

К-14038
301948

ВЕСТНИК

ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 215

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ
В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Выпуск 12

1 р.



Вестн. Харьк. ун-та, 1981, № 215, 1—89+7

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT
5780 S. UNIVERSITY AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60637

PHYSICS 309

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 215.

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ
В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

ВЫПУСК 12

Основан в 1970 г.

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

1981

Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. — 89+7 с.

В вестнике рассмотрены результаты исследования неводных сред, зависимости физико-химических параметров от строения ароматических систем и их гетероциклических аналогов, процессы ионного обмена. Включены работы по методике преподавания химии. Для специалистов и научных работников. Списки лит. в конце статей.

Редакционная коллегия: А. М. Шкодин (отв. ред.), В. А. Подолянко (отв. секр.), В. В. Александров, Д. Н. Грицан, В. Н. Толмачев, Л. П. Адамович, В. Ф. Лаврушин.

Печатается по решению Ученого совета химического факультета (протокол № 3 от 21 марта 1980 г.)

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

Редакция естественнонаучной литературы •

Н. Ф. ПЕДЧЕНКО, канд. хим. наук, Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук, В. В. ВЕРНИЦКАЯ

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1,7-ДИФЕНИЛГЕПАТТРИЕН-1,4,6-ОНОВ-3 И 1,7-ДИФЕНИЛГЕПАТТРИЕН- 1,4,6-ОЛОВ-3

При изучении строения и свойств α , β -ненасыщенных кетон и спиртов возникает вопрос о роли двойной связи в передаче электронных эффектов заместителей на карбонильную и карбинольную группы, которые связаны с соседними ненасыщенными фрагментами атомом углерода различной гибридизации. Удобными моделями для такого исследования являются замещенные в ароматическом ядре 1,7-дифенилгептатриены и 1,7-дифенилгептатриенолы строения: $X-C_6H_4-CH=CH-CO-(CH=CH)_2-C_6H_4-ONH_2$; $X-C_6H_4-CH=CH-CHO-(CH=CH)_2-C_6H_4-ONH_2$, где X — заместители различной электронной природы.

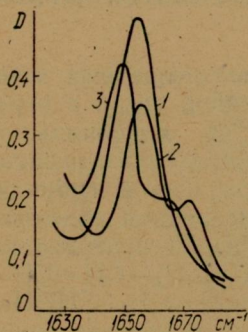
Экспериментальная часть. 1,7-дифенилгептатриены получены реакцией кротоновой конденсации 4-метоксикоричного альдегида и 4-замещенных бензилиденацетонов в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств щелочи. 4-Метоксикоричный альдегид получен стереонаправленным синтезом из 4-метоксибензальдегида последовательным проведением реакции ацетализации, конденсации ацетала с винилэтиловым эфиром и кислотного гидролиза, образующегося при конденсации 1,1,3-триэтоксисоединения. 4-Замещенные бензилиденацетоны синтезированы по методике [1]. Для синтеза 1,7-дифенилгептатриенолов выбран метод избирательного восстановления карбонильных соединений борогидридом натрия [2]. Элементный состав синтезированных спиртов отличался от теоретического не более, чем на 0,3%.

1-(4-Нитрофенил)-7-(4-анизил) гептатриен-1,4,6-он-3. К раствору 0,01 М 4-метоксикоричного альдегида и 0,01 М 4-нитробензальдегида в 30 мл метанола прибавляли при перемешивании 10% раствор щелочи до выпадения осадка. Осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из метанола. Выход — 62%, найдено % — N 3,97, $C_{20}H_{17}O_4N$, вычислено % — N 4,12. Т. пл. — 162—163°.

1-(4-Нитрофенил)-7-(4-анизил) гептатриен-1,4,6-ол-3. К раствору 0,05 М кетона в 30 мл метанольно-диоксановой смеси (2:1) постепенно в течение 40 мин при комнатной температуре прибавляли 0,005 М борогидрида натрия. После часовой выдержки раствора к охлажденной реакционной смеси прибавили 60 мл 1N раствора щелочи. Выпавший осадок отфильтровывали

ли, промывали раствором щелочи и водой, очищали перекристаллизацией из петролейного эфира; выход — 56%, т. пл. — 72—73°. Аналогичным способом синтезированы другие кетоны и спирты. Состав подтвержден элементным анализом, строение — ИК- и ПМР-спектрами.

ИК-спектры полученных соединений регистрировали на спектрофотометре UR-20 при комнатной температуре в твердой фазе (таблетки КВг, 2 мг кетона на 100 мг бромистого калия) в области 700—1700 см^{-1} , в растворах четыреххлористого углерода и хлороформа в кюветах с окошками NaCl и LiF в области 1500—1700 см^{-1} , 3300—3700 см^{-1} . Концентрация кетона — 0,1 М, $l=0,15$ мм; концентрация спирта — 0,005 М, $l=2$ см. Спектры ПМР регистрировали на приборе JEOL PS-100 в дейтерохлороформе.



Обсуждение результатов. Исследуемые кетоны являются транс-изомерами. Это следует из рассмотрения ИК-спектров,

в которых имеется поглощение в области 980—1000 см^{-1} , характерное для внеплоскостных деформационных колебаний атомов водорода транс-виниленовой группы и из спектров ПМР, в которых наблюдается константа спин-спинового взаимодействия соответствующих протонов, равная 15,5 гц.

По взаимному расположению соседних двойных связей и карбонильной группы 1,7-дифенилгептатриен-1,4,6-оны-3 могут иметь *s*-*цис*-*s*-*цис*-, *s*-*цис*-*s*-*транс*-, *s*-*транс*-*s*-*цис*-, *s*-*транс*-*s*-*транс*-конформации. На основании качественной оценки возможных стерических затруднений для указанных форм молекул (модели Бриглеба-Стюарта) можно заключить, что *s*-*транс*-*s*-*транс*-конформеры реализовать не могут. Возможность существования остальных конформеров была исследована нами при помощи ИК-спектров.

На рисунке для примера приведен ИК-спектр 1-фенил-7-(4-анизил)-гептатриен-1,4,6-она-3 в таблетках КВг (1), в растворе четыреххлористого углерода (2) и хлороформа (3). Как видно из рисунка, форма полосы валентных колебаний карбонильной группы зависит от агрегатного состояния кетона. Так, на спектрограмме (1) имеется одна интенсивная полоса с частотой $\nu_{\text{CO}} = 1654 \text{ см}^{-1}$, которая в соответствии с литературными данными может быть отнесена к поглощению *s*-*цис*-*s*-*транс*- или *s*-*транс*-*s*-*цис*-конформеров. По-видимому, в этих конформерах ν_{CO} различаются незначительно. В ИК-спектрах кетона, растворенного в четыреххлористом углероде (см. рисунок, кривая 2), наблюдается расщепление карбонильной полосы на две

компоненты 1656 и 1673 см^{-1} . Появление малоинтенсивной полосы с частотой 1673 см^{-1} связано с присутствием в растворе *s*-*сис*-*s*-*сис*-конформеров. Следует отметить, что аналогичная форма халкона и 1,5-дифенилпентадиенона поглощает также в области 1670—1672 см^{-1} . Полоса $\nu_{\text{CO}} = 1656 \text{ см}^{-1}$, как и в случае твердой фазы, относится к *s*-*сис*-*s*-*транс* или *s*-*транс*-*s*-*сис*-конформерам. Замена четыреххлористого углерода на более

Спектральные характеристики
исследованных соединений, см^{-1}

№ п. п.	X	Кетоны, ν_{CO}		Спирты	
		<i>s</i> - <i>транс</i> - <i>s</i> - <i>сис</i>	<i>s</i> - <i>сис</i> - <i>s</i> - <i>сис</i>	$\nu_{\text{OH}}^{\text{к}}$	$\Delta\nu_{\text{OH}}$
1	NO_2	1653	1670	3370	250
2	Br	1652	1667	3380	240
3	Cl	1652	1667	3382	238
4	H	1650	1666	3386	234
5	CH_3	1648	1664	3390	230
6	OCH_3	1647	1663	3392	228
7	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1641	1660	3402	218

полярный растворитель — хлороформ и введение электронодонорных заместителей в пара-положение бензольного кольца приводит к некоторому повышению доли этих конформеров.

Относительную полярность карбонильной группы и ее изменение под влиянием структурных факторов можно охарактеризовать с помощью частот валентных колебаний этой связи. Как видно из таблицы, величины ν_{CO} *s*-*сис*-*s*-*сис* и *s*-*сис*-*s*-*транс*-конформеров изменяются в соответствии с электронными свойствами заместителей. Об этом свидетельствует хорошая корреляция ν_{CO} с σ -константами заместителей Гаммета по уравнению $\nu_{\text{CO}}^{\text{R}} - \nu_{\text{CO}}^{\text{H}} = m\sigma$. При этом реакционная константа m для *s*-*сис*-*s*-*транс*-конформеров ($m=9,3 \text{ см}^{-1}$, $r=0,96$) несколько больше, чем для *s*-*сис*-*s*-*сис* — конформеров ($m=6,7 \text{ см}^{-1}$, $r=0,99$). Следует отметить, что корреляцию для ν_{CO} *s*-*сис*-*s*-*транс*-форм можно улучшить, если не учитывать величину ν_{CO} для кетона (соед. 1), отклоняющуюся от прямой регрессии на 4 см^{-1} . При этом корреляционное уравнение имеет следующие параметры: $m=10,3 \text{ см}^{-1}$, $r=0,99$. Факт отклонения величин ν_{CO} для указанного кетона против значения, следующего из уравнения Гаммета, может свидетельствовать о некотором ослаблении электронного взаимодействия между двумя акцепторными группами.

На ИК-спектрограммах синтезированных 1,7-дифенилгепта-триенолов, измеренных в разбавленных растворах четыреххлористого углерода в области валентных колебаний гидроксильной группы, наблюдается интенсивная несимметричная полоса поглощения. Асимметричность полосы можно объяснить кон-

формационной неоднородностью молекул. Частоты полос поглощения отдельных конформеров различаются незначительно, что затрудняет выделение отдельных полос. Как показали исследования, частота указанной полосы 3620 см^{-1} изменяется при введении заместителей незначительно в интервале $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, это соответствует значению реакционной константы в уравнении Гаммета не более 1 см^{-1} . Следовательно, чувствительность валентных колебаний гидроксильной группы в спиртах, по крайней мере, на порядок меньше чувствительности ν_{CO} в соответствующих кетонах. Основной причиной слабого влияния заместителей на ν_{OH} в исследуемых спиртах является отсутствие сопряжения карбинольной группы с ненасыщенными фрагментами молекулы.

Известно, что межмолекулярная водородная связь поляризует гидроксильную группу, повышая чувствительность частоты валентных колебаний к структурным изменениям. В связи с этим нами исследованы ИК-спектры Н-комплексов 1,7-дифенилгептатриенолов с диметилсульфоксидом. Измеренные величины частот валентных колебаний гидроксильной группы ($\nu_{\text{OH}}^{\text{K}}$), связанной межмолекулярной водородной связью $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{S}$, и величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ($\Delta\nu_{\text{OH}} = 3620 - \nu_{\text{OH}}^{\text{K}}$) приведены в таблице. Введение электронодонорных заместителей в пара-положение бензольного кольца исследуемых спиртов (ср. соед. 5—7 с соед. 4) вызывает смещение в область низких частот, введение же электроноакцепторных заместителей (ср. соед. 1—3 с соед. 4) вызывает противоположный эффект. Величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$ хорошо коррелируют с константами Гаммета по уравнению $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{R}} - \Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{H}} = 20,3\sigma$ ($n = 7, s = 1,5, r = 0,991$).

Сравнение полученных результатов с данными по электронному взаимодействию в 1,5-дифенилпентадиенолах [3] позволило оценить трансмиссионный фактор двойной связи в исследованных спиртах, который оказался равным 0,52. Полученная величина π меньше соответствующей характеристики для кетонов (0,70 и 0,81).

Список литературы: 1. Jonston Roy L., Jones Louis A. Preparation of *m*- and *p*-Substituted Benzalacetones, 2-Phenylcyclopropyl methyl Ketones and Benzylacetones. — Journ. Chem. and Eng. Data, 1971, 16, № 1, p. 112—118. 2. Восстановление некоторых замещенных халконов изопропилатом алюминия и борогидридом натрия/В. Ф. Лаврушин, Л. М. Куценко, Л. М. Грин и др. — Укр. хим. журн., 1968, 34, вып. 4, с. 412—414. 3. Исследование протондонорной способности 4-замещенных 1,5-дифенилпентадиенолов методом ИК-спектроскопии/Н. С. Пивненко, О. В. Лаврушина, Л. М. Грин и др. — Журн. орган. химии, 1975, 11, вып. 12, с. 2527—2533.

Поступила в редакцию 14.11.79.

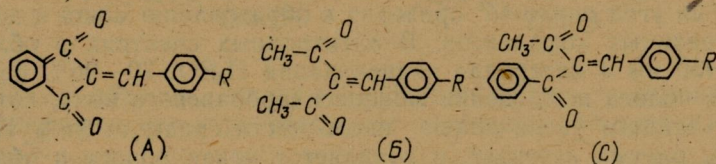
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук, О. А. ПОНОМАРЕВ,
 З. Н. ТАРАХНО, канд. хим. наук, В. Г. МИТИНА, канд. хим. наук,
 Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук

О ПРОТОНИРОВАНИИ АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ β -ДИКЕТОНОВ В СИЛЬНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Сведения о поведении в сильноокислых средах β -дикетонных соединений той или иной протонированной формы в литературе немногочисленны и противоречивы, а приведенные количественные оценки [1] не вполне корректны, что объясняется ненадежной идентификацией продуктов кислотно-основного взаимодействия.

Изучение этого вопроса представляет значительный теоретический и практический интерес не только с точки зрения взаимосвязи между равновесием различных форм β -дикарбонильных соединений, но и для выявления характера взаимного влияния карбонильных групп.

В этой связи особый интерес приобретают бензилиденпроизводные 1,3-индандиола (А), ацетилацетона (В) и бензоилацетона (С), молекулы которых, во-первых, имеют строение фиксированной дикетоформы, во-вторых, обладают благодаря конформационным особенностям [2] равноценными (А) и неравноценными (В, С) центрами основности:



Исследуемые соединения являются слабыми органическими основаниями, о чем свидетельствует отсутствие протонирования в таких довольно кислых средах, как трифторуксусная кислота и водная H_2SO_4 до 70% концентрации. Спектральные кривые этих растворов обнаруживают небольшое батохромное смещение ($\Delta\lambda = 10-15$ нм) длинноволнового максимума, по сравнению со спектрами этих веществ в нейтральных (гексан, толуол) растворителях.

В исследуемых рядах соединений взаимное влияние карбонильных групп в наибольшей степени проявляются у (А), так как карбонильные группы в этом случае сопряжены и жестко фиксированы фениленовым радикалом. Это и определяет самую низкую основность данных веществ, протонирование которых начинается только при концентрации H_2SO_4 более 80%. При

протоциировании в электронных спектрах с ростом кислотности среды наблюдается симбатное уменьшение интенсивности полосы водородосвязанной формы и появление поглощения в области 430—480 нм (см. рис. 1, где изображены электронные спектры поглощения 2-бензилидениндан-1,3-диона ($C_0 = 5,8 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л): 1 — в C_2H_5OH ; 2 — в 97% H_2SO_4).

Сильное акцепторное влияние $\text{>C}^+-\text{OH}$ -группы в монопротоциированных формах соединения (А) настолько уменьшает основность сопряженной с ней карбонильной группы, что протоциирование последней даже в 15% олеуме не происходит. Наблюдаемая с разбавлением кислотных растворов обратимость электронных спектров свидетельствует об отсутствии побочных химических процессов. В этих растворах кислотно-основное равновесие для соединений (А) практически полностью смещено в сторону образования монооксикарбониевого иона.

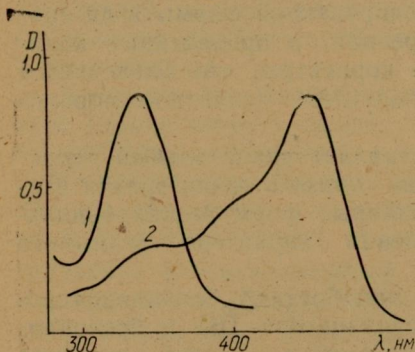


Рис. 1

В противоположность (А) некоторое уменьшение взаимодействия двух центров основности в соединениях ряда (В), связанное с выводом из плоскости молекулы одной из карбонильных групп на угол около 45° приводит к образованию моно- и дипротоциированных комплексов. В электронных спектрах в области 350—450 нм в интервале концентраций H_2SO_4 70—95% наблюдается полоса поглощения монооксикарбониевого иона, которая с дальнейшим увеличением кислотности среды от 98% H_2SO_4 до 7% олеума исчезает, и появляется новая полоса в области 470—515 нм, отнесенная нами к поглощению дипротоциированной формы. На рис. 2 изображены электронные спектры поглощения бензилиденацетилацетона ($C_0 = 4,6 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л): 1 — в C_2H_5OH ; 2 — в 93% H_2SO_4 ; 3 — в 6%-ном олеуме. Монопротоциированные формы соединений (А), (В) флуоресцируют в области 480—500 нм.

Значительный интерес представляет выяснение природы протоциированных комплексов соединений ряда (В). Естественно предполагать, что монопротоциированный комплекс образуется при присоединении протона к более основной карбонильной группе транс-бензальацетонового фрагмента. Данные спектров ПМР подтверждают это предположение. Так, при увеличении концентрации H_2SO_4 от 70 до 78% сигнал протонов метильной группы транс-бензальацетонового фрагмента в спектрах ПМР заметно смещается в область малых полей. Однако дальнейший

рост кислотности среды сначала приводит к уширению сигналов протонов обеих метильных групп, а затем и слиянию их в один узкий шестипротонный пик, химический сдвиг которого на 0,15—0,20 м. д. смещен по отношению к непротонированной форме дикетона. Подобные изменения в спектрах ПМР можно

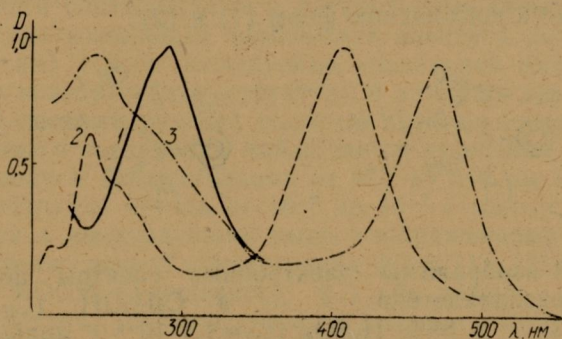
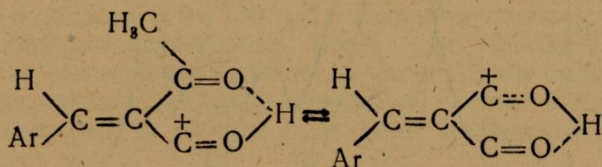


Рис. 2

объяснить наличием быстрого обмена протона по системе ВВС между двумя карбонильными группами в монопротонированном комплексе:

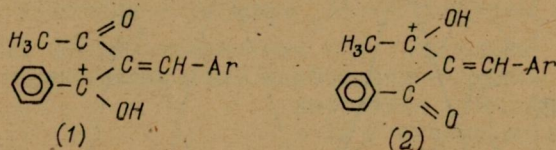


Таким образом, спектры ПМР однозначно указывают на предпочтительное первоначальное присоединение протона именно к >CO -группе транс-бензальацетонового фрагмента при монопротонировании (В), но, к сожалению, не дают возможности количественно оценить этот процесс.

Тот факт, что дипротонирование соединений (В) наблюдается при концентрации H_2SO_4 более 98%, свидетельствует о сравнительно большом взаимном влиянии $\text{>C}^+-\text{OH}$ и >C=O групп, но гораздо меньшем, чем у соединений (А).

Значительная непланарность, характерная для соединений ряда (С), обусловленная поворотом бензоильного фрагмента на угол более 75° , приводит к ослаблению взаимного влияния карбонильных групп, одна из которых принадлежит плоскому бензальацетоновому фрагменту, а другая — бензоильному, выступающему как независимый хромофор в этих системах. Незначительно отличающаяся основность центров протонирования

(pK_{BH}^+ ацетофенона 5,66 [2], бензальацетона — 4,72 [3]) позволяет одновременно присоединять протон к каждому из них. Действительно, электронные спектры (С) в растворах H_2SO_4 от 70 до 83% в области 300—500 нм характеризуются двумя полосами при 350—360 нм и 430—450 нм, соответственно отнесенными нами к поглощению форм (1) и (2):



На рис. 3 изображены электронные спектры поглощения бензилиденбензоилацетона: 1 — в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($C_0=2,3 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л); 2 — в 86% H_2SO_4 ($C_0=4,4 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л); 3 —

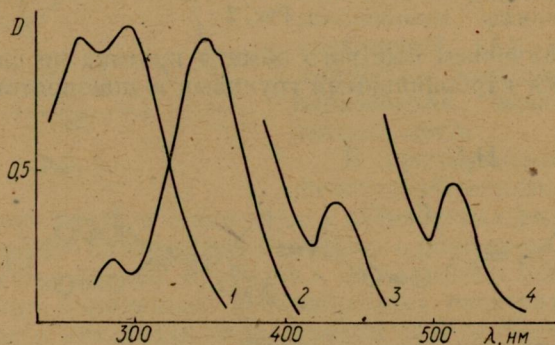


Рис. 3.

в 86% H_2SO_4 ($C_0=5,3 \cdot 10^{-3}$ г·моль/л); 4 — в 7%-ном олеуме ($C_0=3,8 \cdot 10^{-3}$ г·моль/л).

При отнесении полос учитывалось поглощение структурно выделяемых фрагментов (ацетофенона и бензальацетона) в средах указанной кислотности. В начальный момент положение равновесия (1), (2) зависит от заместителя в бензольном кольце бензилиденовой части молекулы. Например, в электронном спектре незамещенного соединения поглощение в области 430—450 нм удается наблюдать лишь при большой концентрации вещества (более 10^{-2} г·моль/л), тогда как для 4-метокси-производного обе полосы проявляются при концентрации дикетона порядка 10^{-5} г·моль/л. Однако длинноволновая полоса довольно быстро уменьшается по интенсивности и в растворах всех соединений впоследствии, как и в случае незамещенного аналога, практически преобладает форма (1).

Процесс перехода (2) \rightleftharpoons (1), как показали проведенные нами кинетические исследования для 4-метокси-замещенного, описывается уравнением первого порядка как относительно самого кетона, так и относительно протона. Существование двух монопротонированных форм соединений (С) в H_2SO_4 указанных концентраций подтверждают и двухполосные спектры флуоресценции. Коротковолновая компонента спектров флуоресценции (450—480 нм) у всех исследуемых соединений имеет явно выраженную колебательную структуру и является зеркально симметричной соответствующей полосе в спектре поглощения. Для незамещенного соединения наблюдается смещение максимума сложной полосы флуоресценции от 476 до 540 нм при увеличении концентрации кетона от 10^{-5} до 10^{-3} г·моль/л, что вполне согласуется с высказанными выше соображениями относительно существенно разной концентрации форм (1), (2) в растворах. В случае 4- OCH_3 -замещенного (С) обе полосы проявляются вполне отчетливо. Дополнительным доводом низкой концентрации формы (2) является также отсутствие смещения сигналов протонов метильной группы в спектрах ПМР растворов соединений (С) до 100% концентрации H_2SO_4 .

Увеличение кислотности среды до 1—7% олеума приводит к образованию дипротонированных комплексов. В электронных спектрах поглощения это сопровождается появлением новой полосы в области 520—530 нм с одновременным исчезновением полос монопротонированных форм (см. рис. 3). В спектрах ПМР этих растворов наблюдается значительное смещение в слабые поля сигнала протонов метильной группы бензальацетонового фрагмента. В табл. 1 приведены полученные результаты.

1. Химические сдвиги протонов (δ , м. д.) метильных групп непротонированных ($\delta_{CH_3}^B$), моно- ($\delta_{CH_3}^{BH^+}$) и дипротонированных ($\delta_{CH_3}^{BH_2^{++}}$) форм и значения $pK_{BH_2}^{++}$ ариленпроизводных бензоилацетона (С) в концентрированной H_2SO_4 и олеуме

№ соединения	R	$\delta_{CH_3}^B$ в дейтеропиридине	$\delta_{CH_3}^{BH^+}$ в 70—90% ной H_2SO_4	$\delta_{CH_3}^{BH_2^{++}}$ в 7% олеуме	$pK_{BH_2}^{++}$	$\pm S^*$
XV	OCH_3	2,50	2,43	3,85	12,2	$\pm 0,2$
XVI	CH_3	2,51	2,46	3,84	12,3	$\pm 0,2$
XVII	H	2,51	2,42	3,95	12,0	$\pm 0,2$
XVIII	Br	2,50	2,43	4,00	12,1	$\pm 0,1$
XIX	Cl	2,51	2,36	3,94	12,6	$\pm 0,3$
XX	F	2,53	2,45	3,99	12,3	$\pm 0,2$
XXI	NO_2	2,53	2,43	3,90	11,9	$\pm 0,2$

* Рассчитанные с использованием функции кислотности H_0 по данным работы [5].

2. Характеристики ЭСП протонированных форм ВН^+ и ВН_2^{++} и значения и бензоилацетона (С) в растворах серной кислоты и олеуме

R	А					В		
	№ соедине- ния	$\lambda_{\text{макс}}$, НМ, ВН^+	$\epsilon_{\text{ВН}^+} \times$ $\times 10^{-4}$	$-\text{pK}_{\text{ВН}^+}^*$	$\pm S$	№ сое- дине- ния	$\lambda_{\text{макс}}$ НМ, ВН^+	$\epsilon_{\text{ВН}^+} \times$ $\times 10^{-4}$
OCH_3	I	480	6,10	6,23	$\pm 0,07$	VIII	450	4,03
CH_3	II	465	3,45	6,36	$\pm 0,01$	IX	440	3,07
H	III	450	3,03	6,59	$\pm 0,06$	X	410	3,23
Br	IV	465	5,60	6,66	$\pm 0,01$	XI	405	2,57
Cl	V	465	5,43	6,70	$\pm 0,01$	XII	400	2,39
F	VI	455	5,50	6,75	$\pm 0,04$	XIII	390	2,85
NO_2	VII	430	3,46	—	—	XIV	350	2,92

* Рассчитанные с использованием функции кислотности $\text{H}_\text{В}$ по данным работы [4].

В целях количественной оценки взаимного влияния карбонильных групп в исследуемых рядах соединений спектрофотометрически были определены $\text{pK}_{\text{ВН}^+}$ для процесса монопротонирования соединений (А), (В), (С) и методом ПМР-спектроскопии — $\text{pK}_{\text{ВН}_2^{++}}$ дипротонирования соединений (С) (табл. 2). Полученные величины $\text{pK}_{\text{ВН}^+}$ вполне согласуются с приведенными выше качественными рассуждениями о характере взаимного влияния карбонильных групп в молекулах исследуемых β -дикетонов. В частности, у $\text{pK}_{\text{ВН}^+}$ соединений ряда (А), у которых взаимное влияние карбонильных групп наибольшее, приблизительно на два порядка меньше, чем у соответствующих модельных молекул (для 2-бензилидениданона-1 $\text{pK}_{\text{ВН}^+} = 4,27$), тогда как разница в $\text{pK}_{\text{ВН}_2^{++}}$ (В) и соответствующих модельных соединений (бензальацетон $\text{pK}_{\text{ВН}^+} = 4,72$ [3]) еще более уменьшается ввиду ослабления взаимного влияния карбонильных групп. У соединений (С) $\text{pK}_{\text{ВН}^+}$ близки соответствующим величинам для ацетофенонов ($\text{pK}_{\text{ВН}^+} = 5,66$ [2]).

Результаты корреляции $\text{pK}_{\text{ВН}^+}$ по двухпараметровому уравнению типа Свена—Лэптона [7] для соединений (А), (В) и (С):

$$\begin{aligned} \lg K &= -0,40F - 1,03R - 6,56 & (A) \\ \lg K &= -0,90F - 2,79R - 6,08 & (B) \\ \lg K &= -0,37F - 1,47R - 5,09 & (C) \end{aligned}$$

с коэффициентами корреляции 0,99, 0,96 и 0,81 соответственно свидетельствуют о преимущественной передаче влияния заместителей по механизму сопряжения. Низкий коэффициент корреляции для соединений (С) отражает непланарное строение их, протонированных форм. Величины $\text{pK}_{\text{ВН}_2^{++}}$ для арилиденбензолацетонов практически не зависят от природы заместителя в бензи-

С

$-pK_{\text{ВН}}^*$	$\pm S$	$\lambda_{\text{макс}}$ НМ ВН_2^{++}	№ сое- дине- ния	$\lambda_{\text{макс}}$ НМ, $\text{ВН}^+(1)$	$\epsilon_{\text{ВН}}^+ \times$ $\times 10^{-4}$	$-pK_{\text{ВН}}^*$	$\pm S$	$\lambda_{\text{макс}}$ НМ, $\text{ВН}^+(2)$	$\lambda_{\text{макс}}$ НМ, ВН_2^{++}
5,15	$\pm 0,02$	—	XV	342	1,89	4,40	$\pm 0,20$	450	526
5,49	$\pm 0,03$	490	XVI	342	1,94	5,02	$\pm 0,05$	465	537
6,29	$\pm 0,02$	470	XVII	346	1,99	5,08	$\pm 0,03$	435	520
6,11	$\pm 0,04$	516	XVIII	342	1,92	4,90	$\pm 0,04$	455	526
5,87	$\pm 0,07$	512	XIX	342	1,94	4,94	$\pm 0,03$	455	526
6,02	$\pm 0,07$	488	XX	342	1,96	5,21	$\pm 0,05$	—	526
—		450	XXI	362	2,60	5,50	$\pm 0,30$	441	476

лиденом фрагменте молекулы. Это, вероятно, является следствием сильного взаимного влияния двух протонированных карбонильных групп, которые нивелируют эффект заместителя.

Экспериментальная часть. Все необходимые для исследования арилиденпроизводные β -дикетонатов получали и очищали известными в литературе методами. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4А при концентрации кетона 10^{-4} — 10^{-5} г·моль/л. Для проведения спектрофотометрических измерений готовили стабильный раствор кетона в ледяной уксусной кислоте. Аликвотную часть этого раствора вносили в мерную колбу с заранее приготовленным раствором серной кислоты или олеума известной концентрации.

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре ЯМР-5535 (40 Мгц), в качестве внешнего стандарта использовали циклогексан. Значения $pK_{\text{ВН}}^+$ рассчитывали по уравнению

$$\lg \frac{[\text{ВН}^+]}{[\text{В}]} = pK_{\text{ВН}}^+ - mH_0.$$

Использовали значения функции кислотности H_0 для растворов серной кислоты по данным работы [4]. Коэффициент m изменялся в пределах 0,9—1,2.

Значения $pK_{\text{ВН}_2^{++}}$ рассчитывали по уравнению

$$\lg \frac{[\text{ВН}_2^{++}]}{[\text{ВН}^+]} = pK_{\text{ВН}_2^{++}} - mH_0.$$

Для расчета использовали численные значения H_0 для растворов 98—100% H_2SO_4 и до 7% олеума по данным работы [5].

Изв. АН Латв. ССР. Сер. химия, 1972, № 2, с. 174—179. 2. Исследование протонакцепторной способности некоторых гетероароматических метилкетонов методом ПМР/С. В. Цукерман, Л. П. Пивоваревич, Л. А. Кутуля, Н. С. Пивненко, В. Ф. Лаврушин. — Реакц. способность орган. соедин., 1972, 9, с. 119—129. 3. Основность и строение α -, β -ненасыщенных кетонов гетероциклического ряда/С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин. — Журн. общ. химии, 1963, 33, № 12, с. 3180—3186. 4. The protonation of Bensophenones in agucous sulphuric acid and the Ho Acidity Funktion Scale/G. Bonner, J. Phillips. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, 93, p. 650—653. 5. The Hammett Acidity Funktion for some saper Acid Systems/R. I. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson. — J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, p. 5083—5085.

Поступила в редколлегию 10.03.80.

УДК 547.568+541.651

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

СИНТЕЗ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ И ДИКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ФОРМИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛСУЛЬФИДА

Продолжая работы по исследованию взаимодействия сопряженных или формально несопряженных молекул через различные мостиковые системы [1—3], мы получили соответствующие неопределенные кетоны и дикетоны, содержащие в качестве мостиковой системы дифенилсульфид. Синтез необходимых соединений мы осуществили исходя из 4-формил- и 4,4'-диформилдифенилсульфида.

Литературные справки показали, что прямое формилирование ядра дифенилсульфида протекает трудно и получить моноформильное производное дифенилсульфида удалось только в условиях реакции Гаттермана—Коха [4] с небольшим выходом. Поэтому мы решили осуществить синтез 4-формил- и 4,4'-диформилдифенилсульфида исходя из соответствующих продуктов хлорметилирования в условиях реакции Соммле [5]. Процесс хлорметилирования дифенилсульфида, особенно до бисхлорметильного производного, также связан с большими экспериментальными трудностями. Хлорметилирование дифенилсульфида в мягких условиях практически не протекает, а в жестких условиях наблюдаются процессы смолообразования. Очень важную роль в успешном выполнении этого синтеза играет выбор соответствующих реагентов хлорметилирования, температурного режима и продолжительности реакции. Имеющиеся по этому поводу немногочисленные литературные сведения носят противоречивый характер.

Наиболее высокий выход (до 70%) монохлорметильного производного дифенилсульфида нам удалось получить при хлорметилировании дифенилсульфида формалином (36%) и соляной

кислотой ($d=1,18$) в присутствии смеси концентрированной серной и уксусной кислот в течение 4 ч при температуре около 40° . Бисхлорметильное производное было получено в аналогичных условиях, продолжительность реакции составила около 18 ч при температуре $60-65^\circ$.

4-Формилдифенилсульфид и 4,4'-диформилдифенилсульфид вводили в реакцию кротоновой конденсации с гетероциклическими и ароматическими метилкетонами, содержащими в пароположении ароматического ядра заместители различной электронной природы.

1. Ненасыщенные кетоны $R-CO-CH=CH-C_6H_4-S-C_6H_5$

Соединение	R	Т. пл., $^\circ C$	Брутто-формула	S, %		Характеристические частоты cm^{-1}			Выход, %
				най-дено	вы-числено	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{CH=CH}^{транс}$	
I	Фенил	93	$C_{21}H_{16}OS$	10,27	10,12	1658	1606	982	52
II	4-Анизил	121	$C_{22}H_{18}O_2S$	9,35	9,25	1652	1607	988	51
III	4-Диметил-аминофенил	179	$C_{23}H_{21}NOS$	8,86	8,91	1645	1612	991	55
IV	4-Хлорфенил	128	$C_{21}H_{15}ClOS$	9,02	9,12	1654	1605	978	54
V	4-Бромфенил	140	$C_{21}H_{15}BrOS$	8,15	8,10	1654	1605	976	53
VI	4-Нитро-фенил	155	$C_{21}H_{15}NO_3S$	8,73	8,87	1660	1600	988	50
VII	2-Фурил	98	$C_{19}H_{14}O_2S$	10,38	10,45	1653	1595	988	40
VIII	2-Тиенил	119	$C_{19}H_{14}OS_2$	19,94	19,88	1651	1587	974	50

Полученные α , β -ненасыщенные кетоны (табл. 1) и дикетоны (табл. 2) представляют собой кристаллические вещества, трудно растворимые в обычных органических растворителях.

На ИК-спектрограммах всех соединений проявляются характерные для α , β -ненасыщенных карбонильных соединений полосы. Замена в молекуле халкона ($\nu_{C=O} = 1669 \text{ см}^{-1}$) на ядро дифенилсульфида (соединение 1, табл. 1) приводит к заметному снижению частоты карбонильного поглощения, что можно объяснить большим донорным влиянием дифенилсульфида по сравнению с фенилом. Несмотря на наличие двух карбонильных групп, в молекулах «дихалконов» (табл. 2) проявляется лишь одна полоса карбонильного поглощения в области $1653-1693 \text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания алифатической двойной связи ($\nu_{C=C}$) находятся в области $1588-1612 \text{ см}^{-1}$, по интенсивности они превосходят $\nu_{C=O}$ и, как правило, проявляются также в виде одной полосы. Все исследованные соединения по расположению заместителей у алифатических двойных связей являются транс-

2. Ненасыщенные дикетоны R-CO-CH=CH-C₆H₄-S-C₆H₄-CH=CH-CO-R

Соединение	R	Т. пл., °С	Брутто-формула	S, %		Характеристические частоты, см ⁻¹			Выход, %
				най-дено	вы-чис-лено	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{\text{транс} \text{ CH}=\text{CH}}$	
IX	Фенил	189	C ₃₀ H ₂₂ O ₂ S	7,14	7,18	1660	1590	990	65
X	4-Анизил	215	C ₃₂ H ₂₆ O ₄ S	6,44	6,42	1658	1606	990	73
XI	4-Диметил-аминофенил	224	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ S	5,99	6,01	1696	1600	988	51
XII	4-Хлор-фенил	240	C ₃₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₂ S	6,30	6,23	1660	1610	982	90
XIII	4-Бром-фенил	252	C ₃₀ H ₂₀ Br ₂ O ₂ S	5,03	5,29	1660	1610	981	75
XIV	4-Нитро-фенил	212	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₆ S	5,90	5,97	1670	1588	984	77
XV	2-Фурил	226	C ₂₆ H ₁₈ O ₄ S	7,56	7,51	1666	1609	990	80
XVI	2-Тиенил	196	C ₂₆ H ₁₈ O ₂ S ₃	20,84	20,97	1653	1588	979	76

изомерами. Это подтверждается наличием на ИК-спектрограммах полос поглощения средней и высокой интенсивности внеплоскостных деформационных колебаний водородов виниленовых групп в области 974—991 см⁻¹.

Экспериментальная часть. К ротоновая конденсация. Эквимолекулярные количества 4-формилдифенилсульфида или 4,4-диформилдифенилсульфида (0,01 мол) и соответствующего метилкетона (0,01 мол — при синтезе соединений I—VIII и 0,02 мол — при синтезе соединений IX—XVI) растворяли в метаноле (50—70 мл), добавляли 1—2 мл 25% раствора метилата натрия и оставляли до следующего дня. Только при реакции с участием 4-метоксиацетофенона необходимо было нагревание на водяной бане в течение 1—2 ч, а с участием 4-диметиламиноацетофенона — до 5 ч.

Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты, толуола или другого органического растворителя.

ИК-спектры соединений сканировались в таблетках из бромистого калия на спектрофотометре UR-20.

Список литературы: 1. *Электронные спектры* изомерных пара-дихалконов и их некоторых аналогов/С. В. Цукерман, В. П. Масленникова, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин. — Журн. прикл. спектроскопии, 1970, 12, № 1, с. 91—96. 2. *Электронные спектры* мета-дихалконов/В. М. Никитченко, В. М. Старовров, А. Н. Гусаров, В. Ф. Лаврушин. — Укр. хим. журн., 1975, 41, № 5, с. 519—524. 3. *Электронные спектры* α , β -ненасыщенных дикетонов — производных тиофена/С. В. Цукерман, Тхием, Лам Нгок, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин. — Химия гетероцикл. соединений, 1970, № 6, с. 744—749.

4. Мацура К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. — М.: Химия, 1976. — 138 с. 5. Серрей А. Справочник по органическим реакциям. — М.: ГХИ, 1962. — 233 с.

Поступила в редколлегию 04.09.79.

УДК 547.771.2+543

Л. А. ПРАВОТОРОВА, Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук,
М. В. Х. РАКОТОАРИСОА

ИССЛЕДОВАНИЕ Н-КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методом ИК-спектроскопии нами были исследованы характеристики водородной связи, образующейся при взаимодействии 4-арилденновых производных 1-фенил-3-метил-5-пиразолона* с фенолом и *n*-нитрофенолом.

В таблице приведены структурные формулы исследованных соединений, полученные нами значения сдвигов частот валентных колебаний гидроксильной группы фенолов при образовании Н-комплексов с пиразолонами ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$), а также константы ассоциации ($K_{\text{ас}}$).

В ИК-спектрах исследуемых соединений наблюдаются обычные признаки образования водородной связи: рядом с полосой поглощения свободной гидроксильной группы фенола и *n*-нитрофенола при добавлении пиразолона появляется широкая полоса, смещенная в область меньших частот. При повышении концентрации пиразолона ее интенсивность растет. По методу Остромысленского—Жоба нами был определен состав комплекса для исследуемого ряда соединений (1:1).

Пиразолоны-5 имеют несколько центров, способных быть акцепторами протонов. Как показано в [2], в случае кето-формы 5-пиразолонов ассоциация происходит по атому кислорода, карбонильной группы. Все исследуемые нами соединения находятся в закрепленной кетоформе, т. е. акцептором протонов является >C=O -группа.

Полученные экспериментальные значения сдвигов частот валентных колебаний гидроксильной группы и констант ассоциации, а также рассчитанные на их основе величины для свободных энергий ($\Delta G \sim 1$ ккал/моль для Ф и ~ 4 ккал/моль для ПНФ) показывают, что 4-арилденновые производные 1-фенил-3-метил-5-пиразолона являются слабыми основаниями. Увеличение основных свойств происходит при введении электронодонорных групп в *n*-положение фенильного кольца (таблица,

* 1-фенил-3-метил-4-арилден-5-пиразолоны были синтезированы из 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и соответствующих альдегидов по [1].

Поступила в редколлегию 06.02.80.

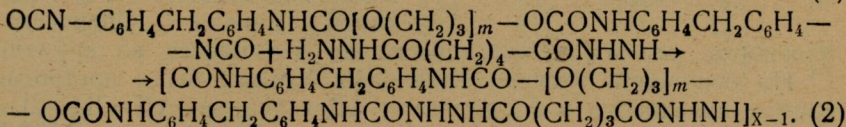
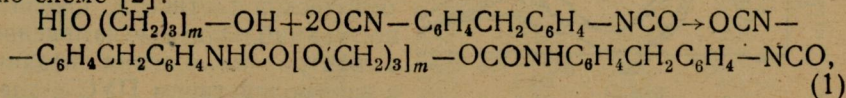
УДК 541.64:547.495

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, Л. А. ЛОМАКО, канд. хим. наук,
Н. Ф. БАБЧЕНКО, И. СЛАВИКОВА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДА С АЦЕТАТОМ НИКЕЛЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРАХ

Ранее нами было изучено взаимодействие полиуретансемикарбазида (ПУС) с ацетатом меди в диметилформамидных растворах [1]. В настоящей статье приведены результаты спектрофотометрического исследования реакции взаимодействия ПУС с ацетатом никеля.

Синтез полимерного лиганда ПУС проводился в две стадии по схеме [2]:



Полученный полиуретансемикарбазид в видимой области спектра не поглощает. Спектры поглощения растворов ацетата никеля в ДМФА имеют два максимума: при $\lambda = 400$ нм и 660—700 нм. Молярные коэффициенты поглощения ϵ равны 12,9 и 4,6 соответственно. Эти данные согласуются с опубликованными в литературе [3]. Оба максимума обусловлены $d-d$ переходами.

В литературе мы не нашли данных о состоянии $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ в ДМФА. В связи с этим мы сняли спектры поглощения этого вещества в различных растворителях — воде, спирте, диметилформамиде и пиридине. опыты показали, что спектры поглощения этой соли металла в первых трех растворителях подобны. Однако при одинаковой концентрации ацетата никеля оптическая плотность его растворов в ДМФА и в спирте примерно в 2 раза больше, чем в воде. Спектры поглощения ацетата никеля в пиридине резко отличаются от предыдущих: первый максимум находится при $\lambda = 600-620$ нм, второй — при $\lambda = 920-1100$ нм. Из литературы известно, что пиридин образует комплексы с ионами никеля, чем и обусловлено это отличие спектров поглощения.

Для исследования процесса комплексобразования мы использовали метод, описанный в [4]. Были измерены спектры поглощения ряда растворов с постоянной концентрацией ацетата никеля $C_M = 0,03$ м/л и переменной концентрацией макролиганда (рис. 1: 1 — 0; 2 — $0,25 \cdot 10^{-3}$; 3 — $0,37 \cdot 10^{-3}$; 4 — $0,5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1,25 \cdot 10^{-3}$). Из рис. 1 видно, что при добавлении ПУС к раствору $Ni(OAc)_2$ наблюдаются изменения в спектрах поглощения в видимой области: максимум поглощения ацетата никеля при $\lambda = 400$ нм исчезает и происходит гипсохромное смещение второго максимума, расположенного в области $\lambda_{max} = 660$ нм, до 640 нм. Имеет место также увеличение оптической плотности. Очевидно, что наблюдаемые изменения в спектрах поглощения связаны с взаимодействием ПУС с ацетатом никеля. Оптическая плотность растворов практически не изменяется во времени.

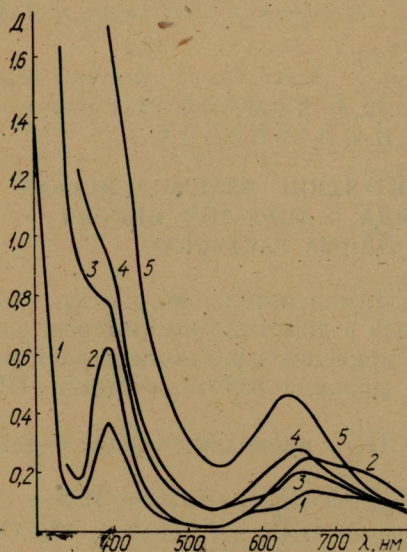


Рис. 1

На основании экспериментальных данных были построены кривые насыщения в координатах $\Delta D = f(C_{PLM})$, $\Delta D = D_M - D_{CM}$; D_M — оптическая плотность раствора $Ni(OAc)_2$ в ДМФА; D_{CM} — оптическая плотность раствора соли металла в присутствии макролиганда; C_{PLM} — общая молярная концентрация макролиганда, рассчитанная на основе его средней молекулярной массы, равной 9700 (рис. 2: 1 — $4,5 \cdot 10^{-3}$; 2 — $8 \cdot 10^{-3}$; 3 — $12 \cdot 10^{-3}$; 4 — $22 \cdot 10^{-3}$). Изгибы на кривых насыщения во всех случаях наблюдаются примерно при отношении концентраций $C_{PLM} : C_M = 1:10$.

Изгибы на кривых насыщения во всех случаях наблюдаются примерно при отношении концентраций $C_{PLM} : C_M = 1:10$.

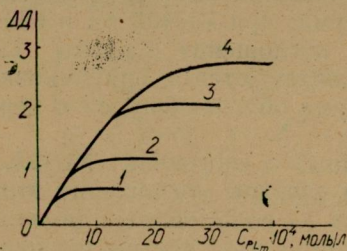


Рис. 2

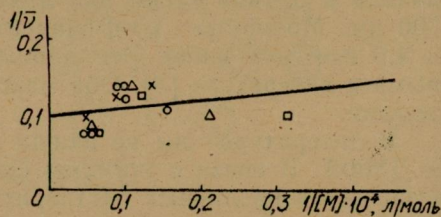


Рис. 3

Изгибы на кривых насыщения во всех случаях наблюдаются примерно при отношении концентраций $C_{PLM} : C_M = 1:10$.

Экспериментальные данные позволяют найти среднее число \bar{v} ионов никеля, присоединившихся к макромолекуле, по формуле

$$\bar{v} = \frac{C_M - [M]}{C_{PLm}} \quad (3)$$

Рассчитаны также концентрации связанных ионов никеля C'_M и равновесные концентрации $[M]$. Эти величины приведены в табл. 1.

1. Результаты расчета равновесных концентраций

C_{PLm}	C_M	ΔD_t	$\Delta D_{пр}$	$C'_M \cdot 10^4$	$[M] \cdot 10^3$	\bar{v}
$1 \cdot 10^{-4}$	0,022	0,14	2,75	11,2	20,9	11
	0,012	0,14	2,05	8,2	11,2	8
	0,008	0,10	1,15	7,0	7,3	7
$2 \cdot 10^{-4}$	0,022	0,32	2,75	25,6	19,4	13
	0,012	0,26	2,05	14,7	10,5	7
	0,008	0,25	1,15	17,4	6,3	9
$3 \cdot 10^{-4}$	0,022	0,50	2,75	40,0	18,0	13
	0,012	0,40	2,05	23,4	9,7	8
	0,008	0,43	1,15	20,9	9,9	7
$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,022	0,52	2,75	41,6	17,8	12
	0,012	0,50	2,05	29,3	9,1	8
	0,008	0,55	1,15	33,4	4,7	10
$5 \cdot 10^{-4}$	0,022	0,80	2,75	64,0	15,6	13
	0,012	0,70	2,05	41,0	7,9	8
	0,008	0,70	1,15	48,7	3,1	10

На основании полученных результатов был построен график зависимости $1/\bar{v} = 1/n + 1/nK 1/[M]$ (4), где n — максимальное число реакционных центров макролиганда; K — константа комплексообразования.

Согласно [4] прямолинейный характер этой зависимости свидетельствует о том, что реакционные центры в изучаемом комплексообразующем полимере тождественны. На рис. 3 изображен график зависимости $1/\bar{v} - 1/[M]$ при различных концентрациях полимера C_{PLm} (м/л): 1 — $1 \cdot 10^{-4}$; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $3 \cdot 10^{-4}$; 4 — $3,5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $5 \cdot 10^{-4}$. Константа комплексообразования, найденная из этого графика, равна $3,6 \cdot 10^3$ л/моль, а максимальное число реакционных центров макролиганда равно 10.

В пересчете на число семикарбазидных групп в ПУС получается, что ион никеля взаимодействует с этими группами примерно в соотношении 1:1 (табл. 2).

Результаты проведенных опытов с низкомолекулярными аналогами полиуретансемикарбазида убеждают в том, что присоединение ионов никеля происходит за счет семикарбазидных

2, Определение соотношения реагирующих групп в макрокомплексе

C_M	$C_{PLm} \cdot 10^4$ при насы- щении	$\frac{C_{PLm}}{C_M}$	$C_{Sc} \cdot 10^4$ при насы- щении	$C_{Sc} : C_M$	$C_{Sc}^{\sim} : C_M$
0,0045	4,2	0,093	50,4	1,12	1:1
0,0080	8,0	0,100	96,0	1,20	1:1
0,0120	14,0	0,120	168,0	1,40	1:1
0,0220	21,0	0,096	252,0	1,14	1:1

групп. Например, при добавлении различных количеств фенолуретилана $C_6H_5NHCOOCH_3$ (ФУР) к раствору $Ni(OAc)_2$ в ДМФА спектр поглощения изменений не претерпевает, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между указанными реагентами.

Фенилсемикарбазид $C_6H_5NHCONHNH_2$ (ФСК) в видимой области спектра не поглощает. Но при добавлении его к диметилформамидному раствору $Ni(OAc)_2$ наблюдаются отчетливые изменения спектра поглощения этого раствора: в области $\lambda = 680$ нм происходит гипсохромное смещение максимума поглощения при увеличении концентрации ФСК в смеси. В области 400 нм максимум поглощения раствора $Ni(OAc)_2$ фактически исчезает и резко возрастает оптическая плотность смесей. Эти изменения свидетельствуют о наличии взаимодействия между $Ni(OAc)_2$ и ФСК, причем характер изменений аналогичен кривым поглощения, приведенным на рис. 1.

Следует отметить, что оптическая плотность исследованных растворов не меняется в течение часа, но при дальнейшем стоянии выпадают осадки, особенно при некотором избытке ФСК. В связи с этим измерения оптической плотности проводили для свежеприготовленных растворов.

Чтобы установить состав образующегося комплекса $Ni(OAc)_2$ с ФСК, использовали метод молярных отношений, который показал, что ФСК с $Ni(OAc)_2$ реагирует в отношении $C_L : C_M = 2:1$.

Таким образом, состав координационных узлов в макрокомплексе отличается от состава комплекса с низкомолекулярным аналогом макролиганда. Очевидно, это можно объяснить его полимерной природой.

Список литературы: 1. *Спектрофотометрическое* изучение взаимодействия полиуретансемикарбазида с ацетатом меди в диметилформамидных растворах/В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Н. Ф. Бабченко и др. — Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1979, 22, с. 929—933. 2. Греков А. П., Медведина В. В., Васильевская Г. А. Синтез и исследование эластичных полимеров, содержащих уретановые и семикарбазидные группы. — В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. — Киев: Наук. думка, 1970, с. 39—42. 3. *Pelauin R. T., Porov A. I. Inorganic salts in non-aqueous solvents. 1. Absorption spectra of transition metal salts in dimethylformamide.* — Anal. chim. acta, 1955, 13, N 1—2, p. 165—171. 4. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. — М.: Химия, 1965. — 772 с.

Поступила в редколлегию 06.02.80.

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, Б. М. КОЛЕСНИКОВА, канд. хим. наук, Н. И. ГУЛЯЕВА, канд. хим. наук, Л. МУГАБО

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ОБМЕНА ИОНОВ МЕДИ НА МАКРОПОРИСТОМ КОМПЛЕКСИТЕ ПОЛИСТИРОЛ-АЗО-*n*-КРЕЗОЛЕ

На основе макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола ранее нами были синтезированы комплекситы, содержащие группировку *n*-азокрезола [1]. Было показано, что по величинам полной обменной емкости указанные комплекситы не уступают микропористым образцам указанного строения. Как известно, скорость обмена ионов на ионитах определяется

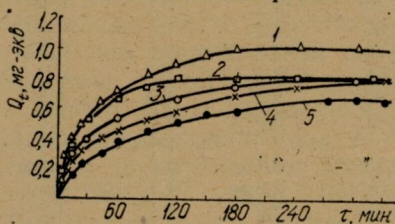


Рис. 1

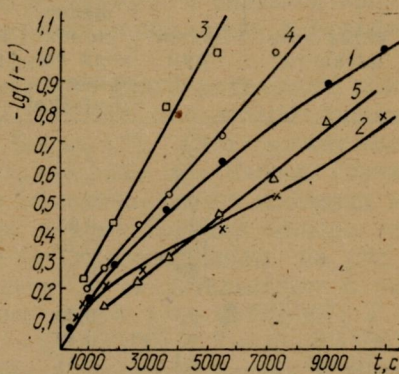


Рис. 2

диффузионными процессами — пленочной или гелевой диффузией [2]. Кинетика обмена ионов на комплекситах, особенно макропористого строения, была исследована недостаточно. В настоящей статье приведены данные о влиянии макропористой природы полистирол-азо-*n*-крезола на скорость обмена ионов меди в аммиачных водных растворах.

Комплекситы с группировкой *n*-азокрезола были синтезированы путем полимераналогичных реакций [1] на основе сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом состава 10/100, 12/80, 15/100, 16/100, 30/100 (производство Черкасского химкомбината). Здесь числитель указывает количество (г) дивинилбензола, а знаменатель — количество (г) растворителя, выступающего порообразователем.

Изучаемые вещества, как показано в [3], являются слабокислотными комплекситами. В связи с этим кинематику обмена ионов изучали в аммиачных растворах при $\text{pH} > 10$ с использованием статического метода ограниченного объема раствора, как описано в [4]. Растворы содержали избыток хлорида натрия, начальная концентрация ионов меди 0,008 н при температуре $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Навески катионитов брали такими, чтобы они обеспечивали примерно одинаковую емкость в пределах

0,9 мг/экв. Полученные кинетические кривые насыщения ионами меди для системы ПСАК ($\text{Na}^+ + \text{Cu}^+$) представлены на рис. 1 (1 — \blacktriangle (16/100); 2 — \blacksquare (15/100); 3 — \circ (12/80); 4 — \times (10/100); 5 — \bullet (30/100)). Константы скорости реакции обмена ионов меди, рассчитанные по Паттерсону, и величины V и R , характеризующие механизм диффузионного процесса [2], приведены в таблице.

Величины коэффициентов R , V и констант скорости K для обмена ионов меди в зависимости от состава комплексита

Состав комплексита	Время, мин	Поглощение ионов меди во времени, Q_t , мг-экв	Степень насыщения	$R \cdot 10^{-4}$	$V \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-3}$
12/80	25	0,35	0,44	3,2	1,2	6,1
	60	0,52	0,65	2,9	1,7	6,5
	90	0,61	0,76	2,6	1,0	6,9
	120	0,66	0,83	2,5	1,7	6,9
	150	0,70	0,87	2,3	1,0	5,5
	180	0,73	0,91	0,9	1,8	6,2
					Ср. $1,4 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,6$
10/100	25	0,30	0,38	3,1	1,0	3,6
	45	0,40	0,50	2,6	1,1	4,1
	60	0,44	0,55	2,2	1,1	4,2
	90	0,50	0,63	1,8	1,1	3,9
	120	0,56	0,69	1,6	1,0	4,3
	180	0,64	0,80	1,5	1,1	4,1
					Ср. $1,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,3$
15/100	15	0,34	0,44	6,2	2,6	10,2
	30	0,50	0,64	5,6	3,2	13,0
	60	0,66	0,85	5,3	3,9	13,8
	90	0,73	0,93	4,9	4,1	19,5
	15	0,38	0,37	5,1	1,8	5,3
	25	0,48	0,47	4,2	1,7	6,1
16/100	45	0,64	0,63	3,7	2,1	8,6
	60	0,72	0,71	3,4	2,1	8,7
	90	0,83	0,81	3,1	2,3	8,4
	120	0,92	0,90	3,2	2,5	12,1
	25	0,20	0,30	2,3	0,7	2,0
	46	0,29	0,43	2,0	0,8	3,4
30/100	60	0,36	0,53	2,1	1,0	3,6
	90	0,43	0,65	2,0	1,1	3,6
	120	0,50	0,74	1,9	1,2	5,2
	150	0,56	0,83	2,0	1,4	5,5
	180	0,58	0,87	1,9	1,4	9,2
						Ср. $2,0 \pm 0,1$

Как видно из рис. 1, примерное время максимального насыщения ионами меди пяти образцов комплекситов различно. Если для образцов 15/100 оно колеблется в пределах двух часов, то для образцов 30/100 и 10/100 оно заметно выше и достигает пяти часов. По этому показателю комплекситы можно рас-

положить в следующий ряд: $15/100 > 16/100 > 30/100 > 12/80 > 10/100$.

Активность комплекситов в процессе взаимодействия с ионом меди не определяется лишь содержанием дивинилбензола (степенью сшивки) в образцах, а зависит от структуры полимерной матрицы. Величина внутренней поверхности здесь, по видимому, не играет определяющей роли. Так, ранее мы показали [5], что образец 30/100 среди остальных имеет наибольшую внутреннюю поверхность, однако по величине максимального насыщения для ионов меди уступает всем изученным образцам. Образцы 15/100 и 16/100 имеют повышенную величину так называемых активных пор [5], что, возможно, и является причиной того, что эти образцы обменивают ионы меди в большем количестве и в более короткие сроки.

Известно, что гелевая кинетика для неизбирательного обмена ионов одинакового заряда из раствора постоянной концентрации описывается уравнением Бойда [2]. Оно может быть применимо также в условиях, характерных для нашего случая, когда при неодинаковом заряде обменивающихся ионов их количество в растворе постоянного объема гораздо больше, чем в ионите. Зависимость $\lg(1-F) = f(t)$, приведенная на рис. 2 для изученных образцов комплекситов, свидетельствует о различном диффузионном механизме ионов (1 — ● (12/80); 2 — × (10/100); 3 — ■ (15/100); 4 — ○ (16/100); 5 — △ (30/100)). Так, для образцов состава 30/100 зависимость близка к линейной, что свидетельствует о преимуществе пленочного механизма диффузии [2]. Для остальных образцов, очевидно, более характерной является гелевая кинетика.

В таблице приведены R и B, которые должны быть постоянными соответственно при пленочной и гелевой диффузии, и константы скорости K обмена ионов, рассчитанные для ограниченных объемов растворов по уравнению Петтерсона. Величина W, характеризующая отношение емкости данной навески сорбента к суммарному количеству ионов в растворе, в наших опытах равна 0,5. Из таблицы видно, что для образцов 12/80, 10/100 величины B и K мало изменяются во времени, тогда как коэффициент R заметно уменьшается. Для остальных образцов указанные константы имеют тенденцию к существенному изменению на протяжении всего кинетического опыта. Эти данные свидетельствуют о том, что для образцов 12/80 и 10/100 характерен гелевый механизм диффузии ионов меди, а для образцов 15/100 и 16/100 диффузия в пленочном слое и в зерне сорбента, очевидно, играет одинаковую роль, о чем также свидетельствует изменение константы обмена ионов K в течение времени.

Одной из причин такого явления может быть высказанное нами ранее предположение [6] об изменении в процессе комплексообразования внутренней структуры комплексита. Коэффициенты диффузии ионов в закомплексованной и свободной ча-

стях зерна комплексита не могут быть одинаковыми. Очевидно, это имеет место и в макропористых комплекситах, где особенно тонкой структуры, как мы видим, проявляются индивидуально. Здесь, по-видимому, особую роль играют условия синтеза макропористых сополимеров. Например, кривые поглощения практически одинаковых по составу образцов 15/100 и 16/100, приведенные на рис. 1, имеют различный вид, время полунасыщения для образца 15/100 меньше, чем для образца 16/100. Время полунасыщения для ионов меди в ряду образцов комплекситов падает в такой последовательности: $15/100 > 16/100 > > 12/80 > 10/100 > 30/100$.

Сравнение этого ряда с зависимостью примерного времени полного насыщения комплекситов позволяет думать о том, что характер обмена ионов на макропористых комплекситах может изменяться во времени по ходу процесса. Нужно отметить, что полное насыщение комплекситов ионами меди на макропористых образцах наступает быстрее, чем на аналогичных образцах непористой структуры, изученных нами ранее [3].

Список литературы: 1. *Изучение физико-химических свойств сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры и синтез на их основе комплекситов, содержащих группировки азосалициловой кислоты и азо-п-крезола*. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Н. И. Гуляева и др. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физ. химии, 1980, вып. 11, с. 52—55. 2. *Гельферих Ф. Иониты*. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962. — 489 с. 3. *Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Бобок Е. Б.* Исследование кислотных и других физико-химических свойств полистирол-азосалициловой кислоты, полистиролазофенола и полистиролазо-п-крезола. — Высокомолекуляр. соединения, 1965, 7, № 11, с. 1941—1945. 4. *Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., До Минь Хонг.* Скорость обмена ионов на комплексобразующем ионите-полистиролазосалициловой кислоте. — Журн. общ. химии, 1968, 38 (с), с. 18—22. 5. *Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Заднепровская В. И.* Исследование поглощения ионов некоторых металлов комплекситами, содержащими группировки азосалициловой кислоты и азо-п-крезола в сополимерах стирола с дивинилбензолом макропористой структуры. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202, Вопросы физ. химии, 1980, вып. 11, с. 55—59. 6. *Орлова Н. Н., Толмачев В. Н., Симоненко Е. А.* Исследование кинетики поглощения ионов металлов комплексобразующей оксинрезорцинформальдегидной смолой. — Высокомолекуляр. соединения, 1972, 14, № 5, с. 335—337.

Поступила в редколлегию 10.03.80.

УДК 541.183

Д. С. БИДНАЯ, канд. хим. наук, Л. И. ПОНИРОВСКАЯ, канд. хим. наук, Р. Б. РАДУШИНСКАЯ, Е. М. МАТУШКИНА

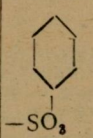
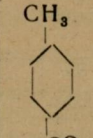
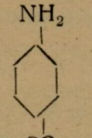
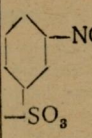

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОРБЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ

Процесс сорбции органических ионов определяется не только их взаимодействием с ионогенными группами сорбента, но и специфическим взаимодействием неполярной части органического

иона с матрицей ионита. В некоторых случаях этот дополнительный фактор имеет преобладающее влияние на величину и избирательность сорбции. Интенсивность указанных взаимодействий определяется природой органического иона, его структурными особенностями, а также рядом других факторов, таких как степень сольватации ионов в растворе, сродство этих ионов с растворителем и матрицей сорбента и т. д., эффективность которых определяется природой растворителя и его физико-химическими свойствами.

Здесь представлены результаты исследования влияния добавок ацетона на сорбционные параметры ионита АВ-17-С1 по отношению к ионам бензол-, толуол- и нафталинсульфокислот, сульфаниловой и *m*-нитробензолсульфокислоты. Согласно [1] матрица ионита АВ-17 проявляет незначительное сродство к молекулам ацетона и оно не может составить конкуренцию по отношению к исследуемым органическим ионам. Сорбция органических ионов происходит медленнее, чем [2] сорбция минеральных. Это особенно имеет место при сорбции из неводных и смешанных растворителей. Так, время установления сорбционного равновесия при сорбции исследуемых ионов из растворов, содержащих 90% ацетона, составляло ~30 суток. Поэтому настоящее исследование проведено лишь в статических условиях методом переменных концентраций (0,01—0,15 н). Для расчета концентрационных констант обмена использовано эмпирическое уравнение Никольского в преобразованном виде [3]. Методика эксперимента описана ранее [4]. Рассчитанные на основании экспериментальных данных значения концентрационных констант обмена исследуемых органических ионов на ионы хлора представлены в таблице. На основании полученных данных можно прийти к заключению, что добавки ацетона повышают избирательный характер сорбции исследуемых органических ионов в зависимости от их полярности.

Зависимость концентрационных констант обмена (K) органических ионов на ионы хлора на ионите АВ-17-С1 от содержания ацетона в растворе

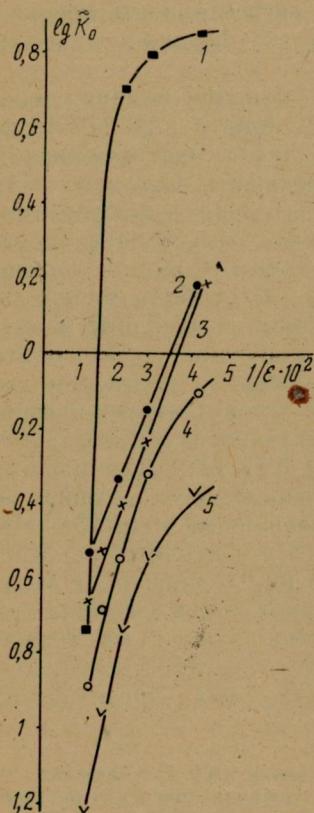
Ацетон, %						Диэлектрическая проницаемость растворителя
0	0,25	0,22	0,18	0,06	0,13	81,0
30	0,32	0,54	0,21	0,10	3,50	61,0
50	0,47	1,15	0,28	0,18	5,35	48,2
70	0,71	1,43	0,48	0,21	6,31	35,7
90	1,52	1,62	0,67	0,42	7,05	24,0

Максимальный эффект влияния неводного растворителя достигается при содержании последнего в смеси в пределах 70—

90%. Эффект влияния добавок ацетона на избирательность сорбции проявляется, вероятно, за счет усиления «молекулярной» доли взаимодействия органических ионов с матрицей сорбента вследствие снижения диэлектрической проницаемости растворителя и как результат этого снижения — сольватационных параметров сорбента и сорбируемых ионов.

При наличии дополнительного взаимодействия матрицы сорбента с исследуемыми ионами влияние их природы и наличия заместителей при бензольном ядре на избирательность сорбции проявляется сильнее.

К сожалению, добавки ацетона снижают степень набухания ионита АВ-17-С1 и тем самым ограничивают доступ сорбируемых ионов к ионогенным группам сорбента. Вследствие этого величина обменной емкости ионита уменьшается. Как результат указанных противоположных эффектов влияния ацетона наблюдается лишь некоторая инверсия сорбционного ряда исследуемых ионов в воде и водно-ацетоновых смесях. Близкая к линейной зависимость $\lg K$ обмена от обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) растворителя, представленная на рисунке (1 — нафталинсульфокислота, 2 — бензосульфокислота, 3 — толуолсульфокислота, 4 — сульфаниловая кислота, 5 — м-нитробензолсульфокислота), указывает на преобладание ионнообменного механизма сорбции исследуемых ионов в широком интервале содержания ацетона в растворе.



Список литературы: 1. Давидов О. Т., Игнатов Ю. И. Дослідження фізико-хімічних властивостей сополімеру стиролу з дивінілбензолом. — Вісн. Харк. ун-ту, 1972, № 84, вип. 3, с. 47—49. 2. Давидов А. Т., Радущинская Р. Б. Иониты и ионный обмен. — М.: Наука, 1965. — 119 с. 3. Давидов О. Т., Поніровська Л. І. Дослідження сорбції сульфокислот на катіонітах та аніонітах. — Вісн. Харк. ун-ту, 1972, № 84, вип. 3, с. 42—43. 4. Давидов А. Т., Поніровская Л. И. Сорбируемость органических анионов в зависимости от их строения. — Укр. хим. журн., 1965, № 3 с. 298—300.

Поступила в редколлегию 10.03.80.

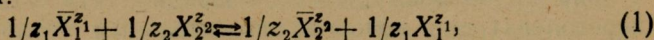
Ю. А. ТОЛМАЧЕВ А, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА АНИОНОВ НА АНИОНИТАХ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Исследование ионообменных процессов в неводных или смешанных водно-органических средах является одной из важных задач теории и практики ионного обмена. Решение этой задачи сопряжено с определенными трудностями, так как добавление органического растворителя к воде приводит к существенному изменению свойств компонентов гетерогенной системы ионит — раствор, что отражается на процессе обмена ионов. В настоящее время еще нет возможности прогнозировать сорбционное поведение ионитов в растворителях различного состава, поэтому необходимо накапливать экспериментальные данные в этой области.

Имеется несколько обзорных статей, посвященных изучению ионного обмена в смешанных растворителях. В ряде работ мы изучили обмен неорганических анионов на отечественных анионитах в смешанных водно-органических растворителях [1—5]. В статье приводятся новые данные об обмене анионов в системах $\overline{\text{Cl}^-} + \text{NO}_3^-$, $\overline{\text{CNS}^-} + \text{NO}_3^-$, $\overline{\text{Cl}^-} + \text{SO}_4^{2-}$ и $\overline{\text{CNS}^-} + \text{SO}_4^{2-}$ в смешанных растворителях, молярное содержание этанола, ацетона и диметилформамида ДМФА, в которых от 0 до 0,8 на анионитах АМП, ЭДЭ-10П, АН-22, а также АВ-16 и АВ-17.

Методика проведения экспериментов описана в [3]. Расчет концентрационных констант обмена \tilde{K} проводился с помощью преобразованного уравнения Б. П. Никольского [3] для реакции ионного обмена:



где z_1, z_2 — валентности обменивающихся ионов; $X_1, X_2, \bar{X}_1, \bar{X}_2$ — обменивающиеся ионы соответственно в растворе и фазе анионита.

Для интерпретации результатов исследований мы использовали теоретические обобщения Н. А. Измайлова [6]. С точки зрения электростатической теории ионного обмена константа ионного обмена K (обратная по величине константе \tilde{K}) зависит от температуры, диэлектрической проницаемости среды ϵ , заряда z и радиуса сольватированного иона a , а также от энергии сольватации обменивающихся ионов в растворе A_D и в ионите $A_{и}$:

$$RT \ln K = RT \ln (\tilde{K})^{-1} = e^2 N_1 / \epsilon (z_2 / a_2 - z_1 / a_1) + \\ + A_{p1} - A_{p2} - A_{и1} + A_{и2}. \quad (2)$$

Из (2) видно, что K должна возрастать с увеличением заряда z_2 и уменьшением радиуса a_2 вытесняющего иона X_2 , а также с увеличением энергии сольватации вытесняемого иона A_{p1} в растворе, а вытесняющего иона — в ионите $A_{п2}$. Кроме того, из (2) следует линейная зависимость $\ln K = f(1/\epsilon)$.

Как показали наши эксперименты, при переходе от системы $\overline{Cl^-} + NO_2^-$ к системе $\overline{CNS^-} + NO_3^-$, а также от $\overline{Cl^-} + SO_4^{2-}$ к $\overline{CNS^-} + SO_4^{2-}$ константы $K \approx K^{-1}$ в водных средах существенно возрастают на всех анионитах. Это свидетельствует о преимущественном поглощении роданид-ионов по сравнению с хлорид-ионами, хотя $a_{Cl} < a_{CNS}$.

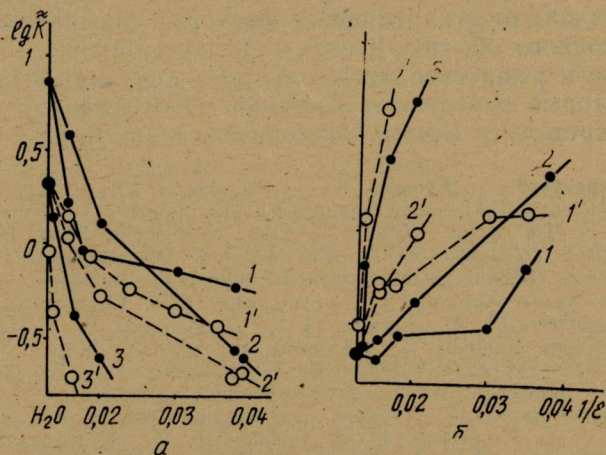
По-видимому, увеличение констант K можно объяснить влиянием сольватационных эффектов, т. е. значительно большей энергией гидратации в растворе хлорид-ионов, чем роданид-ионов ($A_{p1} > A_{p2}$). Проведенные нами ранее эксперименты [3] показали, что для системы АВ-17-Cl + CNS⁻ в воде величина $\approx K = 0,06$, т. е. роданид-ионы действительно поглощаются анионитом преимущественно.

При переходе к смешанным растворителям отмеченное выше изменение K носит иной характер: видна общая тенденция к уменьшению констант $\approx K$ при переходе от обмена хлорид-ионов к обмену роданид-ионов на общий ион с увеличением содержания в смесях органического растворителя. Согласно данным работы [6] константа $\approx K$ для обмена хлорид-ионов на роданид-ионы с увеличением содержания в растворах этанола возрастает в несколько раз, т. е. сорбируемость иона CNS⁻ снижается, а иона Cl⁻ — повышается. Очевидно, это связано с явлением пересольватации ионов и относительным увеличением энергии сольватации роданид-ионов в растворе по сравнению с хлорид-ионами ($A_{p1} < A_{p2}$) либо с обратным соотношением этих энергий в ионите ($A_{п1} > A_{п2}$). Преимущественному поглощению ионов хлора способствует также условие $a_{Cl} < a_{CNS}$.

Для систем с участием роданид-ионов во всех случаях с ростом мольной доли неводного растворителя константы обмена $\approx K$ уменьшаются, что свидетельствует о смещении ионообменного равновесия (1) вправо, т. е. о возрастании вытеснения роданид-ионов из анионитов. Подобное явление наблюдается также в системе $\overline{Cl^-} + SO_4^{2-}$. Однако в системе $\overline{Cl^-} + NO_3^-$ на анионитах АВ-16 и АВ-17 в этаноле константы меняются мало, а на других анионитах во всех растворителях константы обмена $\approx K$ с ростом мольной доли органического растворителя существенно

возрастают. Это свидетельствует об увеличении сорбируемости хлорид-ионов по сравнению с нитрат-ионами.

Влияние растворителя на состояние равновесия (1) удобно рассмотреть на примерах зависимости $\lg \bar{K} = f(1/\epsilon)$. Согласно уравнению (2) с ростом $1/\epsilon$ следует ожидать уменьшения величины $\lg \bar{K}$. Как видно из рисунка*, для системы $\overline{\text{CNS}^-} + \text{NO}_3^-$ (а) это действительно имеет место. Однако для системы $\overline{\text{Cl}^-} + \text{NO}_3^-$ (б) наблюдается противоположное явление. Кроме того, указанная зависимость линейна лишь при малых содержаниях



неводного компонента в смешанном растворителе. С аналогичным явлением мы сталкивались ранее ([4, 5]).

При больших содержаниях органического компонента уменьшение $\lg \bar{K}$ с увеличением $1/\epsilon$ для системы $\overline{\text{CNS}^-} + \text{NO}_3^-$ происходит медленнее, чем это могло бы быть при соблюдении линейной зависимости, т. е. величины $\lg \bar{K}$ оказываются завышенными. В терминах уравнения (2) это значит, что занижены значения $\lg K$. Это может быть связано со многими причинами, например с возрастанием величин a_2 , A_{p2} , $A_{и1}$ либо со снижением величин a_1 , A_{p1} и $A_{и2}$. Все эти изменения связаны с сольватационными процессами: с возможной пересольватацией ионов, изменением их сольватированных радиусов и энергий сольватации.

Из рисунка видно, что зависимость $\lg \bar{K} = f(1/\epsilon)$ не универсальна. Для разных растворителей она различна, причем по влиянию на $\lg \bar{K}$ смешанные растворители можно расположить в ряд: водно-спиртовые < водно-ацетоновые < водно-диметилфор-

* 1 — смешанные растворители с этанолом; 2 — с ацетоном; 3 — с диметилформамидом. Аниониты: ○ — ЭДЭ-10П; ● — АМП.

мамидные. Аналогичное явление наблюдалось нами ранее на анионитах АВ-16 и АВ-17 [5].

Известно, что энергия сольватации ионов приблизительно определяется следующим выражением [6]: $A \sim (zeNn/a^2) (\mu/\epsilon)$ (3), где μ — дипольный момент растворителя.

В данном случае величина μ/ϵ возрастает в ряду вода < этанол < ацетон < ДМФА, т. е. в этом ряду растворителей (и их смесей с водой) можно ожидать возрастание энергии сольватации обменивающихся ионов, прежде всего хлорид-ионов, поскольку $a_{Cl} < a_{NO_3} < a_{CNS}$.

Реальный ход изменения $\lg K$ в зависимости от $1/\epsilon$ растворителя зависит от всех основных факторов, определяющих равновесие ионного обмена. Вместе с тем несомненно, что среди них особое и решающее место занимают процессы сольватации ионов, которые определяют состояние ионообменного равновесия при переходе от одного растворителя к другому.

Список литературы: 1. Давыдов А. Т., Толмачева Ю. А., Бондарь Д. П. Исследование обменной сорбции одновалентных анионов в смешанных растворителях. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, 13, вып. 10, с. 1437—1440. 2. Толмачева Ю. А., Давыдов А. Т., Муракаева А. И. Исследование обменной сорбции разновалентных анионов в смешанных растворителях. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1970, 13, вып. 12, с. 1733—1736. 3. Толмачева Ю. А., Давыдов А. Т., Дробницкая Н. В. Исследование динамики обмена анионов в спирто-водных средах. — Журн. физ. химии, 1970, 44, № 1, с. 194—197. 4. Толмачева Ю. А., Давыдов А. Т., Луценко Л. И. Исследование динамики обмена разновалентных анионов в спирто-водных средах на анионите АВ-17. — Журн. физ. химии, 1973, 47, № 4, с. 992—995. 5. Давыдов А. Т., Толмачева Ю. А., Белкина Т. В. Исследование обмена анионов в системах АВ-16 — $CNS + NO_3^-$ и АВ-17 — $CNS + NO_3^-$ в смешанных растворителях. — Журн. Физ. химии, 1977, 51, № 4, с. 880—883. 6. Измайллов Н. А. Избранные труды. — Киев: Наук. думка, 1967. — 459 с.

Поступила в редколлегию 08.01.80.

УДК 541.1;661.183.3

А. Н. КУЧУК, канд. хим. наук, Т. К. СТЕПАНЧЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ И ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Современная углехимия рассматривает бурые угли как высокомолекулярные ароматические соединения с содержанием гуминовых кислот и функциональных групп различного состава: гидроксильных, перекисных, хиноидных, карбоксильных и др. Большинство из них в растворах имеют подвижный водород, способный к обмену на катионы в довольно широком диапазоне рН.

Вопросам теории и методов окисления ископаемых углей посвящено много работ, например [1]. Ввиду многообразия описанных методов окисления и неоднородности углей, взятых из одного и того же карьера, каждый образец требует индивидуального контроля воздействия окисляющих реагентов.

Нами изучены ионообменные свойства бурых углей после их термической обработки или действие окисляющих реагентов, способствующих накоплению в образцах ионообменных групп. Полученные препараты могут быть использованы в K^+ , NH_4^+ и других формах в качестве почвенных удобрений в твердой фазе. При этом расход удобрений на площадь посевов может быть уменьшен.

Контроль процессов первостадийного окисления изучаемых образцов осуществлялся исходя из кинетических характеристик поглощения ими кислорода и образования промежуточных перекисных и стабильных гидроксильных групп.

Критерий температур для обработки и расхода кислорода обуславливался работами В. В. Компанца.

В эксперименте использовали угли Украинского Александрийского месторождения, обозначенные символом B_A-O (рыхлые), Изюмского месторождения, обозначенные $B_{из}-O$ (рыхлые), Подмосковского (Шукинская шахта № 20) — B_2O (твёрдый, каменистый).

Указанные образцы бурого угля согласно проведенному контролю по ГОСТ 8930—70. № 481 являются природно-окисленными. Содержание гуминовых кислот по ГОСТ 9517—69 составляет B_A-O 40,8%; $B_{из}-O$ до 52%; B_2O — 14%. Содержание карбоксильных групп во всех образцах находится в пределах 0,62—0,72 мг·экв/г сорбента.

1. Содержание перекисных групп и сорбированного O_2 угля B_2O при T_{90} и $145^\circ C$

Время обработки, ч	Мг·экв/г при 90°	Мг·экв/г при 145°
Исходный уголь	0,42—0,52	0,52
13	1,2	0,53
28	0,96	0,56
38	0,86	0,49
150	0,64	0,42

2. Содержание перекисных групп, сорбированного O_2 , карбоксильных групп угля B_2O при продувке воздухом $250^\circ C$ 1 л за 30 мин

Время обработки, ч	Мг·экв/г $-O-O$ групп	Мг·экв/г карбоксильных групп
Исходный уголь	0,44—0,54	0,67
15	0,57	0,77
20	0,69	0,77
44	0,78	—
54	0,68	0,60

Методика определения приведена авторами К. С. Сысковым и Т. А. Кухаренко [2]. Предельные значения обусловлены неоднородностью углей.

Нагрев воздушно-сухих навесок угля производили в сушильном шкафу при температурах 90 или 145°C, обработку образцов воздухом или кислородом — в нагретом до 250°C стальном кожухе. Полученные результаты эксперимента сведены в табл. 1, 2, 3.

Содержание перекисных групп и сорбированного O₂ контролировали по методике М. Гуха [3] и рассчитывали в мг·экв/г сорбента.

Образцы после термической обработки вакуумированию не подвергали (в целях удаления O₂).

Метод Гуха предусматривает реакцию перекисей с KJ в изопропиловом спирте и контроль J₂ гипосульфитом в присутствии крахмала.

Карбоксильные группы определяли по методике К. С. Сыкова [2].

Для Изюмского образца изменение содержания перекисных групп при тех же параметрах не наблюдалось.

Как видно из таблиц, область формирования ионогенных групп и поглощения O₂ осуществляется для Александрийского угля в пределах 30 ч при температуре 90°C, для Подмосковского угля — в тех же пределах времени при более высокой температуре. При этом термическая обработка и продувка кислородом образцов приводит к наращиванию стабильных карбоксильных групп в количестве 0,2 мг·экв/г сорбента, что по существу является незначительным результатом в масштабе рекомендаций к использованию удобрений.

Процесс окисления образца B₂O 0,2N раствором KMnO₄ в среде 0,4N KOH [1] приводит к деструкции и снижению содержания карбоксильных групп в пределах от 0,72 мг·экв/г до 0,2 мг·экв/г.

Окисление навесок исходных образцов углей 30%-ными растворами азотной кислоты в так называемом «мягком режиме» для B₂O в течение 20 ч при комнатной температуре и B_A-O угля кипячением в течение 3 ч приводит к увеличению содержания карбоксильных групп от 0,62—0,72 мг·экв/г до 1,5—1,75 мг·экв/г. Выход продуктов составляет B_A-O — 75%, B₂O — 44,5%.

Использование приведенного режима, несмотря на ощутимые количественные результаты, приводит к рыхлению конечного продукта угля — удобренья, увеличению его растворимости в K⁺ и NH₄⁺ формах [4], что не соответствует заданной цели использования сорбентов-удобрений в твердой фазе.

Следовательно, данные образцы углей можно рекомендовать к применению без «принудительного» синтеза ионогенных групп путем окисления.

Список литературы: 1. Кухаренко Т. А. Окисление в пластах бурых и каменных углей. — М.: Недра, 1972. — 215 с. 2. Сыков К. С., Кухаренко Т. А. Определение конститутивных групп в углях и их составных частях сорбционным способом. — Зав. лаб., 1947, 13, № 1, с. 28—30. 3. Гух М., Камнева А. И. Определение перекисных соединений в углях. — Химия твердого топлива, 1967, № 3, с. 64—65. 4. Кучук А. Н., Степанченко Т. К. Исследования сорбционных процессов с использованием окисления бурых углей — Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202. Вопросы химии, вып. 11, с. 62—66.

Поступила в редколлегию 10.03.80

С. И. РУДНЕВА, Ю. И. ИГНАТОВ

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

При использовании кислых растворителей в практике ионного обмена нельзя не учитывать их протолитические свойства. Однако эти растворители в пределах гомологического ряда существенно отличаются по структуре и по своим физико-химическим параметрам. Эти факторы оказывают специфическое влияние на свойства электролитов. Добавки уксусной кислоты приводят к существенному снижению сорбционной емкости солевых форм ионита КУ-2 [1], что никак не может быть объяснено протолитическими свойствами этого растворителя. Незначительная степень диссоциации уксусной кислоты не может создать в растворе концентрацию водородных ионов, достаточную для значительной десорбции катионов металла из сульфогрупп сорбента.

Экспериментальная проверка показала, что длительный контакт натриевой формы ионита КУ-2 с растворами уксусной кислоты в воде (до 90%) приводил к снижению сорбционной емкости солевой формы ионита не более чем на 1%. Аналогичный эффект был обнаружен при подобных исследованиях лишь в случае содержания в воде минеральной кислоты (НСI) порядка 0,001 моль/л. Следовательно, снижение сорбционной емкости и других параметров ионита КУ-2 под влиянием добавок уксусной кислоты к воде является, скорее, не результатом проявления ее протолитических свойств, а результатом специфического влияния последней на структуру и физико-химические параметры воды.

В соответствии с этим представлял интерес исследовать влияние добавок уксусной кислоты к воде на изменение избирательности сульфокатионитов в солевой форме по отношению к ионам цветных металлов. Известно, что эти ионы в результате взаимодействия с молекулами растворителя способны в растворе образовывать комплексные ионы. Состав и прочность таких комплексов определяется структурой растворителя и его физико-химическими параметрами.

Определена сорбционная емкость и избирательность ионита КУ-2 в натриевой форме по отношению к ионам меди и кобальта при их сорбции из 0,1 н. растворов в воде и в смесях воды с уксусной кислотой при содержании последней до 90%. Исследование проведено в статических условиях по известным методикам.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2.

В литературе практически отсутствуют данные о влиянии кислотных растворителей на состав и прочность комплексов меди и кобальта в растворе. Поэтому помимо основной задачи исследования спектрофотометрическим методом был определен сос-

1. Результаты исследования системы
 $RNa^+ + \frac{1}{2}Co^{2+} \rightleftharpoons R\frac{1}{2}Co^{2+} + Na^+$

CH ₃ COOH, %	Сорбировано, мг-экв/г		Предельная емкость ионита, мг-экв/г	K _{равнов.}
	Co ²⁺	Na ⁺		
0	2,66	1,52	4,18	6,01
5	2,77	1,24	4,01	8,38
25	2,93	1,11	4,04	11,70
60	3,10	0,97	4,07	17,90
70	2,93	1,00	3,93	12,90
80	2,88	1,05	3,93	11,80
85	2,49	1,22	3,71	6,12
90	2,38	1,11	3,49	6,05

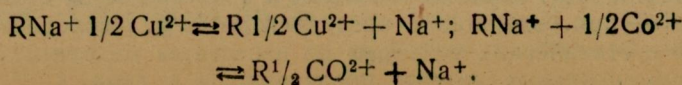
тав их комплексов в воде и смесях воды с уксусной кислотой с содержанием последней до 90%. Экспериментальные данные указали на наличие аквокомплексов состава $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

2. Результаты исследования системы
 $RNa^+ + \frac{1}{2}Cu^{2+} \rightleftharpoons R\frac{1}{2}Cu^{2+} + Na^+$

CH ₃ COOH, %	Сорбировано, мг-экв/г		Предельная емкость ионита, мг-экв/г	K _{равнов.}
	Cu ²⁺	Na ⁺		
0	2,66	1,47	4,13	6,26
5	2,66	1,22	3,88	7,76
25	2,55	1,11	3,66	8,81
60	2,44	1,19	3,55	6,55
70	2,35	1,19	3,54	5,46
80	2,10	1,36	3,46	3,85
85	1,94	1,47	3,41	3,90
90	1,44	1,80	3,24	1,28

и $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ в широком диапазоне содержания уксусной кислоты (до 70% в случае хлорида меди и до 90% в случае хлорида кобальта).

В таком случае избирательность ионита Na-KV-2 в исследуемых системах



с увеличением содержания уксусной кислоты в смеси с учетом лишь ее величины диэлектрической проницаемости согласно общепринятым теоретическим положениям [2] должна повышаться в сторону преимущественной сорбции ионов меди и кобальта как ионов большего заряда. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что такой ход изменения избирательности сорбента наблюдается до определенного содержания уксусной кислоты в воде. Дальнейшее снижение избирательности ионита с увеличением содержания неводного растворителя является результатом повышения сродства сульфогрупп сорбента и противоионов натрия, вызванное уменьшением величины набухания ионита. Уменьшение объема набухшего сорбента приводит к ограничению содержания в нем растворителя. Ионы меди и кобальта более прочно удерживают координационно связанные молекулы воды по сравнению с ионами натрия и тем самым определяют повышенное сродство последних с сульфогруппами сорбента. Эффект сродства ионов щелочных металлов и сульфогрупп ионита КУ-2 в кислых растворителях был обнаружен в предыдущих работах [3, 4].

Таким образом, добавки уксусной кислоты в зависимости от их количества в воде могут как повышать, так и снижать избирательность сульфокатионитов по отношению к исследуемым ионам. Этот фактор может быть использован в практике сорбционного извлечения ионов цветных металлов из многокомпонентных смесей.

Список литературы: 1. Давыдов А. Т., Игнатов Ю. И., Руднева С. И. Сольватационные и сорбционные свойства катионита КУ-2 в безводной уксусной кислоте. — Химия и хим. технология, 1977, № 1, с. 81—85. 2. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1959. — 697 с. 3. Давыдов А. Т., Игнатов Ю. И., Руднева С. И. Влияние смешанных растворителей на величину сорбции разновалентных ионов на катионите КУ-2. — Химия и хим. технология, 1976, № 3, с. 9—13. 4. Давыдов А. Т., Руднева С. И., Игнатов Ю. И. Исследование физико-химических свойств ионита КУ-2 в смесях уксусной кислоты с муравьиной кислотой и уксусным ангидридом. — Журн. физ. химии, 1976, № 7, с. 17—24.

Поступила в редколлегию 11.01.80.

УДК 541.183

С. И. РУДНЕВА, Ю. И. ИГНАТОВ

**СОРБЦИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ
В БЕЗВОДНЫХ КИСЛЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по определению сорбционных свойств сорбентов в кислых растворителях. Определена сорбционная емкость и избиратель-

ность ионита КУ-2 в водородной и солевых формах по отношению к ионам щелочных металлов при их сорбции из растворов ацетатов щелочных металлов в муравьиной, уксусной кислотах и уксусном ангидриде. Исследование проведено в статических условиях методом переменных навесок. Обнаруженная практически полная эквивалентность обмена с изменением навески сорбента позволяет считать, что количество необменно поглощенного электролита сорбентом представляет незначительную величину и ею можно пренебречь. Расчет величины концентрационной константы обмена проводили по преобразованному уравнению Б. П. Никольского [1].

Количество сорбированных и десорбированных ионов щелочных металлов определяли методом пламенной фотометрии.

Расчет с учетом константы диссоциации кислого растворителя предельно возможного количества ионов лития в растворе, показал, что их наличие не может оказать существенного влияния на изменение сорбционной емкости ионита и его физико-химические свойства. Потеря емкости солевых форм ионита КУ-2 в муравьиной кислоте составляет ~15%, а в уксусной кислоте — всего лишь 1% от предельной емкости сорбента в воде, в то время как «активная» предельная емкость этого ионита при переходе от воды к кислым растворителям снижается в среднем на 20—25%.

1. Величины предельной емкости (a_{∞}) и концентрационной константы обмена K при солевом обмене в кислых растворителях

Диэлектрическая проницаемость растворителя	Растворитель	Параметры сорбента	Системы	
			$RLi+Na^+ \rightleftharpoons RNa+Li^+$	$RK+Na^+ \rightleftharpoons RNa+K^+$
80,0	H ₂ O	a_{∞}	4,16	4,34
58,5	HCOOH	K	1,15	0,70
		a_{∞}	3,12	3,57
20,1	(CH ₃ CO) ₂ O	K	0,70	1,15
		a_{∞}	—	1,72
6,2	CH ₃ COOH	K	—	1,76
		a_{∞}	2,77	3,57
		K	0,81	1,78

Результаты исследования при солевом обмене на ионите КУ-2 представлены в табл. 1. В кислых растворителях наблюдается обращение избирательности ионита в соответствии с усилением ассоциации ионов в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$ [2]. При снижении диэлектрической проницаемости эффект влияния растворителя увеличивается. Исключением являются данные системы $RLi+Na^+ \rightleftharpoons RNa+Li^+$ в уксусной кислоте. Это обусловлено некоторой особенностью сольватации ацетатов лития в данном растворителе [2]. Фаза набухшего в уксусной кислоте ионита не содержит растворителя в таком количестве, чтобы

его было достаточно для создания максимальной сольватной сферы у ионов. Поэтому состояние последних в фазе ионита подобно их состоянию в кристаллосольватах.

По данным [3], состав кристаллосольватов ацетатных солей лития в уксусной кислоте представляет некоторую особенность. Если кристаллосольват хлорида лития представить в виде $\text{LiCl} \cdot 5\text{CH}_3\text{COOH}$, то кристаллосольват ацетата лития в таком случае будет представлен в виде $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$. Подобно протону, ион лития вначале образует соединение с первой молекулой растворителя. Поэтому при значительном недостатке растворителя, что имеет место в фазе ионита, межионные расстояния ассоциатов лития будут относительно большими по сравнению с ассоциатами натрия и сорбция последних будет преваляровать.

Сорбционные параметры водородной формы сульфокатионитов должны прежде всего определяться протолитическими свойствами растворителя. При усилении кислотности среды должна снижаться сила сульфогруппы, а следовательно, и «активная» емкость сорбента. Если в первом приближении диссоциацию сульфогрупп катионита принять равной степени диссоциации серной кислоты, то pK сульфокатионита в муравьиной кислоте составит 0,94, а в уксусной — всего лишь 4,43. Таким образом, сульфокатионит в уксусной кислоте по силе приближается к карбоксильному в воде. Однако снижение силы сульфогрупп компенсируется повышением силы оснований в кислых растворителях. Ацетаты щелочных металлов в уксусной кислоте являются уже сильными основаниями и способны нейтрализовать сульфогруппы сорбента. Ион лития сульфогруппы сорбента с ацетат ионом образует молекулу растворителя. Другой продукт реакции нейтрализации представляет солевая форма ионита, которая вследствие низкого значения диэлектрической проницаемости уксусной кислоты должна представлять прочный ассоциат ионов щелочных металлов с сульфогруппами сорбента. Доказательством кислотно-основного взаимодействия сульфогрупп ионита КУ-2 с растворами ацетатов натрия и лития являются экспериментальные данные, представленные в табл. 2.

2. Результаты исследования сорбции ионов щелочных металлов из растворов их ацетатов в уксусной кислоте ионитом Н-КУ-2×2

Исходное количество ацетата, мг·экв.	Навеска ионита, мг	Количество сульфогрупп, мг·экв.	Сорбировано, мг·экв/г	
			Li+	Na+
0,70	47	0,22	10,42	6,59
0,70	95	0,45	6,22	5,05
0,70	143	0,67	5,71	4,79
0,70	285	1,34	2,42	—

В случае соответствия количества ацетата в растворе ($0,70 \text{ мг} \times \times \text{ экв.}$) количеству сульфогрупп в навеске ионита ($0,67 \text{ мг} \times \times \text{ экв.}$) достигается полная нейтрализация сульфогрупп и сорбционная емкость ионита соответствует предельному содержанию последних в сорбенте ($4,72 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$), определенных независимым методом. В случае недостатка ацетата в растворе соответственно и сорбционная емкость ионита не достигала предельной величины. При избытке ацетата в растворе наблюдается избыточная сорбция исследуемых ионитов. Наличие последней, вероятно, является следствием повышенной ассоциации ионов щелочных металлов в фазе сорбента.

Таким образом, избирательность сульфокатионитов по отношению к ионам щелочных металлов в кислых растворителях определяется степенью кислотности последних, наличием ассоциации электролитов и ее специфики в кислых растворителях.

Список литературы: 1. Давыдов А. Т., Игнатов Ю. И., Руднева С. И. Влияние смешанных растворителей на величину сорбции разновалентных ионов на катионите КУ-2. — Химия и хим. технология, 1976, № 3, с. 8—12. 2. Kolling O. W., Gracey H. E. — Journ. inorg. Chem., 1972, № 11, с. 25—56. 3. Нгуен Суан Нет. Сравнительная характеристика сольватации ионов щелочных металлов в кислых растворителях. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Харьков, 1974. — 17 с.

Поступила в редколлегию 11.01.80.

УДК 543.70.541.122

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, Х. Б. С. ЗАЙЦЕН, Н. Н. ВОЛОВИК

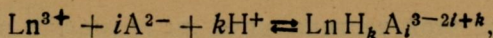
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЛАНТАНОИДОВ И 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНА

Пиридилазорезорцин (ПАР) используется как очень чувствительный фотометрический реагент для определения лантаноидов [1].

Однако сведения об оптимальных условиях проведения анализа и качественные представления о характере комплексообразования лантаноидов с ПАР в литературе отсутствуют.

В работе [2] приведены результаты измерения состава образующегося комплекса лантана и церия с ПАР, но эти измерения выполнены в узких интервалах рН и, вероятно, могут характеризовать состав только одного из возможных комплексов с этим реагентом.

Анализируя результаты изучения комплексообразования ПАР с *d*-элементами [3], можно с учетом образования протонсодержащих комплексов предположить следующие равновесия с лантаноидами:



где i меняется от 1 до 3, k — от 0 до i при каждом значении i , т. е. девять равновесий без учета образования гидросокомплексов и возможных взаимодействий с компонентами буферных систем. Метрологически обоснованное, строго количественное изучение этой системы с учетом всех равновесий в ней пока, вероятно, невозможно. Однако измерения условных характеристик равновесий в этой системе будет не менее полезно.

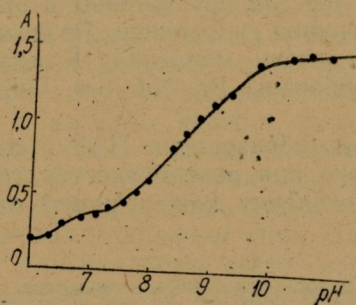


Рис. 1

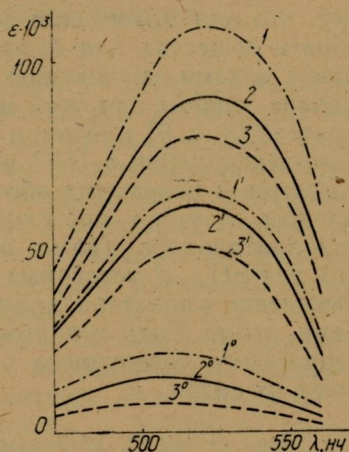


Рис. 2

Спектры поглощения комплексов лантаноидов с ПАР, измеренные нами при $6 < \text{pH} < 13$ аминных буферов (гидроксиламин, гидразин, аммиак, триэтиламин), не показывают области доминирующего существования какой-либо из равновесных частиц, кроме области максимальных pH. На рис. 1 изображена зависимость оптической плотности от pH в системе P_r^{3+} — ПАР — H_2O при длине волны 510 нм. При низких pH с избытком металлоиона можно предположить существование комплексов LnR^+ или LnHR^{2+} . Измерение состава методом изомольярных серий при $\text{pH} \approx 6$ подтверждает это предположение, но, конечно, не дает заключения, какая из частиц существует при таком pH — LnR^+ или LnHR^{2+} , так как их совместное существование заметно не исказит диаграмму состав — свойство при постоянном pH.

При $\text{pH} > 7,5$ по результатам работы [2] существует частица состава 1:2, т. е. LnR_2^- или H_2LnR_2^- . При более высоких pH изменение интенсивности поглощения в системе Ln^{3+} — ПАР — H_2O может быть связано с диссоциацией протонированных комплексов LnH_2R_2^+ , LnHR или с образованием частицы LnR_3^{3-} и соответствующих протонсодержащих комплексов. Построенная нами диаграмма состав — свойство и метод насыщения дают соотношение металла к ПАР в образующемся комплексе 1:3. Существование протонсодержащих комплексов, со-

ответствующих этой частице, вряд ли возможно при таком высоком рН.

Коэффициенты молярного погашения ϵ в максимуме абсорбционной полосы комплексов лантаноидов с ПАР разного состава сильно отличаются. Для комплексов $1:1\epsilon \approx 2 \cdot 10^4$, а в щелочной области для состава $1:3-\epsilon > 10^5$. Такая уникальная чувствительность ПАР в анализе лантаноидов не была замечена потому, что для проведения реакции при высоком рН трудно подобрать вещества для буферных растворов, не взаимодействующие с ионами лантаноидов. Используемые нами алкиламины вполне удобны для этой цели и обеспечивают достаточную буферность [4, с. 9] в нужном интервале рН.

Комплексы церия с ПАР при $\text{pH} > 12$ неустойчивы и быстро разлагаются в результате образования гидроксида. Разложение комплексов лантана происходит очень медленно. Комплексы других лантаноидов (нами опробованы Pr, Nd, Sm, Gd, Tm, Tb, Lu) при $\text{pH} > 12$ устойчивы.

Выяснение характера комплексообразования ПАР с лантаноидами может быть использовано при разработке спектрофотометрического совокупного определения концентраций лантаноидов в их смеси.

Как видно из рис. 2, максимумы полос поглощения комплексов лантаноидов с ПАР при одинаковом рН (6,5; 8,1; 11,3) для Pr (1° ; $1'$; 1), Ce (2° ; $2'$; 2), Ln (3° ; $3'$; 3) практически не смещаются от элемента к элементу и возможность их совокупного определения можно реализовать только за счет небольших различий в спектрах вследствие разного накопления для каждого металлоиона частиц другого состава при выбранном рН. С другой стороны, использование оптических плотностей смесей комплексов лантаноидов при разных рН может дать более эффективную информацию для совокупного расчета неизвестных концентраций лантаноидов в их смеси. Образующиеся комплексы лантаноидов с ПАР устойчивы во времени и удобны для проведения совокупного спектрофотометрического определения их в смеси.

Список литературы: 1. Яцимирский К. Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. — Киев: Наук. думка, 1966. — 493 с. 2. Spacu P., Antonescu E. und Plostinariy S. Verbindungen des Lanthans und des Ceriums mit PAR.—Rev. Roum. Chem., 1964, 9, p. 121—126. 3. Corsini A., Fernando Q., Freiser H. The Effect of metaljon Chelation on the acid Dissociation of the Ligand 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol. — Inorganic Chemistry, 1963, 2, № 1, p. 224—226. 4. Шевчук И. А. Экстракция органическими основаниями. — Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1978. — 170 с.

Поступила в редколлегию 12.03.80.