 0,1 | ++                   | ++ | +   | ++                      | ++ | +   |
| 10                              | 6,4 ± 0,9                           | 6,8 ± 0,3   | 0,64 ± 0,01 | 94,8 ± 0,2           | 69,6 ± 0,1 | 39,7 ± 0,2 | ++                   | ++ | +   | ++                      | ++ | +   |
| 20                              | 9,5 ± 0,4                           | 8,14 ± 0,05 | 0,89 ± 0,04 | 94,6 ± 0,3           | 69,9 ± 0,2 | 39,6 ± 0,1 | ++                   | ++ | +   | ++                      | ++ | +   |
| 30                              | 14,7 ± 0,3                          | 12,6 ± 0,1  | 1,08 ± 0,03 | 94,6 ± 0,3           | 69,8 ± 0,3 | 39,5 ± 0,3 | ++                   | ++ | +   | ++                      | ++ | +   |

Примечание: + — реакция слабая; ++ — реакция интенсивная.

Эти данные подтверждаются качественными реакциями на природные фенольные соединения по Брианту и Вильсону.

Список литературы: 1. Виноградова Т. В., Зайцева Г. П. Прополис // Пчела и здоровье человека. — М., 1966. — С. 240—277. 2. Тихонов А. И., Сало Д. П. Лечебные свойства прополиса. — К.: Здоров'я, 1977. — 72 с. 3. Государственная фармакопея СССР. Изд. 10-е. — М., 1986. — С. 813—815.

Поступила в редколлегию 27.12.85.



|                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Иванова Е. Ф., Козлов И. К., Новоселов Н. П., Слюсарь Н. Н. Дальняя и ближняя сольватация ионидов в диметилсульфоксиде . . . . .                                                                 | 3  |
| Александров В. В., Бережная Т. А., Бороденко В. И. Физико-химический анализ системы изопропиловый спирт — диоксан . . . . .                                                                      | 7  |
| Александров В. В., Бережная Т. А., Бороденко В. И., Кабакова Е. Н., Семёхина Т. И., Цукеридзе З. И., Бондарева Е. В. Кислотность буферных растворов в смесях метилового спирта с водой . . . . . | 9  |
| Литинская В. В., Хименко М. Т., Поливанцева Е. В. Определение поляризуемости молекул пропанола-2 в водных растворах . . . . .                                                                    | 13 |
| Хименко М. Т., Литинская В. В., Солодовник Е. А. Физико-химический анализ системы этиленгликоль — метилэтилкетон . . . . .                                                                       | 15 |
| Красноперова А. П., Южно Г. Д., Пиляева Т. С. Вязкость и термодинамика активации вязкого течения системы вода — полиэтиленгликоль-400 . . . . .                                                  | 19 |
| Корниенко В. П., Колесников В. Н., Лачин С. В., Кальченко Г. М. Концентрационная зависимость уплотнения при спекании . . . . .                                                                   | 21 |
| Вьюнник И. Н., Лебедев А. В. Исследование влияния температуры на электропроводность хлоридов лития и цезия в этиленгликоле . . . . .                                                             | 26 |
| Калугин О. Н., Похилько С. Н., Вьюнник И. Н. Прецизионный широкодиапазонный регулятор температуры для электрохимических исследований . . . . .                                                   | 29 |
| Грицан Д. Н., Хоботова Э. Б., Ларин В. И., Горобец С. Д. О механизме ионизации меди в растворах хлорида меди (II) . . . . .                                                                      | 32 |
| Калугин В. Д., Шаповалов С. А., Бородкина А. А. Бестоковое осаждение свинца на медь из водных растворов . . . . .                                                                                | 36 |
| Калугин В. Д., Грицан Д. Н., Переверзева Е. Б., Науменко Т. А. Кинетика электролитического осаждения олова на ниобий . . . . .                                                                   | 39 |
| Мчедлов-Петросян Н. О., Миндрин В. Ф. Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах . . . . .                                                                               | 43 |
| Перьков И. Г., Дрозд А. В., Арцебашев Г. В., Павлюк Е. Г. Моделирование погрешностей одновременного спектрофотометрического определения концентраций компонентов смесей . . . . .                | 47 |
| Перьков И. Г., Подпругников Ю. В. Совокупное определение концентраций циркония и гафния в их смеси . . . . .                                                                                     | 50 |
| Дрозд А. В., Арцебашев Г. В., Подпругников Ю. В. Экспрессные методы градуировки рН-метров с использованием микрокалькуляторов . . . . .                                                          | 55 |
| Логинова Л. П., Маслий О. Г., Троян Г. Н. Коэффициенты активности перхлорат-ионов в водных растворах . . . . .                                                                                   | 59 |
| Логинова Л. П., Решетняк Е. А., Поднос В. Н., Петик М. Н. Влияние ионного фона на э. д. с. гальванических цепей . . . . .                                                                        | 63 |
| Индык Л. И., Мельник В. В., Ле Тхоай. Исследование содержания воды в дикарбоновых кислотах по методу К. Фишера . . . . .                                                                         | 66 |
| Пивненко Н. С., Педченко Н. Ф., Лаврушин В. Ф. Исследование передачи электронных влияний заместителей . . . . .                                                                                  | 68 |
| Гуляева Н. И., Колесникова Б. М., Петрова Р. И. Синтез и исследование физико-химических свойств полистиролазо-2-оксигиппуровой кислоты . . . . .                                                 | 72 |
| Ищенко И. К., Толмачев В. Н., Ткач Л. П., Тодорова Е. А. Исследование комплексов полиакриламида с солями переходных металлов . . . . .                                                           | 75 |
| Толмачев В. Н., Юшко В. К., Ткач Л. П., Вороной А. И. Синтез и исследование физико-химических свойств эфиров . . . . .                                                                           | 79 |
| Степанченко Т. К., Бидная Д. С., Кравцова М. П. Исследование сорбционных свойств активированных антрацитов . . . . .                                                                             | 83 |
| Мельник В. В., Мещеряков А. В., Безпалый Б. Н., Бочаров В. А., Рыбалко В. Г. Буферные растворы . . . . .                                                                                         | 86 |
| Радченкова А. П., Пенцова Г. В., Шун Д. С. Электрокристаллизация меди из растворов сульфата в присутствии смачивателя ОП-10 . . . . .                                                            | 88 |
| Ярных Т. Г., Явтушенко С. В., Грицан Л. Д., Тихонов А. И. Хроматографический метод оценки качества настоек прополиса . . . . .                                                                   | 93 |

УИВ-1✓