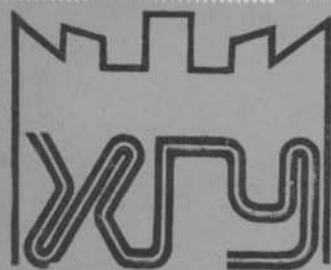


ISSN 0453-8048



ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

К-14038
П316302

319 '88

ЭЛЕКТРОХИМИЯ.
ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В РАСТВОРАХ

«Выща школа»

1 p.

№ 0453-8048. Вестн. Харьк. ун-та. 1988. № 319. Электрохимия. Ионные
равновесия в растворах. 1—100.

V.N. Karazin Kharkiv National University



00297469

5



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР



ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 319

ЭЛЕКТРОХИМИЯ
ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В РАСТВОРАХ

Основан в 1970 г.

Харьков
Издательство при Харьковском
государственном университете
издательского объединения
«Выща школа»
1988

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 1988 г.

Для специалистов и научных работников.

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

Адрес редакционной коллегии:

310077 Харьков, пл. Дзержинского, 4, Харьковский госуниверситет, химический факультет, тел. 45-76-60

Редакция литературы по естественным наукам и филологии.
Зав. редакцией *Е. П. Иващенко*

Издано по заказу Харьковского государственного университета

к-44038

1805000000—066
В М226(04)—88

© Харьковский
государственный университет,
1988

Центральна наукова
бібліотека ХДУ
ІНВ. № 218 201

435

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

**КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В СИСТЕМЕ
МЕТАНОЛ—ДИОКСАН И 2-ПРОПАНОЛ—ДИОКСАН
ПРИ 298,15 К**

Разработка буферных растворов и изучение кислотности в неводных смешанных растворителях невозможно без знания констант диссоциации веществ, входящих в состав буферных растворов. Для смесей метанола с диоксаном определены константы диссоциации ряда веществ, в частности для галогенидов щелочных металлов [1], для смесей 2-пропанола с диоксаном такие данные отсутствуют. Мы изучили концентрационные зависимости молярной электропроводности хлористого водорода, ацетата лития, салицилата натрия в смесях 2-пропанола с диоксаном с массовым содержанием последнего 10, 30 и 50 %, а также этих же веществ и бензоата лития в смесях метанола с диоксаном с массовым содержанием последнего 10, 30, 50 и 70 %.

Кондуктометрические измерения (погрешность до 1 %) проведены при 298,15 К. Растворители подготавливали по методикам [2]. Соли марки х. ч. высушивали до постоянной массы в вакууме при температурах, °С: ацетат лития — 50, бензоат лития — 30, салицилат натрия — 60. Исходные безводные смеси насыщали газообразным хлоридом водорода, высушенным в сатураторе с концентрированной серной кислотой. Концентрацию полученных растворов определяли титрованием.

Зависимости $\lambda = f(\sqrt{c})$ для всех рассмотренных веществ нелинейны, а молярные электропроводности значительно ниже в смесях 2-пропанола с диоксаном, чем в смесях метанола с диоксаном с большими диэлектрическими проницаемостями. Последние для

Таблица 1

Предельные молярные электропроводности λ_0 [См·м²/моль] и величины рК в смесях метанола и 2-пропанола с диоксаном при 298,15 К

Растворитель	ϵ	Хлористый водород		Ацетат лития		Бензоат лития		Салицилат натрия	
		λ_0	рК	λ	рК	λ	рК	λ	рК
СН ₃ ОН	32,6	160,3	0,9	64,5	1,3	70,0	1,5	83,1	1,4
10 % диоксана	29,4	146,0	1,3	57,3	1,6	73,0	1,9	84,2	1,7
30 % диоксана	23,1	96,6	1,7	49,7	2,3	73,3	2,5	85,1	2,5
50 % диоксана	16,3	92,5	3,0	56,01	3,2	78,1	3,5	88,6	3,5
70 % диоксана	9,2	20,1	3,8	21,8	4,1	26,1	4,5	27,9	4,3
2-С ₃ Н ₇ ОН	19,4	33,3	2,9	8,1	4,3			14,9	3,7
10 % диоксана	16,9	27,1	3,4	4,8	4,1			19,9	4,4
30 % диоксана	12,0	25,4	3,6	1,7	4,3			9,6	4,9
50 % диоксана	7,9	8,0	4,4	0,6	5,1			1,1	5,2

смесей на основе метанола взяты из работы [3], а для смесей на основе 2-пропанола измерены нами в емкости ячейки с коаксиальными платиновыми электродами [4], градуированной по чистым индивидуальным жидкостям, с погрешностью 0,05—0,07 (табл. 1), рассчитаны по методу Шедловского предельные молярные электропроводности и константы диссоциации электролитов.

В смесях метанола с диоксаном погрешность оценки рК составляет от 0,1 в спирте до 0,3 в смеси с массовым содержанием

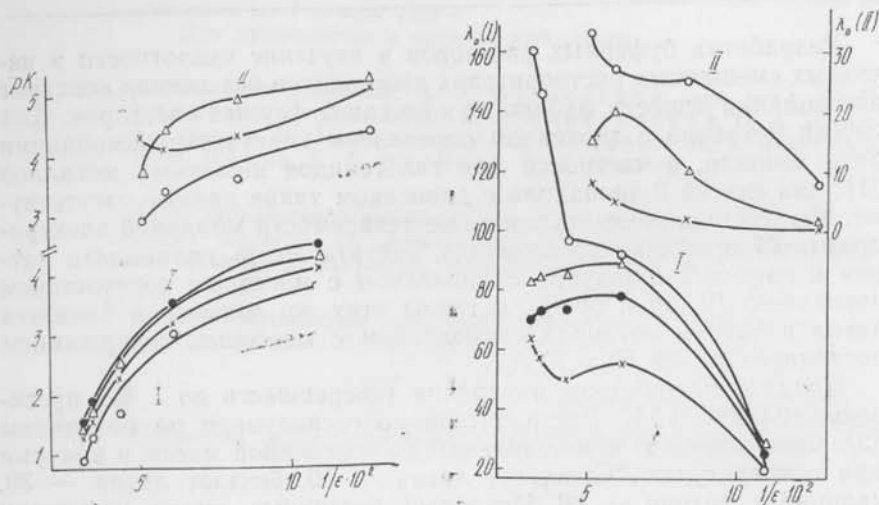


Рис. 1. Зависимость рК электролитов от $1/\epsilon$ растворителей в смесях метанол—диоксан (I) и 2-пропанол-диоксан (II)

Рис. 2. Зависимость λ_0 электролитов от $1/\epsilon$ растворителей в смесях метанол-диоксан (I) и 2-пропанол—диоксан (II)

диоксана, равным 70 %; в смесях 2-пропанола с диоксаном погрешность определения рК составляет 0,05—0,1 в спирте и смеси с массовым содержанием диоксана 10 %, 0,2 в смеси, содержащей 30 %, и достигает 0,5 ед. рК в смеси, содержащей 50 % диоксана.

С ростом содержания диоксана в смесях уменьшаются предельные молярные электропроводности и снижается сила электролитов. Значения λ_0 у хлористого водорода выше, чем у солей, как в спиртах, так и в некоторых смесях метанола и 2-пропанола с диоксаном. Это связано, по-видимому, с тем, что при массовом содержании диоксана в метаноле меньше 50 %, в 2-пропаноле меньше 30 % сохраняется эстафетный механизм передачи протона, характерный для воды и первых представителей ряда алифатических спиртов.

Зависимости величин рК электролитов (рис. 1) от обратной величины диэлектрической проницаемости нелинейны. Как отмечают авторы [5], линейность наблюдается лишь в смешанных растворителях, изменение состава которых не ведет к изменению химической природы растворителей или к значительным изменениям энергии и природы сольватационных процессов.

Анализ рассчитанных нами ранее свободных энергий Гиббса сольватации стехиометрической смеси ионов HCl и иона MN^+ в смесях 2-пропанола с диоксаном при 298,15 К на основе стандартных ЭДС цепей без переноса (табл. 2) [6] показал следующие

Таблица 2

Энергетические характеристики сольватации ионов HCl в смесях 2-пропанола с диоксаном при 298,15 К

$\Delta G_{\text{с}}^0$, кДж/моль	Массовое содержание диоксана в смеси, %				
	0	10	30	50	70
$\Delta G_{\text{с},\text{HCl}}^0$	1381,77	1376,92	1371,32	1366,13	1360,07
$\Delta G_{\text{с},\text{MN}^+}^0$	1046,75	1042,78	1041,02	1039,94	1037,22

щее. Энергетические характеристики сольватации при переходе от чистого спирта к смесям, содержащим большое количество диоксана, существенно изменяются, что подтверждает изменение химической природы растворителя с изменением состава в системе 2-пропанол—диоксан. Этот вывод подтверждается зависимостями отклонений от аддитивности плотности Δd , псевдомольного объема $\Delta \theta$, вязкости $\Delta \eta$ от состава смешанного растворителя в системе 2-пропанол-диоксан [7], причем предполагалось образование смешанных ассоциатов. В системе метанол—диоксан предполагается [8] образование ассоциатов состава 1:1 и 2:1 за счет прочных водородных связей.

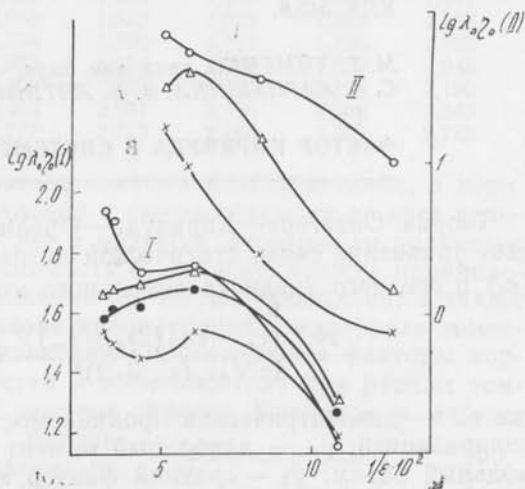


Рис. 3. Зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ электролитов от $1/\epsilon$ растворителей в смесях метанол—диоксан (I) и 2-пропанол—диоксан (II)

Зависимости λ_0 и $\lg \lambda_0 \eta_0$ от обратной величины диэлектрической проницаемости нелинейны (рис. 2, 3) и повторяют друг друга. Поскольку зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ исключает влияние вязкости на значения предельных молярных электропроводностей, главным фактором, обуславливающим изменение λ_0 в зависимости от состава, является диэлектрическая проницаемость.

Список литературы: 1. Шкодин А. М., Левицкая Н. К., Ложников В. А. Исследование электропроводности и вязкости растворов хлористого лития в смесях метилового спирта и диоксана//Электрохимия. 1967. 3, вып. 12. С. 1474—1477. 2. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. М., 1958. 518 с. 3. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. Исследование структуры растворов метилового спирта — диоксан вискозиметрическим методом//Журн. структур. химии. 1967. 8, № 3. С. 424—428. 4. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлектрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах//Приборы и техника эксперимента. 1961. № 4. С. 95. 5. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. П., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., 1973. 376 с. 6. Александров В. В., Измайлов Н. А. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. V. Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в спирто-водных смесях//Журн. физ. химии. 1958. 32, вып. 2. С. 404—411. 7. Александров В. В., Бережная Т. А., Бороденко В. И. Физико-химический анализ системы изопропиловый спирт — диоксан//Вестн. Харьк. ун-та. 1987. № 300. Физико-химия электролитов и координационных соединений. С. 129—133. 8. Молекулярная ассоциация и кинетика реакции фенилизотиоцианата с метанолом/Эрнандес Суарес. Х., М. Г. Макаров, А. Б. Кудрявцев, В. И. Ермаков//Кинетика и катализ. 1982. 23, № 1. С. 213—216.

Поступила в редколлегию 03.12.86

УДК 543.8

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,
С. А. КАРПУШИНА, В. В. ЛИТИНСКАЯ

ФАКТОР КИРКВУДА В СИСТЕМЕ АЦЕТОН—МЕТАНОЛ

Теория Онзагера—Кирквуда—Фрелиха для чистых жидкостей дает уравнение связи статической диэлектрической проницаемости (ϵ_s) и среднего квадрата дипольного момента молекулы (μ^2) [1]:

$$\frac{9kT(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)V}{4\pi N_A \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2} = \mu^2 = g_h \mu_v^2, \quad (1)$$

где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость, обусловленная упругой поляризацией; μ_v — дипольный момент молекулы в вакууме; V — мольный объем; g_h — средний фактор корреляции, характеризующий ближний ориентационный порядок в жидкости. В соответствии с теорией [1] для «нормальных» неассоциированных жидкостей фактор Кирквуда (g_h) равен 1. Для жидкостей, склонных к самоассоциации за счет водородных связей, $g_h > 1$, что указывает на преимущественно параллельное расположение диполей, $g_h < 1$ — антипараллельное. Следует отметить, что равенство $g_h = 1$ говорит не только о хаотическом распределении взаимных ориентаций диполей, но и о возможности существования нескольких различных типов взаимных ориентаций молекул, которые приводят к противоположным отклонениям g_h от 1 и взаимно компенсируют друг друга. Фактор Кирквуда в ассоциированных за счет водородных связей жидкостях имеет отчетливо выраженную температурную зависимость. Структурные особенности таких жидкостей можно

объяснить на основании представлений об ассоциативных равновесиях [2]. Для растворов впервые факторы корреляции рассчитал Остер [3]. В настоящее время существует множество формул для его расчета. В работе [4] сопоставлены g_k в бинарных системах, полученные по различным уравнениям, и предпочтение отдано уравнению Онзагера—Кирквуда (1), которое может быть применено и для растворов.

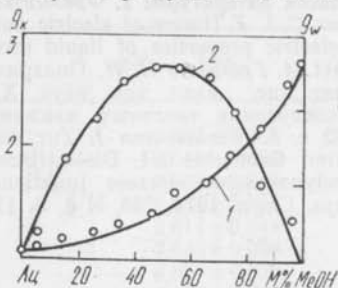
Зависимость g_k от состава в системе ацетон-метанол при разных температурах, К

MeOH, %	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
0	1,088	1,096	1,104	1,110	1,116	1,121	1,126
4,84	1,115	1,121	1,127	1,132	1,137	1,139	1,142
14,92	1,172	1,179	1,184	1,189	1,193	1,196	1,198
24,84	1,241	1,247	1,252	1,256	1,260	1,262	1,263
34,59	1,322	1,328	1,333	1,338	1,340	1,342	1,343
46,62	1,439	1,446	1,451	1,455	1,458	1,460	1,461
54,95	1,558	1,564	1,568	1,572	1,573	1,573	1,573
64,47	1,715	1,721	1,724	1,726	1,727	1,726	1,723
75,99	1,747	1,951	1,953	1,954	1,952	1,949	1,945
85,11	2,195	2,199	2,202	2,203	2,201	2,198	2,192
95,03	2,559	2,562	2,563	2,561	2,558	2,552	2,543
100	2,775	2,777	2,777	2,773	2,768	2,759	2,748

В данной работе исследована система ацетон-метанол, в которой один из компонентов склонен к самоассоциации за счет водородных связей, а второй — нет и является апротонным полярным растворителем. Измерены плотности d , диэлектрические проницаемости ϵ_s , показатели преломления n_D чистых жидкостей, а также их смесей в широком диапазоне концентраций в интервале температур от 293 до 323 К. По уравнению (1) рассчитаны факторы корреляции для чистых жидкостей и изоконцентрат при разных температурах (таблица). Для ацетона фактор Кирквуда в данном температурном интервале близок

к 1 и практически не зависит от температуры. По данным Шахпаронова [5], охватывающим более широкий интервал температур, $g_k < 1$ при низких температурах и при повышении температуры стремится к 1. С позиции теории ассоциативных равновесий такое поведение ацетона можно объяснить антипараллельной ориентацией диполей соседних молекул за счет сильных электростатических взаимодействий, которые с ростом

температуры ослабевают. Для метанола $g_k > 1$ и с ростом температуры уменьшается. Такое поведение характерно для силь-



Зависимость g_k (1) и g_{12} (2) от состава в системе ацетон—метанол

но ассоциированных за счет водородных связей жидкостей с параллельной ориентацией диполей соседних молекул. В смесях при переходе от ацетона к метанолу фактор Кирквуда растет. Так как интервал температур неширок, то наблюдаемое влияние температуры на величину g_h незначительно. Зависимость g_h от состава (рисунок) нелинейна и может быть представлена в виде двух прямых, пересекающихся в точке, соответствующей молярной доле метанола $\approx 50\%$. Поскольку фактор Кирквуда отражает суммарный эффект, включая как корреляции одинаковых молекул, так и различных, то объяснение результатов затруднено. Можно предположить, что в системе такого состава наблюдаются существенные структурные изменения. Винкельман попытался выделить из общих корреляций только корреляции между молекулами разного сорта, g_{12} , значения которых могут быть получены по уравнению [6]:

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s} = \sum_{i=1}^2 \left[\varphi_i \frac{3(\epsilon_{\infty i} - 1)}{2\epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} + \left(\frac{\epsilon_{\infty i} + 2}{2\epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} \right)^2 (2\epsilon_s + 1) \frac{4\pi N_A}{9V_i kT} \mu_i^2 x_i g_{ii} \right] + \frac{(\epsilon_{\infty 1} + 2)(\epsilon_{\infty 2} + 2)(2\epsilon_s + 1)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 1})(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 2})} \frac{4\pi N_A}{9V_i kT} \mu_1 \mu_2 [g_{12} - 1], \quad (2)$$

где φ_i , x_i , μ_i — соответственно объемные, мольные доли и дипольный момент i -го компонента. В изученном интервале температур g_{12} практически не зависит от температуры. Максимум g_{12} соответствует смеси с молярной долей метанола $\approx 50\%$. Это дает возможность предположить образование в системе ацетон—метанол ассоциатов смешанного состава 1:1 за счет водородных связей с преимущественно параллельной ориентацией диполей соседних молекул.

Список литературы: 1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960. 251 с. 2. Böttcher C. J. F. Theory of electric polarization. Fesavier, 1973. 377 p. 3. Oster G. The dielectric properties of liquid mixtures. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. 68. P. 2036—2041. 4. Гриценко Н. Н. Поляризуемость молекул в чистых жидкостях и растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Х., 1983. 306 с. 5. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М., 1963. 282 с. 6. Winkelmann I. Zur dielektrischen Theorie polarer Stoffe und ihrer binären Gemische. III. Dielektrischen Eigenschaften und dipolare Anteile in thermodynamischen Exzess funktionen der Systeme tert. sec. — Butanol—Wasser // Z. phys. Chem. 1974. 255, N 6. S. 1109—1124.

Поступила в редколлегию 23.12.86

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук, С. М. ГУБСКИЙ

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В *n*-ПРОПАНОЛЕ.II. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ДИССОЦИАЦИЯ
БРОМИДА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ

При изучении спиртовых растворов тетраалкиламмониевых солей в области низких температур обнаружено существование минимума на политермах констант ассоциации [1, 2]. Однако природа этого явления удовлетворительного объяснения не получила.

С целью установления закономерностей влияния температуры в работе исследована электрическая проводимость Et_4NBr в *n*-пропанол в интервале температур 200—368 К и в диапазоне концентраций электролита $9 \cdot 10^{-5} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, *n*-пропанол квалификации х. ч. очищали по известной методике [3]. Et_4NBr квалификации ч. очищали путем 5—6-кратной перекристаллизации из смеси метанол—диэтиловый эфир и сушили в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора (V). Растворы готовили весовым методом. Измерение электрической проводимости осуществляли при помощи моста переменного тока Р5058 на частоте 1 кГц. Растворы термостатировали с погрешностью 0,02—0,05 К.

По уравнению Шедловского с использованием метода [4] были определены предельные молярные электрические проводимости λ_0 и константы диссоциации $K_d \text{Et}_4\text{NBr}$ (таблица). Необходимые данные о вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя взяты из работ [5, 6].

Установлено, что с понижением температуры: а) значение λ_0 монотонно убывает; б) сила электролита сначала возрастает, затем убывает, минимальное значение наблюдается при 220 К.

Предельные молярные электрические проводимости и константы диссоциации Et_4NBr в *n*-пропанол

T, К	$\lambda_0 \pm \Delta\lambda_0 \cdot 10^4 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$	$pK_d \pm \Delta pK_d$
200,91	$0,7424 \pm 0,0182$	$2,680 \pm 0,065$
210,59	$1,317 \pm 0,021$	$2,641 \pm 0,050$
220,47	$2,263 \pm 0,034$	$2,602 \pm 0,049$
230,06	$3,470 \pm 0,036$	$2,604 \pm 0,032$
239,85	$5,181 \pm 0,071$	$2,614 \pm 0,044$
249,67	$7,347 \pm 0,067$	$2,643 \pm 0,028$
259,52	$10,08 \pm 0,08$	$2,657 \pm 0,025$
269,40	$13,42 \pm 0,10$	$2,689 \pm 0,021$
278,15	$16,75 \pm 0,18$	$2,693 \pm 0,032$
298,15	$29,09 \pm 0,33$	$2,844 \pm 0,027$
318,15	$45,84 \pm 0,56$	$2,966 \pm 0,027$
338,15	$64,2 \pm 1,6$	$3,01 \pm 0,05$
358,15	$99,5 \pm 1,6$	$3,35 \pm 0,03$
368,15	$118 \pm 1,8$	$3,48 \pm 0,03$

Причиной уменьшения электрической проводимости может быть значительное увеличение вязкости растворителя с понижением температуры. Однако политермическое изучение произведения Вальдена—Писаржевского $\lambda_0\eta_0$ свидетельствует о недостаточности такого объяснения. Произведение $\lambda_0\eta_0$ (рис. 1) с изменением температуры проходит через слабо выраженный максимум. С учетом погрешности определения произведения Вальдена—Писаржевского кривую $\lambda_0\eta_0 - T$ можно разбить на три участка с понижением температуры: 1) увеличение $\lambda_0\eta_0$, обусловленное уменьшением ион-дипольного взаимодействия вследствие увеличения диэлектрической проницаемости растворителя; 2) $\lambda_0\eta_0 = \text{const}$, когда изменение электрической проводимости компенсируется изменением вязкости растворителя; 3) уменьшение $\lambda_0\eta_0$, обусловленное увеличением размеров сольватной оболочки движущихся ионов, о чем свидетельствует изменение $\sum_i \Delta G_{\text{сол}}^i$ ионов с понижением температуры [7]. Первые два участка справедливы для всех электролитов в спиртовых растворах и наблюдаются при средних и высоких температурах. Расширение температурного диапазона в область низких температур позволило обнаружить существование участка снижения $\lambda_0\eta_0$ с понижением температуры.

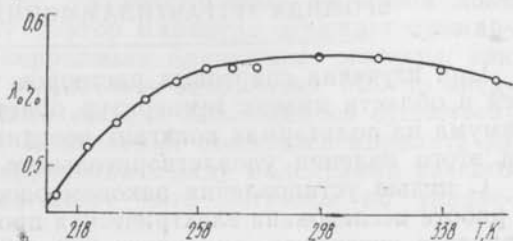


Рис. 1. Зависимость произведения Вальдена—Писаржевского $\lambda_0\eta_0$ от температуры Et_4NBr в *n*-пропанол

В интервале температур 250—368 К соблюдается линейная зависимость $\rho K_{\text{д}}$ от $1/\epsilon T$ (рис. 2). В рамках электростатической теории этот факт описывается уравнением

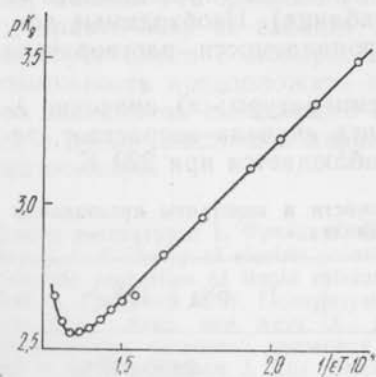


Рис. 2. Зависимость $\rho K_{\text{д}}$ от $1/\epsilon T$ Et_4NBr в *n*-пропанол

$$\rho K_{\text{д}} = \rho K_{\text{д}}^0 + \frac{e^2}{ka\epsilon T}, \quad (1)$$

где $\rho K_{\text{д}}^0$ — относится к диссоциации электролита в вакууме; a — параметр максимального сближения ионов, характеризующий размеры ионных ассоциатов. Обработка линейного участка $\rho K_{\text{д}} - 1/\epsilon T$ по методу наименьших квадратов дает значение $a = 0,777$ нм. Нами был произведен расчет a в рамках моделей КИП (контактная

ионная пара) и РРИП (разделенная растворителем ионная пара) по уравнениям

$$a = a_+ + a_- \text{ (КИП) (2); } a = a_+ + a_- + a_s \text{ (РРИП), (3)}$$

где a_+ , a_- , a_s — кристаллографические радиусы ионов и размер молекулы *n*-пропанола, значения которых взяты из [8]. Размеры КИП и РРИП оказались равными 0,596 и 1,29 нм соответственно. Отсюда можно заключить, что в растворе существуют оба вида пар, находящихся в равновесии. При этом большее количество находится в виде КИП.

Уменьшение r_{K_d} с понижением температуры до 220 К объясняется в рамках электростатической теории уменьшением межионного взаимодействия вследствие увеличения диэлектрической проницаемости растворителя. Увеличение r_{K_d} при дальнейшем понижении температуры связано со смещением равновесия КИП ↔ РРИП в сторону образования контактных ионных пар.

Список литературы: 1. *Conductance of Electrolytes in Ethanol Solutions from — 45 to 25 °C/J. Barthel, R. Neunder, F. Feuerlein e. a.//J. Solut. Chem. 1983. 12, N 7. P. 449—471.* 2. Катков В. Ф. Объемные и транспортные свойства растворов галогенидов щелочных металлов и тетраалкиламмония в этаноле при 233—313 К: Автореф. дис... канд. хим. наук. Иваново, 1985. 18 с. 3. *Органические растворители/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. М., 1958. 518 с.* 4. *Совокупный расчет параметров равновесий по кондуктометрическим данным/О. Н. Калугин, В. И. Рубцов, И. Н. Вьюнник, С. М. Губский//V Всесоюз. шк. «Применение математических методов для описания и изучения равновесий»: Тез. докл. Новосибирск, 1985. С. 72—76.* 5. *Справочник химика. М., 1962. Т. 1. 1072 с.* 6. *Davidson D. W., Cole R. H. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol and n-Propanol//J. Chem. Phys. 1951. 19, N 12. P. 1484—1490.* 7. *Термодинамические характеристики растворения и сольватации LiJ, NaJ, Br₄NJ в n-пропиловом спирте в интервале температур 268—328 К/М. А. Колкер, А. Н. Кишин, В. С. Ватагин, А. П. Прохоров/Термодинамические свойства растворов. Иваново, 1984. С. 42—46.* 8. *Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology/J. Barthel, H.-J. Gores, G. Schmeer, R. Wachter//Phys. and Inorg. Chem. 1983. 111. P. 33—144.*

Поступила в редколлегию 22.12.86

УДК 541.132

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук, С. А. БЕЛОУС,
А. М. ЖОЛНОВАЧ, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ ИОННЫХ ПАР ПЕРХЛОРАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В СМЕСЯХ ДМСО И ЭтАс

При исследовании электролитных растворов в смесях диметилсульфоксида и этилацетата [1, 2] обнаруженные закономерности в изменении силы и подвижности NaClO_4 и LiClO_4 связывались со структурными изменениями и с влиянием температуры на ассоциативно-диссоциативные равновесия в смешанном растворителе. Смещение инверсии с температурой кривых $r_K - 1/\epsilon$ в случае LiClO_4 в сторону более высоких значений диэлектрической прони-

цаемости по сравнению с NaClO_4 свидетельствует о влиянии электролита на ассоциативно-диссоциативное равновесие.

С целью проверки предположения о существовании в растворе контактных ионных пар были сделаны расчеты K_d по уравнению Фуосса [3]:

$$K_{\Phi} = \frac{N_A 4n}{3000} \cdot a^3 \cdot \exp\left(\frac{|z_1 \cdot z_2| e^2}{a \varepsilon K T}\right). \quad (1)$$

Вычисленные константы диссоциации NaClO_4 и LiClO_4 в смесях ДМСО и ЭтАс при исследованных температурах отличаются от

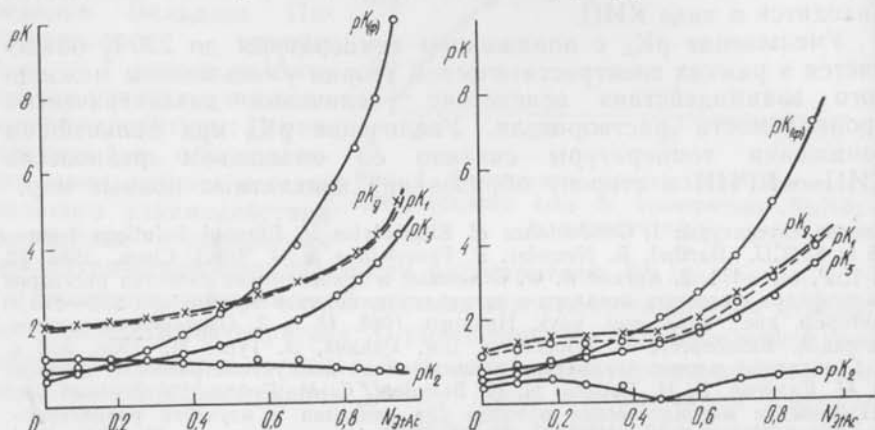
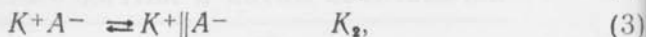
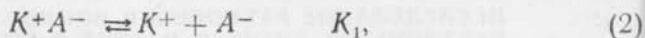


Рис. 1. Зависимости ρK от состава для NaClO_4 при 298,16 К в смесях ДМСО-ЭтАс (ρK_d — эксперимент; $\rho K(\Phi)$ — для КИП по Фуоссу; ρK_1 , ρK_2 и ρK_3 — для равновесий 2, 3, 4)

Рис. 2. Зависимости ρK от состава для LiClO_4 при 298,16 К в смесях ДМСО-ЭтАс (ρK_d — эксперимент; $\rho K(\Phi)$ — для КИП по Фуоссу; ρK_1 , ρK_2 и ρK_3 — для равновесий 2, 3, 4)

экспериментальных по величине и по характеру изменения с изменением состава смешанного растворителя (рис. 1, 2).

Следуя [4], более сильную ассоциацию, чем предсказывает теория Фуосса [5], можно объяснить наличием в растворе двух или более различных видов ионных пар (контактные (КИП) и разделенные (РИП) ионные пары). Диссоциация ионных пар на ионы определяется следующими равновесиями:



Из совместного рассмотрения равновесий следует $K_1 = K_2 \cdot K_3$.

Общая кажущаяся константа равновесия определяется [3, 4] выражением

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[\text{ионные пары}]} = \frac{K_3}{1 + 1/K_2} = \frac{K_1}{1 + K_2}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что при $K_2 \ll 1$ $K_d \approx K_1$, а при $1/K_2 \ll 1$ $K_d \approx K_3$. Вычисленные по экспериментальным и рассчитанным по одной из электростатических теорий значениями констант диссоциаций pK_3 константы диссоциации (pK_1 для КИП) и константы перехода pK_2 КИП в РИП приведены в таблице и на рис. 1, 2. Размер молекулы растворителя определяли исходя из плотности.

Показатели констант диссоциации экспериментальные (pK_d , для КИП pK_1) и РИП (pK_3) и концентрации КИП (N_2) и РИП (N_1) NaClO_4 и LiClO_4 в смесях диметилсульфоксида и этилацетата при 298,16 К

Мольная доля ЭтАс	NaClO_4						LiClO_4					
	pK_d	pK_3	pK_2	pK_1	$N_1 = \frac{[K^+][A^-]}{[K^+ + A^-]}$	$N_2 = \frac{[K^+ + A^-]}{[K^+ + A^-]}$	pK_d	pK_3	pK_2	pK_1	$N_1 = \frac{[K^+][A^-]}{[K^+ + A^-]}$	$N_2 = \frac{[K^+ + A^-]}{[K^+ + A^-]}$
0	1,26	0,77	0,32	1,09	0,32	0,68	1,93	0,75	1,16	1,90	0,065	0,935
0,090	1,42	0,85	0,44	1,28	0,27	0,73	2,03	0,83	1,18	2,00	0,062	0,938
0,181	1,56	0,93	0,52	1,44	0,23	0,77	2,10	0,91	1,16	2,07	0,064	0,936
0,275	1,55	1,05	0,33	1,38	0,32	0,68	2,13	1,04	1,06	2,09	0,081	0,919
0,372	1,62	1,20	0,21	1,41	0,38	0,62	2,20	1,19	0,96	2,16	0,098	0,902
0,470	1,65	1,41	0,13	1,28	0,58	0,42	2,39	1,41	0,93	2,34	0,104	0,896
0,571	2,02	1,65	0,12	1,78	0,43	0,57	2,71	1,66	1,01	2,67	0,089	0,911
0,674	2,62	2,02	0,47	2,49	0,25	0,75	3,02	2,04	0,93	2,97	0,105	0,895
0,780	3,16	2,59	0,44	3,03	0,27	0,73	3,43	2,63	0,73	3,36	0,158	0,842
0,834	—	—	—	—	—	—	3,76	2,98	0,70	3,68	0,167	0,833
0,889	4,09	3,42	0,56	3,98	0,22	0,78	4,21	3,50	0,62	4,12	0,193	0,807
0,944	—	—	—	—	—	—	5,13	4,29	0,77	5,06	0,144	0,856

Кажущаяся теплота диссоциации может быть определена по тангенсу угла наклона экспериментальных кривых в координатах $\lg K - 1/T$ и дается уравнением

$$N_1 \cdot \Delta H_{\text{дис.кип}} + (1 - N_1) \cdot \Delta H_{\text{дис.рип}} = \Delta H_{\text{дис}}, \quad (6)$$

где N_1 и $(1 - N_1)$ — мольные доли КИП и РИП соответственно. На основании уравнений (3, 6) получим

$$N_1 / (1 - N_1) = K_2, \quad (7)$$

где N_1 — мольная доля разделенных ионных пар. Последнее уравнение позволяет вычислить концентрацию КИП и РИП в растворе.

Перельгиным И. С. с сотрудниками [6, 7] методом ИК-спектроскопии установлено, что перхлораты лития и натрия полностью диссоциированы на ионы в ДМСО (высокая диэлектрическая проницаемость и относительно высокая электронодонорная способность). В растворах перхлоратов лития и натрия в этилацетате [7] свободные ионы полностью отсутствуют, в разбавленных растворах реализуются преимущественно контактные ионные пары, по мере роста концентрации раствора характер ионных ассоциатов усложняется (образуются ионные тройники, а в случае LiClO_4 — квадруполи с бидентатной координацией аниона ClO_4^-).

Очевидно, в смешанных растворителях ДМСО — ЭтАс по мере роста концентрации ЭтАс ассоциация будет возрастать. Наши расчеты показывают, что в случае растворов NaClO_4 и LiClO_4 в смесях ДМСО — ЭтАс концентрация контактных ионных пар достаточно высока. В случае LiClO_4 преимущественно реализуются КИП. Для NaClO_4 их концентрация значительно ниже.

Список литературы: 1. *Исследования диссоциации NaClO_4 в смесях диметилсульфоксида и этилацетата*/И. Н. Вьюнник, С. А. Белоус, А. М. Жолновач, А. М. Шкодин//Журн. общ. химии. 1983. 53, вып. 2. С. 266—268. 2. *Исследования влияния температуры на диссоциацию LiClO_4 в смесях диметилсульфоксида и этилацетата*/И. Н. Вьюнник, С. А. Белоус, А. М. Жолновач, Л. А. Шилина//Журн. общ. химии, 1983. 53, вып. 2. С. 268—272. 3. *Егер Э., Залкинд А.* Методы измерения в электрохимии. М., 1977. Т. 2. С. 475. 4. *Ion Pairing of Quaternary Salts Solvent Mixtures*/S. Sohiavo, R. M. Fuoss, G. Marrosu, G. Guida//J. Sol. Chem. 1979. 3, N 8. P. 557—571. 5. *Fuoss R. M., Onsager L.* Conductance of unassociated electrolytes//J. Phys. Chem. 1957. 61. P. 668—682. 6. *Перельгин И. С., Ямидов С. Я.* Инфракрасные спектры и строение неводных растворов. Растворы перхлоратов натрия, лития и магния в диметилсульфоксиде//Журн. физ. химии. 1979. 53, № 9. С. 2371—2373. 7. *Перельгин И. С., Климчук М. А., Валева А. А.* Исследование ассоциации и сольватации ионов в растворах перхлоратов и тиоцианатов щелочных и щелочноземельных элементов в этилацетате методом инфракрасных спектров поглощения//Журн. физ. химии. 1984. 58, № 9. С. 2208—2211.

Поступила в редколлегию 18.12.86

УДК 621.762

В. Н. ҚОЛЕСНИҚОВ, канд. хим. наук, Б. А. ЮДИН

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НАТРИЯ НА СВОЙСТВА КОНТАКТОВ СОК 15м (КМК-А10м)

Высокодисперсная шихта для изготовления электроконтактов композиции серебро-оксид кадмия СОК 15м получается термолитом различных кристаллических форм, осажденных из водных растворов гидроксидом [1, 2], карбонатом или гидрокарбонатом [3] натрия. Соединения натрия в получаемой шихте ухудшают физико-механические и эксплуатационные свойства изготовленных из нее контактов [4, 5].

В данной работе изучена отмывка шихты дистиллированной водой и влияние примесей на некоторые свойства электроконтактов. Отмывка проводилась следующим образом. Отмываемое вещество помещали на фильтр воронки Бюхнера, заполняли ее водой и просасывали. Содержание натрия определяли спектральным анализом*.

Установлено, что массовые доли натрия в неотмытых осадках примерно одинаковы и составляют при гидроксидном осаждении 0,84 %, карбонатном — 0,72 % и гидрокарбонатном — 0,56 %. Форма вхождения натрия в осадки пока не выяснена. Если натрий

* Анализ на содержание натрия был выполнен с участием В. Г. Луценко.

входит в структуру карбонатов или гидроксидов в виде твердого раствора, то отмывка водой эффективна только до предельного значения, определяемого растворимостью в твердом состоянии. Если соединения натрия адсорбированы, то можно ожидать снижения содержания натрия с ростом числа отмывок до практически полного его удаления. Данные о содержании натрия в осад-

Таблица 1

Содержание примеси натрия в зависимости от числа отмывок

Отмываемый материал	Массовая доля натрия, %, в зависимости от числа отмывок осадков и шихты					
	0	1	2	4	6	12
Гидроксидный осадок ($Ag_2O + Cd(OH)_2$)	0,840	0,420	0,185	0,072	0,068	0,065
Карбонатный осадок ($Ag_2CO_3 + CdCO_3$)	0,725	0,342	0,136	0,064	0,043	0,040
Гидрокарбонатный осадок ($Ag_2CO_3 + CdCO_3$)	0,560	0,260	0,073	0,035	0,029	0,025
Гидроксидная шихта ($Ag + CdO$)	0,840	0,280	0,052	0,038	0,027	0,024
Карбонатная шихта ($Ag + CdO$)	0,725	0,235	0,043	0,032	0,023	0,020
Гидрокарбонатная шихта ($Ag + CdO$)	0,560	0,140	0,020	0,014	0,010	0,008

ках и шихте различного происхождения в зависимости от числа отмывок (табл. 1) свидетельствуют о том, что основное количество примесей удаляется из шихты уже после второй отмывки, а из

Таблица 2

Свойства образцов контактов в зависимости от содержания примеси натрия

Материал	Массовое содержание натрия, %	Плотность, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	Твердость H_v , $кг/мм^2$	Удельное электросопротивление $Ом \cdot мм^2/м$	Предел прочности на изгиб, $МН/м^2$
----------	-------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------	---	-------------------------------------

Осадки промывались 6 раз

Гидроксидный осадок	0,068	9,80	79	0,028	280
Карбонатный осадок	0,043	9,80	82	0,027	360
Гидрокарбонатный осадок	0,029	9,93	87	0,025	456

Шихта из непромытых осадков промывалась 6 раз

Гидроксидная шихта	0,038	9,90	85	0,026	360
Карбонатная шихта	0,032	9,90	87	0,025	420
Гидрокарбонатная шихта	0,014	9,97	96	0,023	480

солевых осадков — только после четвертой. Гидрокарбонатный способ получения шихты после отмывок обеспечивает более чистый продукт. То обстоятельство, что содержание натрия после шести отмывок в осажденных формах в несколько раз больше, чем в шихте, свидетельствует о вхождении натрия в виде твердого раствора и большей адсорбционной способности.

Для исследования свойств образцов контактов были приготовлены по промышленной технологии три партии шихты при разных осадителях: 1 — гидроксид натрия, 2 — карбонат натрия, 3 — гидрокарбонат натрия. Непромытые осадки разделены на две части каждый, и одна промыта шесть раз. Осадки разлагали в течение 1 ч на воздухе при 693—723 К. Шихту, полученную после разложения непромытых осадков, промывали 6 раз. Затем из обеих шихт приготовили опытные образцы размерами 100×3×3 мм. Образцы прессовали под давлением 0,4 ГПа, спекали при 1123±±10 К на воздухе, калибровали давлением 1 ГПа и отжигали 0,5 ч на воздухе при 723±±10 К. В табл. 2 приведены свойства образцов. Промывка шихты эффективнее промывки солевых осадков. По-видимому, после разложения осадков натрия выделяется из твердых растворов в самостоятельную фазу оксида или карбоната, растворимую в воде. Наилучшими являются образцы, получаемые из промытой шихты гидрокарбонатного происхождения.

Список литературы: 1. *Генти В.* Химическое получение тонкодисперсных и гомогенных порошковых смесей для производства металлокерамических деталей// Новые материалы, получаемые методом порошковой металлургии. М., 1966. С. 40—51. 2. *Мелашенко И. П., Губарь К. В.* Металлокерамические контакты повышенной износостойкости// Порошковая металлургия. Минск, 1966. С. 306—311. 3. *Латинский А. М.* Исследования для выявления влияния структуры мелкодисперсных серебро-кадмиевых контактов на их эрозию// Электротехн. пром-сть. 1978. Вып. 6. С. 25. 4. *Чалыков Д., Чалыков И.* Факторы, влияющие на мелкодисперсные серебро-окись кадмиевые контакты// Электротехн. пром-сть. 1976. Вып. 9. С. 11. 5. *Брунер, Сквер Д.* Влияние примесей натрия и калия к серебро-окись кадмиевым контактам на повторное зажигание дуги при отключении цепи аппаратами управления на переменное напряжение 600 В// Электротехн. пром-сть. 1979. Вып. 3. С. 18.

Поступила в редколлегию 18.12.86

УДК 638.17+615.451.16.001.4

А. И. ТИХОНОВ, д-р фарм. наук, *Т. Г. ЯРНЫХ*,
Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук, *Т. Н. СВЯТСКАЯ*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИРТОВЫХ НАСТОЕК ПРОПОЛИСА

Изучение физико-химических свойств спиртовых настоек прополиса, применяющихся в оториноларингологии, стоматологии, дерматологии [1], является важным этапом при совершенствовании технологии и разработке объективных критериев оценки их качества.

Исследованы рН, вязкость $\eta_{\text{отн}}$, поверхностное натяжение σ , удельная электропроводность κ , показатель преломления n_D трех серий настоек прополиса в процессе хранения при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Массовая доля нативного прополиса в настойках составляла 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30 %. В качестве экстрагента использовали спирто-водные смеси, содержащие 95 % (I), 70 % (II) и 40 %

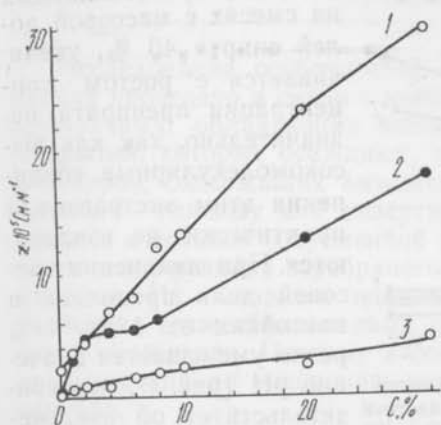


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации настоек прополиса, содержащих этанол, %: \circ — 40; \times — 70 и \square — 95

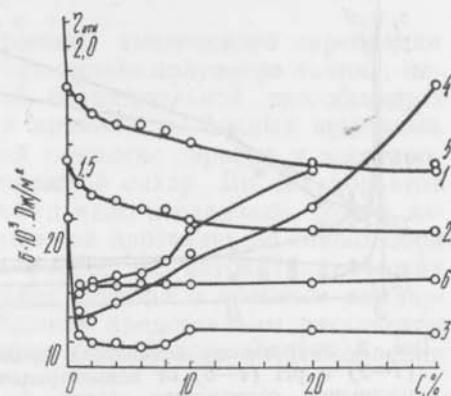


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения (1—3) и вязкости (4—6) от концентрации настоек прополиса, содержащих этанол, %: \circ — 40; \times — 70 и \square — 95

(III) этанола. рН определяли потенциометрически [2], показатель преломления — рефрактометром RL-2, вязкость — вискозиметром Оствальда, поверхностное натяжение — по методу Ребиндера, удельную электропроводность — при помощи моста переменного тока.

Характерные особенности концентрационного изменения указанных свойств представлены на рис. 1—3.

Удельная электропроводность всех исследованных настоек прополиса находилась в пределах $10^{-4} \div 10^{-6}$ См·м $^{-1}$ (рис. 1). Настойки с массовой долей прополиса меньше 6 % имеют близкие значения κ , а для настоек с массовой долей выше 10 % удельная электропроводность отличается на порядок. Это обусловлено наибольшей диэлектрической проницаемостью спирто-водных смесей с массовой долей спирта 40 %, и следовательно, в этом растворителе в наибольшей степени увеличивается концентрация ионов.

Судя по концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов экстрактивные вещества поверхностно-активны. Как известно, по поверхностному натяжению можно судить об адсорбции химических соединений на поверхности раздела фаз, что является одним из критериев оценки степени всасывания лекарственных препаратов в ткани организма при любом пути их введения. Наибольшее содержание поверхностно-активных веществ

отмечается в настойках прополиса, приготовленных на 95 %-м спирте (рис. 2).

Резкое увеличение относительной вязкости в настойках, приготовленных на спирто-водных смесях с массовой долей спирта 95 %, объясняется наличием в них воска, извлекаемого вместе с действующими веществами. Вязкость настоек, приготовленных

на смесях с массовой долей спирта 40 %, увеличивается с ростом концентрации препарата незначительно, так как высокомолекулярные соединения этим экстрагентом практически не извлекаются. При изменении массовой доли прополиса в настойках от 1 до 4 % резко уменьшается значение pH (рис. 3), что свидетельствует об извлечении из прополиса фенолов и их производных [3].

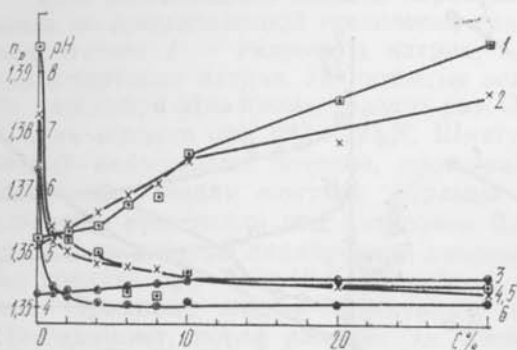


Рис. 3. Зависимость показателя преломления (1—3) и pH (4—6) от концентрации настоек прополиса, содержащих этанол, %: O — 40, X — 70 и □ — 95

Экстрактивные вещества из прополиса повышают показатель преломления. Однако для настоек прополиса, имеющих в качестве экстрагента 40 %-й спирт, показатель преломления с ростом концентрации увеличивается незначительно. Такая зависимость показателя преломления от концентрации настоек свидетельствует о том, что степень извлечения действующих веществ из прополиса 40 %-м спиртом невелика.

Хранение настоек при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 мес. не оказывает существенного влияния на поверхностное натяжение, удельную электропроводность, показатель преломления и pH.

Однако относительная вязкость при хранении изменяется, особенно для растворов, приготовленных на спирто-водных смесях с массовой долей спирта 95 %. Связано это с тем, что при хранении воски выпадают в осадок. Таким образом, использование 95 %-го спирта в качестве экстрагента нецелесообразно.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что оптимальная массовая доля прополиса-сырца 8—10 %, а наиболее подходящим экстрагентом являются спирто-водные смеси с массовой долей спирта 70—80 %.

Список литературы: 1. Тихонов А. И., Сало Д. П. Лечебные свойства прополиса. К., 1977. 72 с. 2. Государственная фармакопея СССР. М., 1986. 1080 с. 3. Хроματοграфический метод оценки качества прополиса/Т. Г. Ярных, С. В. Явтушенко, Л. Д. Грицан, А. И. Тихонов//Вестн. Харьк. ун-та. 1987. № 201. Физико-химия растворов. С. 93—96.

Поступила в редколлегию 26.12.86

ХИМИЧЕСКОЕ И КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА НА СТЕКЛО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Исследование особенностей процесса химического серебрения стекла проведено в связи с необходимостью получения тонких, непрозрачных, обладающих высокой отражательной способностью покрытий, которые осаждают, как правило, из водных щелочных растворов, содержащих аммиачный комплекс серебра и восстановитель — глюкозу или инвертированный сахар. До сих пор этот процесс с позиций современной химии мало исследован, хотя и известно, что реакция серебряного зеркала протекает до глюконовой кислоты [1]. Спорным является вопрос об автокаталитических свойствах свежееобразованных пленок серебра в процессе химического осаждения. Поэтому в сообщении представлены результаты исследований по ускорению реакции химического восстановления серебра.

Выбор составов растворов определялся тем, что для получения полупрозрачных слоев используются растворы с уменьшенным содержанием серебра и увеличенным содержанием сахара (состав I), а в случае формирования непрозрачных слоев — с увеличенным содержанием серебра и пониженным содержанием сахара (состав II) [2].

Растворы составов I и II готовили путем смешения двух предварительно охлажденных до 281—283 К растворов, содержащих соль серебра (2 объема) и восстановитель (1 объем).

Для приготовления раствора состава I один раствор содержит (кг/м³): AgNO₃ — 5,0; NaOH — 3,5; NH₄OH (25 %) — $(22 \div 24) \times 10^{-3}$ м³/м³; другой раствор (кг/м³): C₆H₁₂O₆ — 5,0 [3]. Раствор состава II готовится на базе раствора, содержащего (кг/м³): AgNO₃ — 15; NH₄OH (25 %) — $75 \cdot 10^{-3}$ м³/м³; NaOH — 15, а также раствора, содержащего (кг/м³) инвертированный сахар, — 75 [2]. В случае состава II раствор восстановителя исходного состава предварительно разбавляют в 10 раз.

Результаты исследования влияния составов растворов, продолжительности опыта, числа осадений из свежей порции, наличия инициатора анодной полуреакции (алюминиевого контакта) на скорость осаждения и толщину Ag-покрытий, адгезию и состояние процесса восстановления в объеме раствора представлены в таблице. Подготовку поверхности образцов из стекла (С 47—С 50, электровакуумное, молибденовое) перед серебрением проводили согласно рекомендациям [2].

Анализ результатов показывает (см. таблицу), что при одноразовом осаждении серебра независимо от состава раствора (№ 1 и 5) на стекле формируются слои с удовлетворительной адгезией (осадки не задираются при нанесении сетки царапин). Восстанов-

Исследование влияния составов растворов на процесс восстановления

№	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	$\gamma_{Ag} \cdot 10^6$ кг м ² · с	$h_{Ag} \cdot 10^7$, м	Наличие Al-контак- та (SAI · 10 ⁴ м ²)	Характерис- тика осадка (адгезия)	Последовательность осаждений
1	39	0,83	3,1	Нет	Удовлетво- рительный	Два — с промежуточным вы- сушиванием и взвешиванием образца
2	48	0,032	0,15	„	Пленка раз- рушается	
3	36; 30	0,51	3,24	„	То же	Два — без промежуточного высушивания и взвешивания
4	18	4,0	6,9	Да (1,8)	Удовлетво- рительный	
5	5,4	3,6	1,9	Нет	„	Два — с промежуточным вы- сушиванием и взвешиванием образца
6	7,2	0,93	0,64	Нет	Пленка раз- рушается	
7	6,0; 6,0	7,0	8,0	Да (1,8)	Удовлетво- рительный	Два — без промежуточного высушивания и взвешивания
8	6,0; 6,0; 6,0	5,7	9,8	Да (1,8)	„	Три — без промежуточного высушивания и взвешивания
9	6,0; 6,0; 6,0	13,0	23,0	Да (3,6)	„	То же

Примечание. опыты 1—4 выполнены в растворе состава I; 5—9 — в растворе состава II, в опытах 1—4 восстановление в объеме через 1800 с, в 5—9 через 60 с.

ление в объеме определяется составом раствора: в растворе с меньшим содержанием $Ag(NH_3)_2^+$ оно начинается через 1800 с, в случае повышенной концентрации Ag^+ -содержащих частиц — уже через 60 с. При повторном осаждении скорость химического восстановления резко снижается (№ 2 и 6), покрытия разрушаются при протирании ватным тампоном, отслаиваются от подложки. В объеме раствора процессы восстановления подобны случаю первичного осаждения.

Можно предположить, что резкое снижение скорости при повторном осаждении связано с длительным пребыванием образцов на воздухе и образованием на поверхности покрытия слоя Ag_2O . Однако в опытах по осаждению на одном образце без промежуточного высушивания покрытия при прочих равных условиях получается та же интегральная величина толщины слоя (№ 3), что и в предыдущем случае (№ 1+2). В последнем случае (№ 3) покрытие имеет также низкую адгезию. Следовательно, резкое уменьшение скорости восстановления при повторном осаждении не связано с образованием оксида серебра (тем более, что реакция серебряного зеркала осуществляется и в присутствии Ag_2O [4]). Скорость восстановления падает в связи со снижением каталитической активности поверхностных атомов серебра в результате адсорбции на них продуктов окисления глюкозы.

При необходимости многократного осаждения автокаталитические свойства металлической фазы могут быть восстановлены путем электролитического восстановления адсорбированных продуктов до исходной формы (глюкозы), десорбции и растворения их в объеме раствора. Однако использование электролитической активации затрудняет организация электрического контакта на тончайших слоях серебра ($(0,2 \div 0,3) \cdot 10^{-6}$ м). Поэтому рационально сохранить принцип химического активирования Ag-покрытия (восстановление продуктов окисления глюкозы, изменив природу восстановителя так, чтобы продукты окисления его не могли ингибировать процесс осаждения).

Наиболее эффективным путем реализации этого подхода является использование в качестве восстановителя металла (например, Al, Mg), имеющего более отрицательный, чем у серебра, электрохимический потенциал и контактирующего с серебряным покрытием в объеме раствора. Самоокисление алюминия в щелочном растворе с высокой скоростью обеспечивает условия формирования такого катодного потенциала на Ag-слое, при котором восстанавливаются и десорбируются с поверхности продукты окисления глюкозы и интенсифицируется процесс разряда $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ -частиц (контактное осаждение серебра). В результате подавления процесса коррозионного разрушения Ag-слоя при повторном (№ 4) или многократном (№ 7, 8, 9) осаждении в присутствии Al-контакта на диэлектрике формируются покрытия с удовлетворительной адгезией (результаты по № 4 и 7, а также по № 8 и 9 получены на слоях серебра, первично осажденных на стекле в условиях, описываемых № 1 или 5 соответственно).

С увеличением поверхности Al-контакта вдвое (см. № 8 и 9) пропорционально (более чем в 2 раза) возрастает и скорость восстановления серебра. Эти результаты однозначно свидетельствуют также и о том, что в растворе, содержащем $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, восстановление происходит преимущественно по механизму контактного осаждения. Восстановление с участием $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ на Ag-слое подавляется или осуществляется с малой скоростью.

Скорость процесса восстановления в объеме раствора при использовании Al-контакта практически не изменяется.

Результаты исследований химического и контактного осаждения серебра на стекло позволяют решать вопросы по нанесению компактных металлических слоев необходимой толщины ($(2 \div 3 \times 10^{-6})$ м) на сложнопрофильные изделия различного функционального назначения. Сначала с целью создания первичного, зеркально блестящего, с хорошей адгезией металлического слоя толщиной $(0,2 \div 0,3) \times 10^{-6}$ м проводится химическое осаждение из раствора I или II составов (температуры комнатные, времена осаждения 3900 и 540 с соответственно). Последующее 3—4-кратное наращивание слоя до необходимой толщины осуществляют в свежих порциях I или II составов с использованием Al-контакта при соотношении площадей Ag-покрытия и Al-контакта, равном 5:1.

Список литературы: 1. Шалкаускас М. И., Вашкялис П.-А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1985. 144 с. 2. Ардамацкий А. Л. Изготовление оптических деталей/Под ред. С. И. Фрейберга. М., 1955. 477 с. 3. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом/Под ред. П. М. Вячеславова. Л., 1985. 103 с. 4. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976. 528 с.

Поступила в редколлегию 10.12.86

УДК 621.35.53

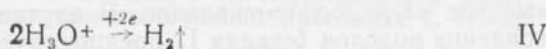
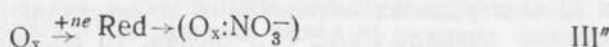
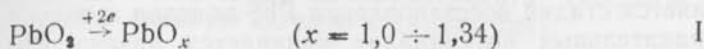
В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук, Н. С. ОПАЛЕВА,
Т. А. НАУМЕНКО

ПРОЦЕССЫ В ПОДСЛОЯХ ИЗ PbS И PbO₂ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ СВИНЦЕВАНИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Актуальной задачей при синтезе систем типа сверхпроводник-диэлектрик (С—Д) является нанесение тонких слоев свинца на непроводящие материалы без промежуточного подслоя из немагнитного, нормально проводящего при 4,2 К металла (например, меди или серебра). Применение токопроводящих подслоев из Cu или Ag в системах С—Д резко ухудшает магнитоэкранирующие свойства свинцового покрытия. По нашему мнению, одним из путей решения задачи синтеза систем С—Д является электролитическое осаждение свинца на диэлектрики с использованием токопроводящих подслоев (ТПП) из сульфидов различных металлов, которые при 4,2 К ведут себя как типичные Д [1]. При этом разряд ионов свинца должен осуществляться при значительно более положительных потенциалах, чем потенциал восстановления ТПП. При параллельном осуществлении процессов разряда ионов свинца и электровосстановления ТПП свинцовое покрытие засоряется нормально проводящим металлом и не соответствует заданным требованиям. В случае ТПП из сульфида или диоксида свинца в процессе электровосстановления подслоя образуется свинец, и синтез систем С—Д с использованием этих ТПП следует признать перспективным.

Методом снятия потенциодинамических поляризационных ($i-\varphi_k$)-кривых на тонкослойных эквипотенциальных электродах из сульфида или диоксида свинца (конструкции электродов разработаны в НИИХимии при ХГУ [2, 3]) исследован процесс электроосаждения свинца из различных электролитов. Составы нитратного (Н) электролита (М): Pb(NO₃)₂—0,1; HNO₃—0,3; препарат НБ—5 кг/м³; тетрафтороборатного (ТФБ)—(М): PbCO₃—0,5; HBF₄—1,7; H₃BO₃—0,42; желатина—2 кг/м³ и столярный клей—2 кг/м³; пирофосфатного (ПФ)—(М): Pb(CH₃COO)₂—0,1; K₄P₂O₇—1,2; декстрин—8 кг/м³; плюмбитного (П)—(М): Pb(CH₃COO)₂—0,4; NaOH—4,0; C₃H₅(OH)₃—0,6.

Для изучения электрохимических систем типа PbS/раствор и PbO₂/раствор в работе принята следующая индексация электродных процессов в широком интервале потенциалов:



Идентификация их проведена путем сопоставления на поляризационных кривых участков, характеризующихся определенным значением потенциалов протекания этих процессов. Результаты анализа последовательности протекания электродных процессов и измерений электрического сопротивления R слоев (ТПП+Pb) по длине образца приведены в таблице, где R_1 , R_2 , R_3 — сопротивления, измеренные последовательно на одном конце плоского образца, в средней части и на другом конце соответственно.

Последовательность протекания электродных процессов и электрическое сопротивление слоев (ТПП+Pb) по длине образца

Электролит	Токопроводящий подслоя									
	PbS					PbO ₂				
	$i_k, \text{A}/\text{M}^2$	Стадии	$R \cdot 10^{-2}, \text{кОм}/\text{M}$			$i_k, \text{A}/\text{M}^2$	Стадии	$R \cdot 10^{-2}, \text{кОм}/\text{M}$		
		R_1	R_2	R_3			R_1	R_2	R_3	
ТФБ	165	(II+III'+III), IV	47,5	65,5	44,5	100	(I+II+III'), III, IV	1,6	2,2	2,0
Н	50	(II+III'+III''+III), IV	47,0	46,5	43,5	50	(I+II+III'+III''+III), IV	9,5	14,0	3,6
ПФ	10	II, (III'+III+IV), IV'	15×10^{-4}	14×10^{-4}	16×10^{-4}	10	I, II, (III'+III+IV), IV'	0,64	2,3	0,69
П	153	(II+III'+IV+III), IV'	36,5	40,0	45,5	150	I, (II+III'+IV), III, IV'	16,8	19,1	18,5

Примечание. Стеклянные подложки имеют размеры $(25 \times 75 \times 1) \cdot 10^{-3}$ м.

Как видно из таблицы, в нитратном, тетрафтороборатном и плюмбитном электролитах разряд PbA_m^{2+mq} -частиц осуществляется

совместно с восстановлением PbS-подслоя. В этих электролитах образуются слои с достаточно высоким электросопротивлением (65—40 кОм/м). В пирофосфатном электролите сначала осуществляется стадия восстановления PbS-подслоя и только при более отрицательных потенциалах начинается разряд $Pb(P_2O_7)_2^{2-}$ -ионов. Электрическое сопротивление слоя в этом случае равно $\sim 15 \times 10^{-4}$ кОм/м.

В случае применения в качестве подслоев химически сформированных слоев из диоксида свинца [3] высказанные ранее представления о протекании электрохимических процессов остаются прежними. Поскольку стадии восстановления PbO_2 в Н-, ТФБ- и П-электролитах свинцевания осуществляются совместно с процессом разряда PbA_m^{2+mq} -ионов, то получаемые осадки имеют высокое электросопротивление. В случае ПФ-электролита восстановление подслоя (стадия I) предшествует разряду PbA_m^{2+mq} -ионов, но стадия II осуществляется с малой скоростью, а по потенциалам незначительно различается с последующими стадиями (III'+III+IV), протекающими совместно. В этих условиях образуются Pb-осадки с более низким электросопротивлением, чем в случае осаждения из других электролитов (ТФБ, Н, П).

Процесс восстановления диоксида свинца до металла протекает через стадию образования PbO_x ($1 < x < 2$). Появление фазы металла приводит к реакции, обратной процессу диспропорционирования, наложение которой на процесс разряда пирофосфатных комплексов свинца нарушает нормальный ход электрокристаллизации (особенно в кислых и щелочных растворах). Поэтому R осадков ($Pb+TTP$) возрастает в несколько раз (случай ТФБ-электролита) или даже более чем на порядок (Н-, П-электролиты). Показано, что реакцию, обратную диспропорционированию, на электроде из PbO_2 можно подавить путем введения образца в электролит под током. В этом случае R покрытия, полученного из ПФ-электролита, оказывается в 4—5 раз меньше, чем в случае осаждения свинца из того же электролита по PbS-подслою. Однако адгезия полученного покрытия к диэлектрику невысокая.

Анализ полученных результатов показывает, что если восстановление подслоя по координате потенциала предшествует разряду ионов электроосаждаемого металла (и протекает без наложения других процессов) и если эти процессы достаточно разделены по потенциалам, то обеспечиваются условия формирования TTP с малым R и более равномерного распределения Pb-осадка по длине образца.

Экспериментально установлено, что адгезия Pb-покрытий, осажденных из ТФБ-электролита по PbS-подслою, в несколько раз ниже, чем из ПФ-электролита. Можно утверждать, что снижение адгезии в этом случае связано с химическим разрушением подслоя в процессе электроосаждения [4]. При нанесении свинца из ПФ-электролита химическое разрушение PbS-слоя отсутствует, поэтому адгезия Pb-слоев мало отличается от адгезии самого подслоя. Отсюда следует, что для нанесения Pb-покрытий толщиной (1—

2) $\cdot 10^{-5}$ м по PbS-подслою можно рекомендовать электроосаждение из ПФ-электролита (до толщины $1-2 \cdot 10^{-6}$ м), а дальнейшее наращивание слоя производить из ТФБ-электролита. Покрытие в этом случае сохранит высокую адгезию к диэлектрику.

Список литературы: 1. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М., 1975. 196 с. 2. Калугин В. Д., Воронко Л. Ю., Опалева Н. С. Кинетика электролитического восстановления сульфида свинца на эквипотенциальном электроде в растворах различного состава // Вестн. Харьк. ун-та. 1984. № 260. Химия комплекс. соединений. С. 94—97. 3. Кинетические закономерности процесса химического окисления в водных растворах компактных слоев сульфида свинца/В. Д. Калугин, Н. С. Опалева, Л. Ю. Воронко и др. Х., 1984. 49 с. Деп. в УкрНИИТИ 05.01.85, № 65Ук. 4. К вопросу о механизме разрушения слоев сульфида свинца в растворах кислот/В. Д. Калугин, Д. Н. Грищан, Н. С. Опалева, Т. А. Науменко // Вестн. Харьк. ун-та, 1985. № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах. С. 41—45.

Поступила в редколлегию 20.12.86

УДК 621.357:669.387

Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,
А. П. РАДЧЕНКОВА, А. А. ПРАВДА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ. СООБЩЕНИЕ 7

В работе приводятся результаты дальнейшего изучения механизма, ухудшающего влияния NO_3^- -ионов и модифицирующего действия постороннего аниона на электроосаждение меди из растворов нитрата.

Учитывая возможность координационного связывания $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$ нитрат-ионов и продуктов его восстановления и непосредственное участие комплексов в катодной реакции, следовало ожидать, что они будут включаться в электролитические осадки меди. Для определения наличия NO_3^- -, HNO_2 - и NH_4^+ -ионов (последние присутствуют в растворе после электролиза) разработана методика их извлечения из осадка.

Было установлено, что поверхность осадка от захваченного электролита отмывается в течение 5—10 с. Опыты показали, что дальнейшая выдержка в воде при температуре 18—25°, продолжительность которой менялась от 30 мин до 24 ч, и увеличение температуры до 80 °С не позволяют извлечь изучаемые ионы из осадка. Последнее достигалось при кипячении осадков в воде. Такое поведение включенных ионов может быть объяснено тем, что они в силу малой растворимости в решетке металла скапливаются на границе зерен и в результате рекристаллизации меди, происходящей уже при температуре выше 100 °С ($T_p = 0,2 \div 0,25 T_{пл}$, где T_p и $T_{пл}$ — температура рекристаллизации и плавления меди соответственно [1]), избыточное количество их извлекается в жидкую

фазу. Кроме того, необходимость повышения температуры, вероятно, объясняется происходящим расширением пор, полостей, имеющих в осадке, что способствует проникновению воды в глубь осадка. Об этом свидетельствуют опыты по экстракции при температуре 20° из электролитических осадков, выдержанных предварительно при 100°: исследуемые ионы в экстракте не обнаружены.

Таблица 1

Зависимость количества включений от продолжительности электролиза и pH электролита. Состав раствора: 0,125 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; HNO_3

№	t, мин	pH	Cu, мг	Содержание в растворе, ммоль/100мл · 10 ⁻²		Содержание включений, ммоль · 10 ⁻⁴		
				NO_2^-	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
1	5	0,9	6,2	14,0	2,6	0,2	1,4	2,8
2	15	0,9	21,8	26,0	5,0	0,4	7,6	10,0
3	30	0,9	52,0	42,0	6,5	1,8	9,4	18,8
4	34	0,9	60,7	56,0	8,0	3,2	8,0	16,0
5	36	0,9	61,4	56,0	9,6	4,2	6,4	28,0
6	45	0,9	70,9	63,0	10,0	9,6	2,8	34,0
7	60	0,9	120,3	69,0	12,0	12,4	1,0	38,0
8	90	0,9	188,6	70,0	13,8	18,6	2,0	40,0
9	5	1,5	30,0	7,0	следи	0,2	0,2	нет
10	10	1,5	60,6	8,0	0,4	0,2	0,4	2,0
11	15	1,5	93,2	9,0	0,4	0,2	0,6	2,0
12	20	1,5	130,0	11,0	0,4	0,2	0,5	10,0
13	30	1,5	200,5	14,0	0,4	0,3	0,7	13,8

Таблица 2

Зависимость количества включений от состава электролита. Состав раствора: 0,125 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; HNO_3 ; добавка: 3,4 — 0,125 моль/л CuSO_4 ; H_2SO_4 ; добавка

№	Концентрация добавки, моль/л	pH	Cu, мг	Содержание включений, ммоль · 10 ⁻³	
				NH_4^+	Cu^{2+}
1	0,005 трилон Б	0,9	103,5	18,0	17,0
2	0,005 трилон Б	0,9	173,0	48,0	32,0
3	0,005 трилон Б	0,9	99,3	—	12,0
4	0,005 трилон Б	0,9	173,2	—	19,0
5	0,005 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1,5	94,6	3,0	1,0
6	0,005 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1,5	183,0	7,0	1,8
7	0,02 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1,5	96,4	9,0	2,2
8	0,02 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1,5	182,0	14,0	4,6
9	0,02 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	0,9	94,6	8,2	2,4
10	0,02 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	0,9	189,0	12,4	4,4
11	0,01 НАс	1,5	87,5	2,6	0,5
12	0,01 НАс	1,5	171,5	6,2	1,0
13	0,25 НАс	1,5	89,3	9,0	1,3
14	0,25 НАс	1,5	180,4	14,0	1,7

Для определения указанных ионов нанесенные на медную прямоугольную пластину, площадью 20 см², осадки после отмывания в течение 10 с кипятили 30 мин в 50 мл дистиллированной воды при постоянном объеме. Исследование зависимости количества экстрагированных включений от времени кипячения показало, что за 30—60 мин извлекается примерно одинаковое количество компонентов. После охлаждения экстракта в нем определяли спектрофотометрически NO₃⁻-HNO₂-, NH₄⁺- и Cu²⁺-ионы согласно методикам [2, 3]. Судя по данным, усредненным из 3—5 опытов (табл. 1), количество включений зависит от pH раствора и массы осаждающегося металла. Наличие в осадке продуктов, не обладающих электрохимической стабильностью, способных восстанавливаться и образовывать газообразные продукты так же, как и возможный разряд металлоионов через гидроксокомплекс, обуславливает выделение металла в рыхлой порошкообразной форме. Способностью NO₃⁻- и NO₂⁻-ионов к электрохимическому восстановлению объясняется характер изменения содержания их в осадке в процессе электролиза. Содержание NO₂⁻ и NO₃⁻ в осадке, вероятно, определяется также их поверхностной активностью и устойчивостью нитрито- и нитратоаквокомплексов меди.

При использовании в качестве добавок Эдта⁴⁻, Tart²⁻-, Ас⁻-ионов из растворов нитрата можно выделить медь в виде компактных мелкокристаллических блестящих слоев, обладающих различной структурой и цветовой окраской [4—6]. Как и следовало ожидать, все указанные добавки включаются в электроосажденную медь.

Особый интерес представляет тот факт, что включенные в электролитическую медь анионы экстрагируются по приведенной выше методике в виде комплексов меди (табл. 2). Из табл. 2 видно, что при прочих равных условиях содержание включений в экстракте зависит от природы аниона, его концентрации и pH раствора. Следует отметить, что в случае тартрат-иона повторное экстрагирование позволяет увеличить количество извлеченного комплекса, что не наблюдается для Эдта⁴⁻- и Ас⁻-ионов, вероятно, из-за ограниченной растворимости включенного тартрата меди, выпадающего при pH > 1,8. Эта величина pH легко может быть достигнута в условиях восстановления NO₃⁻-ионов в зоне катодной реакции.

Тесная связь между содержанием включений в осадке и его структурой наглядно характеризуется данными о включении трилона Б в осадок при электроосаждении меди из растворов сульфата и нитрата. В первом случае медь выделяется в виде блестящего светло-розового слоя, во втором — образуется блестящий черно-розовый осадок и содержание комплекса в нем значительно выше.

Табл. 2 свидетельствует о том, что имеет место корреляция между устойчивостью координационных соединений Cu²⁺-ионов с приведенными выше лигандами, количеством экстрагированных комплексов и модифицирующим действием постороннего аниона на структуру меди, электроосажденной из растворов нитрата.

Анализ экстрактов из электролитических осадков, полученных в присутствии указанных посторонних анионов, также показал, что осадки не содержат NO_3^- - и NO_2^- -ионов, значит, предотвращение адсорбции и включения последних в формирующийся осадок — одна из сторон механизма модифицирующего действия добавки. Рассматривая механизм улучшающего действия, следует отметить, что в отличие от NO_3^- - и NO_2^- -ионов, как видно из табл. 2, осадки содержат NH_4^+ -ионы. Количество включенных ионов аммония растет с увеличением массы осадка. Такая же закономерность наблюдается для Cu^{2+} -иона и постороннего аниона. Полученные результаты и данные работ [5—7] свидетельствуют об образовании смешанных комплексов в нитратных растворах с добавками, в которых лигандами могут быть различные формы постороннего аниона и NH_4^+ . Образование таких координационных соединений, адсорбирующихся на границе раздела металл—раствор (включаться могут только адсорбированные или хемосорбированные комплексы) и на поверхности выделившегося осадка, позволяет практически полностью устранять ухудшающее действие NO_3^- -ионов на структуру электроосажденной меди.

Наличие NH_4^+ в осадках, полученных из растворов без добавок, говорит о том, что и в этом случае возможно образование смешанных комплексов, лигандами которых могут быть NO_3^- , NO_2^- NH_4^+ -ионы. С этим связано, очевидно, незначительное улучшение качества осадка с увеличением продолжительности электролиза. Но образование комплексов такого состава не исключает восстановления NO_3^- ионов. Наибольшее содержание иона аммония в осадке можно объяснить, по-видимому, как внедрением в виде смешанного комплекса, так и образованием в процессе восстановления NO_3^- - и NO_2^- -ионов, что, естественно, приводит к снижению содержания последних.

Список литературы: 1. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., 1978. 568 с. 2. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М., 1971. 374 с. 3. Гершунс А. Л., Верезубова А. А., Толстых Ж. А. Фотометрическое определение меди с помощью 2,2-бицинохиновой кислоты//Изв. вузов. СССР. Химия и хим. технология. 1961. 4, вып. 1. С. 25—27. 4. Влияние тартрат-, этилендиаминтетраацетат- и ацетат-ионов на электроосаждение меди из растворов нитрата//Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. А. Правда//IV Укр. конф. по электрохимии: Тез. докл. X., 1984. С. 36—37. 5. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 5//Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др.//Вестн. Харьк. ун-та. 1965. № 202. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах. С. 45—50. 6. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 6//Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, Л. П. Радченкова и др.//Вестн. Харьк. ун-та. 1986. № 286. Физико-химия растворов. Электрохимия. С. 55—60. 7. Леонтьева М. В., Барханова Н. Н., Фридман А. Я. Образование смешанного двухядерного комплекса меди с этилендиаминтетраацетат-ионами и аммиаком в водно-солевых средах//Координац. химия. 1985. 11, вып. 7. С. 1007—1009.

Поступила в редколлегию 09.12.86

В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук,
 Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук, Н. Н. СТЕПАНОВ,
 Л. И. ЧЕКАНОВА, Е. Б. ПЕРЁВЕРЗЕВА, А. П. РАДЧЕНКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ

Проблема регенерации травильных свойств щелочных растворов сводится преимущественно к удалению избыточных по сравнению с оптимальными количества алюминия [1]. Нами исследована возможность использования электролитического метода для анодного разложения гидроксоалюминатных комплексов в щелочных травильных растворах.

В качестве электролизеров брали двух- и трехмерные сосуды с разделением катодного и анодного пространств устойчивыми в NaOH хлопчатобумажными или катионитовыми (МК-40) диафрагмами. Электролиты получены растворением алюминия или его сплавов В95 и Д16 в растворах NaOH. Катоды — нержавеющая сталь в виде пластин и сеток, аноды — нержавеющая сталь и никель. В процессе электролиза перед выпадением осадка и особенно при его выделении сила тока снижается в 2—2,5 раза за счет возрастающего сопротивления электролита. Ток не корректировался, поддерживалось постоянное напряжение.

После появления осадка по остыванию раствора через 8—10 ч после отключения тока проводился химический анализ анолита и католита. Концентрации гидроксоалюминатных ионов в растворах даны в пересчете на алюминий.

Изучалось влияние некоторых факторов (соотношения концентраций компонентов, продолжительности электролиза, электронной и объемной плотности тока и др.) на кинетику осаждения гидроксида алюминия в системе $Al(OH)_4^- - OH^- - H_2O$.

Анализ полученных данных (табл. 1—3) показывает, что скорость удаления алюминия из щелочных алюминатных растворов определяется отношением $[OH^-]:[Al]$ в них, при постоянстве указанного отношения зависит от содержания алюминия в растворе. В пределах отношений $[OH^-]:[Al] = 2 \div 2,5$ и $[Al] = 0,8 \div 1,5$ моль/л можно понизить примерно на 50—70 % содержание алюминия в анолите за 5—15 ч электролиза. Рост $[OH^-]:[Al]$ до 3—3,1 ведет к снижению убыли алюминия до 50—30 %. Увеличение $[Al]$ до 2,2—3,0 моль/л также приводит к замедлению его убыли в анолите, тем более сильному, чем выше указанное отношение. Повышение устойчивости алюминатных растворов с ростом $[Al]$ и, как следствие, снижение скорости удаления алюминия можно, вероятно, объяснить склонностью алюминатных ионов к образованию различного рода ионных и многоядерных комплексов, а также ассоциатов [2—4].

Таблица 1

Состав исходного раствора, г/л NaOH _{своб} :Al	Состав раствора после электролиза, г/л				Продолжительность электролиза, ч	Поверхность анодов, см ²	ВТ Al(OH) ₃ , %
	катодит NaOH _{своб} :Al		анодит NaOH _{своб} :Al				
* 40,8 19,8 OH ⁻ :Al=2,4	72,0	19,5	4,8	5,4	5	118,3	526,4
** 38,0 20,6 OH ⁻ :Al=2,3	—	—	12,9	8,6	5	199,2	380,3
** 65,5 20,6 OH ⁻ :Al=3,2	85,4	20,2	19,2	17,3	5	185,0	71,9
** 81,5 39,2 OH ⁻ :Al=2,4	—	—	39,0	40,6	6	199,2	0
** 117,4 41,8 OH ⁻ :Al=2,9	165,4	39,6	42,5	20,2	12	185,0	178,7
* 125,0 59,0 OH ⁻ :Al=2,4	190,5	54,0	16,0	41,0	11	113,4	190,0
** 187,9 61,2 OH ⁻ :Al=3,1	203,0	52,0	67,8	12,3	14	110,4	486,3
	251,6	58,0	104,1	43,2	18	165,0	101,2
	276,4	57,6	(74,9)	(48,9)			(68,9)
** 233,0 80,6 OH ⁻ :Al=2,9	242,3	76,3	99,3	28,1	23,5	163,7	146,8
			(84,4)	(38,2)			(102,1)
** 103,0 40,7 OH ⁻ :Al=2,7	333,0	75,6	103,7	72,7	24	178,5	32,9
** 120,6 39,6 OH ⁻ :Al=3,1	128,7	38,7	(86,7)	(77,7)			(12,2)
	148,7	37,4	123,8	41,7	29	175,8	133,3
	139,4	38,3	56,7	42,8	5	159,7	0
	164,5	36,5	48,0	21,6	10	157,3	199,3
	184,1	37,6	85,3	42,3	5	159,7	0
			49,4	45,0	10	157,3	0
			77,4	25,6	15	153,9	116,5

Примечание. Сосуды трехкамерные, объем раствора: * — 1000 мл, ** — 1500. Поверхность катода 40—50 см². ВТ определены с использованием медного

Таблица 2

Состав исходного раствора, г/л NaOH _{своб} Al		Состав раствора после электролиза, г/л				Продолжительность электролиза, ч	I, A	ВТ Al(OH) ₃ , %	
		катодит		анодит					
		NaOH _{своб}	Al	NaOH _{своб}	Al				
120,6	39,6	177,1	34,9	89,9	41,0	20	1,5	0	
OH ⁻ :Al=3,1		187,8	35,3	90,7	31,7	25	1,5	62,8	
		195,3	32,4	112,0	17,3	30	1,5	117,6	
121,7	40,0	199,0	36,4	77,4	40,7	10	3,0		
OH ⁻ :Al=3,1		221,4	35,3	93,4	31,0	15	3,0	59,3	
		271,0	31,0	89,2	25,9	20	3,0	69,8	
121,7	40,0	204,3	36,0	72,6	43,9	10	3,5	0	
OH ⁻ :Al=3,1		236,9	33,5	89,1	43,2	15	3,5	0	
		273,1	29,5	96,0	21,6	20	3,5	78,1	
анодит	катодит								
100,9	41,0	99,2	206,4	0	53,4	23,4	10	3,0	182,8
OH ⁻ :Al=2,7			232,6	3,6	52,8	15,1	15	3,0	181,7
151,5	59,7	150,2	249,6	1,6	77,0	69,0	10	3,0	0
OH ⁻ :Al=2,7			280,0	2,4	88,6	48,9	15	3,0	73,1
			318,7	3,6	97,0	27,2	20	3,0	165,7

Примечание. Сосуд двухкамерный, объем раствора 400 мл. Поверхность катода 36 см², анодов (4) — 146 см².

Состав раствора после электролиза, г/л					Продолжительность электролиза, ч	Поверхность анодов, см ²	Количество анодов, см ²	ВТ Al(OH) ₃ , %
катодит		анодит						
NaOH _{своб}	Al	NaOH _{своб}	Al	Al _{ост}				
154,0	36,8	58,5	34,2		10	19,6	1	62,8
188,0	34,0	71,5	28,1	13,4	15	19,5	1	88,6
148,8	37,5	60,7	31,7		10	40,1	2	98,9
166,1	35,0	72,0	21,6	14,5	15	39,6	2	168,7
134,8	38,3	69,3	27,8		10	80,9	4	187,3
144,8	37,5	70,3	18,4	13,4	15	79,9	4	263,7
137,6	37,8	69,5	31,4		10	99,5	5	105,7
151,5	36,8	83,8	27,7	16,3	15	97,9	5	177,7

Примечание. Сосуд двухкамерный, объем раствора 500 мл. Электроды сетчатые. Состав исходного раствора, г/л: NaOH_{своб} 85,0; Al 40,0.

Электролиз алюминатных растворов сопровождается сильным нагреванием электролита, температура повышается до 40—80 °С. Разность температур анолита и католита достигает 15—30 ° и зависит от [Al], природы диафрагмы и камерности сосудов. Длительный электролиз при высоких температурах ведет к интенсивному испарению воды, в результате чего идет дальнейшее увеличение концентраций компонентов. Повышение температуры может способствовать не только перестройке структуры алюминат-ионов, но и блокировке их катионами натрия, тем самым увеличивая устойчивость раствора [2, 4].

Количество осажденного гидроксида алюминия зависит также от плотности тока, продолжительности электролиза и поверхности анодов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что стимулирующее действие увеличения поверхности анодов и плотности тока ограничено критическими значениями, после выхода за пределы которых замедляется процесс осаждения гидроксида алюминия (табл. 2, 3).

Что касается диафрагм, то с катионитовой мембраной убыль алюминия примерно на 20—40 % выше, несмотря на то что в опытах с хлопчатобумажной диафрагмой сила тока больше. Особенно заметно ускорение процесса при [Al] ≥ 2 моль/л. В щелочном алюминатном растворе хлопчатобумажная диафрагма работает как катионообменная, хотя селективность ее значительно ниже. В процессе электролиза диафрагмы покрываются осадком в анолите. Наличие осадка повышает избирательность хлопчатобумажной диафрагмы.

Интересным является тот факт, что при электролизе наблюдается убыль алюминия и в католите. В случае двухкамерных сосудов его содержание уменьшается на 10—15, иногда до 30 %, трехкамерных — на 2—5, иногда до 10 % в зависимости от продолжительности электролиза и [Al]. Как видно из табл. 2, появляется алюминий и в растворе NaOH при использовании этого раствора в качестве католита. Эти результаты позволяют предпо-

ложить диффузию гидроксоалюминатных комплексов через мембрану МК-40 за счет градиента концентраций, появляющегося при электролизе. Возможность такого перехода обеспечивается коэффициентом селективности используемой катионитовой диафрагмы [5]. Не исключена вероятность существования комплексов алюминия, способных проходить через катионитовую мембрану. При электролизе в некоторых случаях наблюдается появление незначительных количеств осадка в католите. Спектральный анализ этих осадков показал, что, как и в осадках, полученных в анолите, из металлов они содержат в основном алюминий.

Выделение осадка наблюдается вначале на анодах. В результате электрохимической реакции анодного окисления OH^- -ионов устанавливается соотношение $[\text{OH}^-]:[\text{Al}]$, обеспечивающее появление на анодах зародышевых частиц гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH})_2$. Нейтральные аква комплексы силами адсорбции (или катафореза) прижимаются к аноду и дегидратируются под действием электрического поля в результате электроосмоса. Образование осадка в анолите идет во времени. Характер его меняется в зависимости от концентрации алюминия и продолжительности электролиза до выпадения осадка: чем быстрее выпадает осадок, тем он более аморфный и легче снимается с поверхности сосудов. При длительном электролизе он приобретает явно выраженный кристаллический характер и приваривается к дну и стенкам сосудов. Изменчивость структуры, очевидно, объясняется разным составом образующихся гидроксидов и оксидов алюминия, прежде всего разным количеством конституционной и гидратной воды. Первые порции осадка служат затравкой для последующего осаждения. Об этом свидетельствует снижение концентрации алюминия при отстаивании после электролиза (табл. 1, 3) и уменьшение убыли алюминия при отфильтровывании осадка; наличие осадка на дне сосуда ведет к ускорению его выделения при электролизе следующих растворов. Нанесение цапапин на поверхности этого осадка приводит к выделению конгломератов в местах цапапин. Все эти факты указывают на то, что начальные образования служат зародышевыми центрами дальнейшей кристаллизации. О затравочных свойствах образующихся гидроксидов и оксидов свидетельствует и ВТ $\text{Al}(\text{OH})_3$. Электролизом поддерживается отношение $[\text{OH}^-]:[\text{Al}]$, обеспечивающее дальнейшее выделение осадка, так как при этом процессе возможно увеличение $[\text{OH}^-]$ при диссоциации $\text{Al}(\text{OH})^-$ -ионов до тех пор, пока скорость образования гидроксильных ионов не превысит скорость их анодного окисления и адсорбции осадком, что приведет к повышению устойчивости комплексов за счет роста указанного отношения.

Необходимо указать, что центрами кристаллизации или затравкой могут быть также окисная пленка на поверхности анодов или продукты анодного разрушения электродов, благодаря более или менее близкому строению их кристаллической решетки и кристаллической решетки гидроксида алюминия [6]. При интенсивном растравливании анодов наблюдается высокая скорость выделения осадка в анализе, аналогично тому как для нержавеющей стали, так

и никеля. В качестве фактора, ускоряющего удаление алюминия из раствора, следует назвать отношение объемов католита и анолита. Использование катионитовой диафрагмы в H^+ -форме резко увеличивает скорость разложения алюминатных комплексов.

Следует отметить, что ВТ $NaOH_{своб}$ в католите в основном выше 100 %. Сопоставление величин ВТ $NaOH_{своб}$ с кинетикой осаждения гидроксида алюминия показывает, что резкое возрастание ВТ $NaOH_{своб}$ наблюдается при больших скоростях осаждения $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ или увеличении $[Al]$ в анолите в процессе электролиза. Образование значительных количеств гидроксида алюминия сопровождается уменьшением объема анолита на 25—35 %. Можно предположить, что ВТ $NaOH_{своб} \gg 100\%$ является следствием осмотического переноса растворителя из католита в анолит, вызванного перепадом давлений, образованию которого способствует не только градиент концентраций, но и разность температур.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности снижения $[Al]$ электролитическим методом в щелочных травильных растворах при отношении $\frac{[OH^-]}{[Al]} < 3,0-2,5$ и $[Al] = 1,5 \div 2,0$ моль/л. Наиболее экономичной $[NaOH]$, позволяющей поддерживать постоянной скорость химического фрезерования, является $[NaOH] = 120 \div 170$ г/л, $[NaOH] = 10 \div 30$ г/л [1]. Указанные величины отношений укладываются в эти пределы.

Список литературы: 1. Ямпольский А. М. Травление металлов. М., 1980. 216 с. 2. Сосипатров Т. М., Гнусин Н. П., Гуськов В. А. Электрохимическое разложение алюминатных растворов//Химия и технология глинозема. Новосибирск, 1971. С. 348—352. 3. Ганаев И. Г. К вопросу о строении и составе высокотемпературных щелочных алюминатных растворов//Журн. неорганической химии. 1970. 15, вып. 8. С. 2041—2046. 4. Пучков Л. В., Чахальян О. Х. Термодинамическая оценка различных гипотез строения алюминатных растворов//Журн. прикладной химии. 1976. 49, № 6. С. 1387—1391. 5. Довбыш Н. Г. Ультразвуковое исследование алюминатных растворов//Журн. физ. химии. 1976. 50, № 6. С. 1461—1463. 6. Пашков А. Б. К вопросу синтеза ионитовых мембран//Химически активные полимеры и их применение. Л., 1981. С. 81—86. 7. Тихонова В. Н., Кузнецов С. И. О влиянии переменного тока на стойкость алюминатных растворов//Журн. прикладной химии. 1965. 38, № 11. С. 2448—2450.

Поступила в редколлегию 03.12.86

УДК 541.134+543.252.1

Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук, Е. А. РЕШЕТНЯК,
Е. ДИЛАВЕРАКИ, Т. Н. СУЗАЯ

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ
АКТИВНОСТИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ
ГРАДУИРОВКИ УСТАНОВОК С КАЛЬЦИЙ-СЕЛЕКТИВНЫМ
ЭЛЕКТРОДОМ**

Проблема стандартизации потенциметрических измерений с ионоселективными электродами в цепях с переносом не имеет единого решения. Описаны подходы к ее решению заключающиеся в использовании растворов с постоянной ионной силой или в рас-

чете активности ионов на основании условных оценок коэффициентов активности ионов [1].

Стабилизация ионной силы в широком диапазоне концентраций определяемого иона осложняется мешающим влиянием ионов фонового электролита на потенциал мембранного электрода, поэтому сведения о коэффициентах активности ионов особенно нужны при исследовании электродных функций мембранных электродов с невысокой или еще не изученной селективностью.

В методе Бейтса-Робинсона [2] для расчета коэффициентов активности ионов предложены уравнения на основе гидратационной теории, а при использовании полученных значений для стандартизации цепей с переносом предусмотрено введение поправок на изменение диффузионного потенциала, рассчитанных по уравнению Гендерсона. С другой стороны, влияние состава раствора на коэффициенты активности и диффузионный потенциал можно выразить в виде суммарного эффекта $F(I)$ на основании зависимости от ионной силы I э. д. с. цепи с переносом

$$E = E^{\circ} + k \lg c + kF(I), \quad (1)$$

если электродная функция ионоселективного электрода изучена независимым способом. При заполнении жидкостного соединения хлоридом калия зависимость $F(I)$ удастся хорошо аппроксимировать, вводя подгоночные параметры a_1, a_2 в уравнения для коэффициентов активности. Величину $f_{\text{ион}} = 10F(I, a_1, a_2)$ можно считать инструментальным (по аналогии с терминологией рН-метрии) коэффициентом активности иона.

В данной работе при измерениях с кальций-селективными электродами ЭМ-Са-01 сопоставлены два способа градуировки — по Бейтсу-Робинсону и с использованием инструментальных коэффициентов активности ионов кальция.

Предварительно исследовали электродную функцию в цепи без переноса (молярная концентрация растворов CaCl_2 от $3 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и в цепи с переносом при постоянной ионной силе при отсутствии мешающего влияния (молярная концентрация CaCl_2 от $1 \cdot 10^{-3}$ до 0,1 моль/л, KCl до $I=0,3$ моль/л, $K_{\text{Ca,K}}^{\text{Pot}} = 2 \cdot 10^{-4}$). Для электродов, выбранных для дальнейших исследований, крутизна электродной функции соответствовала значению $2,303 RT/2F = 0,02958$. Параметры уравнения, аппроксимирующего зависимость инструментальных коэффициентов активности ионов кальция от ионной силы, рассчитаны нами методом наименьших квадратов (МНК) на основании измерения э. д. с. в цепи с переносом (молярная концентрация CaCl_2 от $3 \cdot 10^{-3}$ до 0,1 моль/л, температура $25,0^\circ\text{C}$, жидкостное соединение капилляр — пришлифованная муфта, заполненное 3,5 моль/л KCl):

$$\lg f_{\text{Ca}} = -0,573 \sqrt[3]{I} + 0,320 I. \quad (2)$$

Расчет коэффициентов активности в растворах CaCl_2 с известной моляльностью m по методу Бейтса-Робинсона

$$\lg \gamma_{\text{Ca}} = 2 \lg \gamma_{\pm \text{CaCl}_2} + 9,384 \cdot 10^{-2} m \varphi + \lg (1 - 0,162 m) \quad (3)$$

осложняется тем, что необходимые для него средние коэффициенты активности γ_{\pm} и осмотические коэффициенты ϕ приводят в виде таблиц с крупным шагом [3]. Значения γ_{Ca} рассчитанные по (3) для табличных значений моляльности, мы привели к шкале молярных концентраций $f_{Ca}^{гидр}$. Зависимость

$$\Phi(I) = \lg f_{Ca}^{гидр} + E_{диф}/0,02958, \quad (4)$$

где $E_{диф}$ — диффузионный потенциал на границе $c(KCl) = 3,5$ моль/л || $c(CaCl_2)$ по уравнению Гендерсона [4], аппроксимировали уравнением, аналогичным уравнению (2):

$$\Phi(I) = \Phi_0 + a_1 \sqrt[3]{I} + a_2 I. \quad (5)$$

Различие в литературных данных о предельной эквивалентной электропроводности для ионов K^+ и Cl^- % ($\lambda_K = 73,5$, $\lambda_{Cl} = 76,3$ [3]; $\lambda_K = 74,5$, $\lambda_{Cl} = 75,5$ [4]) приводит к различию оценок $E_{диф}$ и параметров a_1 , a_2 (табл. 1), которые позволяют рассчитать pCa в соответствии с гидратационной теорией:

$$pCa^{гидр} = -\lg c - a_1 \sqrt[3]{I} - a_2 I. \quad (6)$$

Таблица 1

Коэффициенты активности ионов кальция по гидратационной теории и параметры уравнения (5)

c, моль/л	$\lg f_{Ca^{+2}}^{гидр}$	$E_{диф}$, $10^{-3}В$		$\Phi(I) = \lg f_{Ca^{+2}}^{гидр} + E_{диф}/0,02958$	
		I (λ_i по [3])	II (λ_i по [4])	I	II
$1,60 \cdot 10^{-3}$	-0,128	-3,4	-1,2	-0,241	-0,167
$6,39 \cdot 10^{-3}$	-0,231	-2,6	-0,8	-0,318	-0,259
$1,44 \cdot 10^{-2}$	-0,317	-2,0	-0,5	-0,386	-0,335
$2,56 \cdot 10^{-2}$	-0,388	-1,6	-0,2	-0,442	-0,397
$3,99 \cdot 10^{-2}$	-0,447	-1,2	0,0	-0,487	-0,446
$5,75 \cdot 10^{-2}$	-0,497	-0,8	0,3	-0,524	-0,486
$7,82 \cdot 10^{-2}$	-0,538	-0,4	0,6	-0,552	-0,518
0,100	-0,570	-0,1	0,8	-0,573	-0,542
0,199	-0,649	1,1	1,8	-0,612	-0,589
0,298	-0,679	1,9	2,6	-0,613	-0,593
0,396	-0,690	2,6	3,2	-0,601	-0,582
			Φ_0	-0,0952	-0,0812
			a_1	-0,876	-0,975
			a_2	0,360	0,392

В табл. 2 приведены результаты измерения э. д. с. в цепи с переносом и значения pCa : в колонках I и II — для гидратационной теории, в колонке III — для инструментальных коэффициентов активности по [2]. В нижней части табл. 2 даны рассчитанные по МНК параметры градуировочной функции

$$E = E^{\circ} - kpCa. \quad (7)$$

Как видно из табл. 2, все три способа расчета pCa обеспечивают линейность градуировочной функции. Однако только при

Таблица 2

Результаты градуировки в цепи с кальций-селективным электродом

с, моль/л	э. д. с., В	pCa		
		I	II	III
1,95 · 10 ⁻³	0,0352	2,87	2,88	2,81
2,94 · 10 ⁻³	0,0403	2,71	2,73	2,65
7,02 · 10 ⁻³	0,0505	2,39	2,42	2,30
2,10 · 10 ⁻²	0,0626	2,00	2,04	1,89
3,98 · 10 ⁻²	0,0696	1,79	1,83	1,64
7,03 · 10 ⁻²	0,0756	1,60	1,65	1,43
0,100	0,0799	1,48	1,53	1,29
0,129	0,0831	1,39	1,45	1,18
0,199	0,0888	1,22	1,29	0,93
0,299	0,0946	1,05	1,11	0,79
	E^{\ominus}	0,1282	0,1314	0,1177
	k	0,0325	0,0335	0,0293
	$s_{\text{общ}}^2$	1,54 · 10 ⁻⁷	1,67 · 10 ⁻⁷	4,04 · 10 ⁻⁸
	$s_{E^{\ominus}}^2$	1,64 · 10 ⁻⁷	1,96 · 10 ⁻⁷	3,06 · 10 ⁻⁸
	s_k^2	4,35 · 10 ⁻⁸	4,99 · 10 ⁻⁸	9,22 · 10 ⁻⁹
	r	0,9998	0,9998	1,0000

использовании инструментальных коэффициентов активности Ca^{2+} крутизна электродной функции k соответствует теоретическому значению, что согласуется с поведением выбранных электродов в цепях без переноса и с переносом при постоянной ионной силе. Использование уравнений гидратационной теории [2] приводит к завышенным значениям крутизны, зависящим от выбора справочных данных по λ_i при расчете диффузионного потенциала.

Список литературы: 1. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л., 1985. 173 с. 2. Bates R. G., Staples B. R., Robinson R. A. Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides of high ionic strengths//Anal. Chem. 1970. 42, N 8. P. 867—871. 3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., 1963. 646 с. 4. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985. 280 с.

Поступила в редколлегию 22.12.86

УДК 541.134+543.252.1

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

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ
В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ**

Объектом анализа являлась фосфорная кислота с массовой долей 25 % — один из продуктов производства минеральных удобрений, где массовая доля NO_3^- -ионов составляет около 2 %. Ис-

точниками погрешностей при прямом потенциометрическом определении NO_3^- мембранными электродами ЭМ- NO_3 -01 являются: отклонение углового коэффициента градуировочной функции от теоретического значения; влияние других анионов и кислотности на электродную функцию; влияние матрицы анализируемого объекта на диффузионный потенциал и коэффициенты активности определяемых NO_3^- -ионов.

Электродные функции изучали в цепях с переносом

$$\text{ЭМ-NO}_3\text{-01} \left| \begin{array}{l} \text{KNO}_3 \\ c_1 \text{ моль/л} \\ (I - c_1) \text{ моль/л KCl} \end{array} \right\| \text{KCl} \left| \text{AgCl, Ag} \right. \quad (1)$$

при постоянной ионной силе, которую стабилизировали добавками KCl или NaCl ($K_{\text{NO}_3, \text{Cl}}^{\text{Pot}} \approx 1 \cdot 10^{-3}$). В диапазоне концентраций от $2 \cdot 10^{-2}$ до 1 моль/л NO_3^- -ионов при отсутствии мешающего влияния хлоридов рассчитаны параметры градуировочных функций для цепи с ЭМ- NO_3 -01. Крутизна характеристик всех исследованных электродов значимо отличалась от теоретического значения $2,303 RT/F$. Полученные значения крутизны использовали в расчетах. Аналогичные результаты определены для растворов NaNO_3 .

Коэффициенты селективности, используемые для учета мешающего влияния продуктов диссоциации H_3PO_4 , получены в растворах NaNO_3 и NaH_2PO_4 или Na_2HPO_4 при постоянной ионной силе по описанной методике [1]. Равновесные концентрации $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ и $[\text{HPO}_4^{2-}]$ оценивали из измеренных pH с использованием концентрационных констант диссоциации [2]. Коэффициенты селективности для различных экземпляров электродов составляли $K_{\text{NO}_3, \text{H}_2\text{PO}_4}^{\text{Pot}} = 1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{NO}_3, \text{HPO}_4}^{\text{Pot}} = 9 \cdot 10^{-5} \div 4,5 \cdot 10^{-5}$.

Электроды ЭМ- NO_3 -01 рекомендуют для диапазона pH от 2 до 9 [3], не соответствующего кислотности анализируемого раствора. Относительные погрешности за счет влияния фосфатов как в растворе исходной кислотности, так и после нейтрализации до $\text{pH}=5$, оцененные по формуле

$$\frac{\Delta c_{\text{NO}_3}}{c_{\text{NO}_3}} = K_{\text{NO}_3, \text{H}_2\text{PO}_4}^{\text{Pot}} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c_{\text{NO}_3}} + K_{\text{NO}_3, \text{HPO}_4}^{\text{Pot}} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^{1/2}}{c_{\text{NO}_3}},$$

составляют не более 0,05 % и пренебрежимо малы по сравнению с инструментальной погрешностью цепи (1).

Анализируемый объект — концентрированный раствор сложного состава, и для снижения влияния матрицы объекта целесообразен метод стандартных добавок [4]. Опробовано четыре варианта методики: стандартной добавки (I); стандартной добавки с предварительной нейтрализацией пробы (II); двойной стандартной добавки (III); двойной стандартной добавки с предварительной нейтрализацией (IV). Анализируемый раствор разбавляли

в 10 раз (в методиках II и IV при этом добавляли NaOH до $pH \approx 5$), в измерительную ячейку отбирали 100 мл раствора, при концентрации стандартного раствора $NaNO_3$ 1,8 моль/л объем стандартной добавки 2 мл.

Результаты определения нитрат-ионов в модельных растворах

Методика	c_{NO_3} , моль/л задано	\bar{c}_{NO_3} , моль/л	$s_c^2 \cdot 10^{-4}$	$t_{0,95}$
	0,359			
I		0,375	1,6	4,02
II		0,362	0,9	1,15
III		0,320	2,2	23,27
IV		0,302	8,4	6,89
	0,180			
I		0,186	0,5	2,82
II		0,176	0,5	2,06
III		0,177	2,2	0,78
IV		0,161	4,0	3,38

В модельных растворах создавали два уровня массовой доли 1 и 2 %. По каждой методике проведено три параллельные определения с четырьмя экземплярами электродов ЭМ- NO_3 -01 (результаты даны в таблице). Проверка по t -критерию [5] показала, что только методика II не дает систематической погрешности. Для рекомендуемой методики II относительная погрешность 4 %, продолжительность анализа 30 мин, необходимые реагенты $NaNO_3$ и NaOH, что выгодно отличает рекомендуемую методику от известных спектрофотометрических методик определения примесей нитратов [6].

Список литературы: 1. *Логинова Л. П., Маслий О. Г.* Селективность электродов ЭМ- BF_4 -01 в водных растворах. Х., 1984. 16 с. Деп. в УкрНИИТИ, N 1590 УК-84. 2. *Комарь Н. П., Васильева Т. В., Романенко Е. А.* Измерение смешанных констант ступенчатой диссоциации фосфорной кислоты в водных растворах хлоридов калия и натрия. Х., 1980. 10 с. Деп. в НИТЭХИМ, № 593хп-80. 3. *Электрод мембранный ЭМ- NO_3 -01.* Паспорт IE2.840.601-04ПС. 4. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами. М., 1980. 284 с. 5. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. М., 1969. 223 с. 6. ГОСТ 10671.2-74. Методы определения содержания примеси нитратов.

Поступила в редколлегию 18.12.86

УДК 541.121

А. А. БУГАЕВСКИЙ, канд. хим. наук, С. А. МЕРНЫЙ,
Ю. В. ХОЛИН

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ ВЫБОРЕ
УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ДИСКРИМИНАЦИИ
ГИПОТЕЗ О СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В РАСТВОРЕ

Моделирование равновесий комплексообразования в растворах включает определение стехиометрического состава реагентов и расчет констант равновесия реакций между ними. Способ выбо-

ра стехиометрического состава реагентов, включаемых в модель, предложен в работах [1, 2]. Способы устранения избыточности модели — исключения из нее реагентов, практически не представленных в измеряемом свойстве или материальном балансе, — описаны в работах [1—5]. Разработанные принципы моделирования равновесий комплексообразования позволяют на основе экспериментальной зависимости состав-свойство построить адекватную модель.

Адекватной признают неизбыточную модель, аппроксимирующую измеряемое свойство системы с погрешностью, не превышающей экспериментальную. Однако при исследовании равновесий одним методом и неудачном плане эксперимента можно построить несколько адекватных моделей, отличающихся числом сортов, составом и устойчивостью комплексов [6].

Выбор истинной модели требует привлечения дополнительной информации [6]. Можно использовать литературные данные о составе комплексов с лигандами — томологами или сведения, полученные при проведении эксперимента по уточняющему плану. Если переход к альтернативному методу или объединение информации, полученной разными методами, неосуществимы, приходится проводить измерения в ранее не изученных областях начальных концентраций реагентов. Выбрать условия эксперимента по дискриминации гипотез о составе комплексов помогает имитационное моделирование.

Авторы работы [7] провели рН-метрическое титрование 142,5 мл раствора с концентрациями $C^0(\text{H}_d(\text{NO}_3)_2) = 2,63 \cdot 10^{-3}$ м/л, $C^0(\text{HA}) = C^0(\text{HCl}) = 5,26 \cdot 10^{-3}$ м/л (HA — диаминопропионовая кислота) раствором с концентрацией $c(\text{NaOH}) = 0,1$ м/л. рН в процессе титрования менялся от 3,5 до 7,6. Поскольку авторы работы [7] «забыли» об образовании хлорокомплексов и гидроксокомплексов Hg(II), предложенная ими модель не достоверна.

Таблица 1

Сведения о ранее изученных реакциях

№	Реакция	lg K	
1	H_2O	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14,00
2	HA	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	- 9,62
3	$\text{HA} + \text{H}^+$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^+$	6,67
4	$\text{HA} + 2\text{H}^+$	$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{A}^{2+}$	7,90
5	$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}^+$	6,72
6	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	13,23
7	$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_3^-$	14,20
8	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	15,30
9	$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	- 3,70
10	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	8,30
11	$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HgONCl} + \text{H}^+$	3,62

При моделировании мы использовали сведения о ранее изученных реакциях (табл. 1) [7, 8]. Модель, не включающая комплек-

сов HgCl_2 с анионом диаминопропионовой кислоты, очень плохо аппроксимирует $\text{pH}_{\text{эксп}}$. Нами найдены две адекватные модели, включающие, кроме реагентов табл. 1, разнолигандные комплексы $\text{Hg}(\text{II})$ (табл. 2). В условиях эксперимента практически вся

Таблица 2

Реакции, дополнение которыми модели табл. 1 дает адекватное описание эксперимента

Реакции		$\lg K$
Модель I		
$\text{HgCl}_2 + \text{A}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2\text{A}^-$	$8,53 \pm 0,08$
$\text{HgCl}_2 + 2\text{A}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	$15,53 \pm 0,08$
$\text{HgCl}_2 + \text{HA}$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2\text{HA}$	$4,35 \pm 0,08$
$\text{HgCl}_2\text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2\text{HA}$	$-5,81 \pm 0,15$
Модель II		
$\text{HgCl}_2 + \text{A}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2\text{A}^-$	$8,62 \pm 0,05$
$\text{HgCl}_2 + 2\text{A}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	$15,82 \pm 0,07$
$\text{HgCl}_2 + \text{HA}$	$\rightleftharpoons \text{HgCl}_2\text{OHA}^{2-} + \text{H}^+$	$4,22 \pm 0,10$

ртуть (II) связана в комплексы с соотношением $\text{Hg}^{2+} : \text{Cl}^- = 1 : 2$. Второй лиганд лишь присоединяется к HgCl_2 , а не замещает Cl^- . Сведения о комплексах HgCl_2 с гомологами диаминопропионовой кислоты отсутствуют. Выбор и применение альтернативного метода изучения системы $\text{HgCl}_2 - \text{HA}$ весьма сложны. Использованный прием имитационного моделирования для выбора условий уточняющего эксперимента состоял в вычислении возможных значений $\text{pH}_{\text{имит}}$ по модели I с последующей попыткой аппроксимации их значениями $\text{pH}_{\text{анпр}}$, соответствующими модели II. Области начальных составов (плана эксперимента) с наихудшей интерпретацией обеспечивают дискриминацию моделей. Качество аппроксимации имитированных pH оценивали по критериальной функции

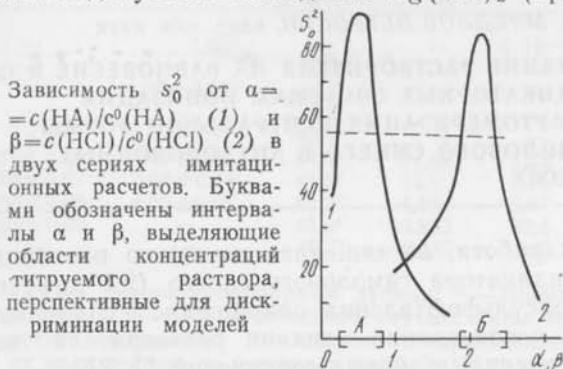
$$s_0^2 = \frac{1}{n - \nu} \sum_{k=1}^n w_k (\text{pH}_k^{\text{анпр}} - \text{pH}_k^{\text{имит}})^2, \quad (1)$$

где n — число точек кривой титрования; ν — число констант устойчивости, не известных в модели II; w_k — статистический вес, рассчитанный по модели погрешностей, включающей дисперсию объема титранта $s_v^2 = 0,0004 \text{ мл}^2$ и $\text{pH}_{\text{имит}} s_{\text{pH}}^2 = 0,0025$.

Аппроксимация моделью II pH , имитированных моделью I при объеме титруемого раствора 100 мл, концентрациях реагентов, как в работе [7], и объемах титранта от 0 до 14 мл с шагом 1 мл, привела к величине критериальной функции (1) $(s_0^2)' = 19$. Значимое отличие моделей проявляется при s_0^2 конкурирующей модели, удовлетворяющей неравенству [4, 9]

$$s_0^2 > (s_0^2)' / [1 + \frac{m}{n - m} F(\alpha', m, n)], \quad (2)$$

где m — число параметров имитируемой модели; $F(\alpha', m, n)$ — квантиль F -распределения для доверительной вероятности $1-\alpha'$. В нашем случае для $\alpha'=0,01$, $m=4$ формула (2) приводит к требованию $s_0^2 > 55$. Планы эксперимента, обеспечивающие $s_0^2 > 55$, перспективны для дискриминации моделей. При любых планах эксперимента недопустимо осаждение $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (при $\text{pH} > 10$) или



доминирование комплексов с соотношением $\text{Hg} : \text{Cl} > 1 : 2$. Проводили две серии имитационных расчетов. В первой при $c(\text{Hg}^{2+}) = 2,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 5,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л меняли $c(\text{HA}) = \alpha \cdot c^0(\text{HA})$, моль/л, $0,25 < \alpha < 3$. Во второй при $c(\text{Hg}^{2+}) = 2,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c(\text{HA}) = 5,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л меняли $c(\text{HCl}) = \beta \cdot c^0(\text{HCl})$, моль/л, $1 < \beta < 3$. Другие условия титрования совпадают с описанными выше для имитационного моделирования. Как показали расчеты (см. рисунок), для дискриминации моделей перспективно титрование растворов с концентрациями:

- 1) $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 2,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 5,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $< c(\text{HA}) < 4,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л или
- 2) $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 2,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c(\text{HA}) = 5,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $9,47 \cdot 10^{-3}$ моль/л $< c(\text{HCl}) < 1,21 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Список литературы: 1. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами//Радиохимия. 1985. 27, № 5. С. 594—597. 2. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Выбор адекватных моделей равновесных систем//Журн. неорганической химии. 1987. 32, № 1. С. 7—12. 3. Быстров Л. В., Горский В. Г. Техника выявления нелинейных моделей неполного ранга при решении обратных задач химического равновесия//Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск, 1985. С. 9—41. 4. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М., 1973. 959 с. 5. Sillén L. G. High-speed computers as a supplement to graphical methods. III//Acta Chem. Scand. 1964. 18, N 5. P. 1085—1098. 6. Белеванцев В. И. Методологические и практические аспекты анализа соответствия модели и эксперимента на примере сложных химических равновесий в растворах// V Всесоюз. шк.-семинар «Применение математических методов для описания и исследования физико-химических равновесий». Новосибирск. 1985. Ч. 1. С. 3—7. 7. Hay R. W., Morris P. J. The interaction of *dl*-diaminopropionic acid and its methyl ester with metal ions. 1. Formation constants//J. Chem. Soc. Ser. A. 1971. N 22. P. 3562—3569. 8. Critical Stability constants. Inorganic complexes. N.-Y.—L., 1976. Vol. 4. 257 p.

УДК 547.633.6

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

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАВНОВЕСИЕ В СЛОЖНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ СИСТЕМАХ. ИОНИЗАЦИЯ И ТАУТОМЕРИЗАЦИЯ НЕЙТРАЛЬНОЙ ФОРМЫ ТИМОЛОВОГО СИНЕГО В АЦЕТОНОВОДНЫХ СМЕСЯХ

Настоящая работа, посвященная изучению ионизации распространенного индикатора тимолового синего (2,2'-диметил, 5,5'-диизопропилфенолсульфоталенна, сокращенно ТС), продолжает систематические исследования влияния растворителя на ионные равновесия трифенилметановых соединений [1, 2].

Препарат ТС очищен пересаживанием; массовая доля серы: найдено 6,85 и 6,76 %, рассчитано 6,87 %. Спектры поглощения ТС измерены при массовых долях ацетона от 4 до 98,4 %, в широком диапазоне кислотности, создаваемой хлорной и соляной кислотами, буферными растворами — трихлорацетатными, салцилатными и ацетатными, а также разбавленными растворами трихлоруксусной, уксусной и диэтилбарбитуровой кислот. Используются данные о неполной диссоциации HCl в смесях, богатых ацетоном [1]. Автор благодарен Е. В. Коваль и И. Н. Любченко за участие в экспериментах и В. Н. Троян за помощь в выполнении элементного анализа.

Спектры анионной и катионной форм измерены в условиях их доминирования. Полоса HIn^- при повышении содержания ацетона в смеси претерпевает гипсохромный сдвиг (440 и 405 нм при массовой доле ацетона 12 и 90 %). ϵ_{max} остается в пределах $(15-16) \cdot 10^3$. Спектры формы H_3In^+ удобно измерить «по насыщению» лишь при низких содержаниях ацетона (4 %); концентрация HCl_4 2,5 моль/л.

Все растворы готовили объемным методом, но содержание кетона контролировали весовым методом. В концентрированных растворах HClO_4 массовая доля ацетона указана приблизительно. При повышении содержания ацетона значения $\epsilon_{\text{max}}(\text{H}_3\text{In}^+)$ возрастают. При массовой доле ацетона выше 46 % значение $\epsilon_{\text{max}}(\text{H}_3\text{In}^+)$ оценивали линейной экстраполяцией зависимости этой величины от доли ацетона, наблюдавшейся в диапазоне 4—46 % (таблица).

Результаты измерений при массовой доле ацетона 90 % частично представлены на рис. 1. Поглощение ослабевает при переходе от концентрированной хлорной кислоты (спектр H_3In^+) к 0,0106 моль/л HClO_4 . При дальнейшем росте pH полоса 545 нм

Результаты измерения параметров ионных равновесий тимолового синего в ацетонводных смесях (молярная шкала, 25 °С)

Массовая доля ацетона, %	pK_0	pK_1	$10^{-3}\epsilon \cdot (H_3In^+)$ (при λ_{max})	$10^{-3}\epsilon \cdot (H_2In)$ катиона)	K_T^*	pK_{\pm, SO_3H}	$pK_{1,2}$
0	—	1,65 ^a	—	—	$4 \cdot 10^{-36}$	—	1,6
4,0	—	—	40,1	—	—	—	—
33,0	—	$1,55 \pm 0,02^b$	41,8	—	—	—	1,6
46,0	—	—	42,7	—	—	—	—
52,0	< 0	$1,6 - 1,7$	43,1 ^r	—	—	—	1,6
76,6	$0,10 \pm 0,10$	$2,99 \mp 0,05$	44,4 ^r	21,43	1,22	0,45	2,6
85,4	$0,08 \pm 0,07$	$3,63 \pm 0,14$	44,9 ^r	12,0	2,95	0,7	3,0
90,0	$0,08 \pm 0,08$	$4,60 \pm 0,07$	45,2 ^r	4,58	8,47	1,1	3,6
96,3	$0,02 \pm 0,02$	—	45,5 ^r	0,852	52,5	1,75	—
98,4	—	—	45,7 ^r	0,187	243	—	—

Примечание. ^a — по литературным данным; ^b — оценено экстраполяцией; ^r — ионная сила 0,18—0,19; в остальных случаях даны термодинамические значения констант ионизации; ^r — оценено экстраполяцией зависимости $\epsilon_{max}(H_3In^+)$ от доли ацетона на интервале 4—46 %.

понижается еще значительно, но начинает расти полоса 400—410 нм, отвечающая форме In^- . Анализ зависимости $\epsilon - pH$ ($pH = -\lg c(HClO_4)$) показывает (рис. 2), что в системе имеются два равновесия:

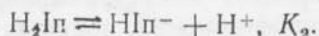
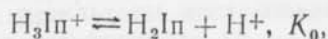
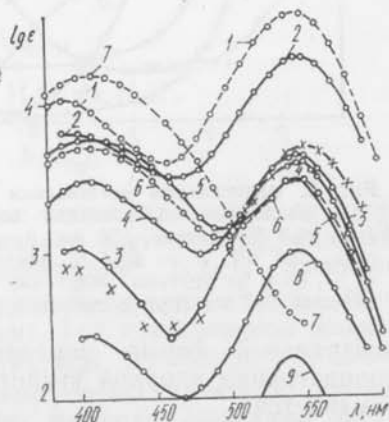


Рис. 1. Электронные спектры поглощения тимолового синего при различной кислотности среды:

1 — 2,5 моль/л $HClO_4$, 4 % ацетона (спектр H_3In^+); 2 — 0,456 моль/л $HClO_4$; 3 — 0,0106; 4 — $2,37 \cdot 10^{-4}$; 5 — $4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л $HClO_4$; 6 — 0,0054 моль/л монохлоруксусной кислоты; 7 — спектр формы In^- (2—7: 90 % ацетона); крестики — спектр формы H_2In в 90 %-м ацетоне (рассчитанные значения); 8 — спектр H_2In в 96,3 %-м ацетоне; 9 — H_2In в 98,4 %-м ацетоне



Эти равновесия рассмотрены отдельно. Совокупный расчет K_0 и $\epsilon(H_2In)$ проведен при аналитической длине волны 545 нм. При λ 400, 410 и 420 нм pK_1 вычислены с использованием измерений при pH 3,6—4,3. Значения $\epsilon(H_2In)$ при этих длинах волн получены

из измерений при более низких рН с использованием значения K_0 . Пересчет K_1 к нулевой ионной силе проведен по уравнению Дебая-Хюккеля для коэффициентов активности ионов. Дальнейшую ионизацию HIn^- в синие дианионы при высоких рН ($\text{p}K_2$ в воде и при массовой доле ацетона 90 % равен 9,2 и 15,5 соответственно) здесь не рассматриваем. Был проведен расчет ϵ (H_2In) для серии длин волн при рН, обеспечивающих значительный выход H_2In :

$$\epsilon(\text{H}_2\text{In}) = \epsilon(hK_0^{-1} + 1 + h^{-1}K_1) - \epsilon(\text{H}_3\text{In}^+)hK_0^{-1} - \epsilon(\text{HIn}^-)h^{-1}K_1$$

($h=10^{-\text{pH}}$). При этом K_1 пересчитана к ионной силе h (рис. 1). При массовой доле ацетона 96,3 % расчет K_0 был проведен, как описано выше. При расчетах

ионная сила не учитывалась, так как предполагалось равенство коэффициентов активности иона H_3In^+ и иона лития и полученные значения K_0 приравнялись термодинамическим. Подтверждением правильности такого допущения является постоянство значений K_0 (рассчитанных с помощью значения $\epsilon(\text{H}_2\text{In})$, измеренного в разбавленных растворах HClO_4) при $C(\text{HClO}_4)$ от 0,016 до 0,17 моль/л. Значения $\epsilon(\text{H}_2\text{In})$ на всем участке спектра рассчитывались так же, как и в случае 90 %-го ацетона, и практически совпали с результатами непосредственных измерений при $C(\text{HClO}_4) 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В 98,4 %-м ацетоне константы ионизации не определялись, а спектр

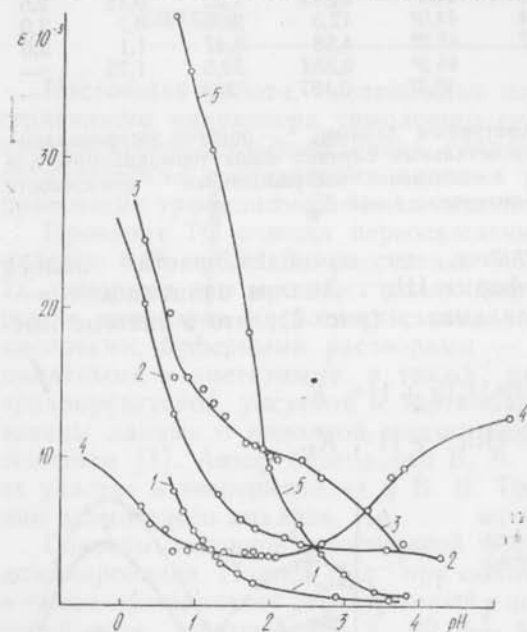


Рис. 2. Зависимость поглощения от рН при различных содержаниях ацетона:

1 — 96,3 % ацетона, 550 нм; 2 — 90 % ацетона, 550 нм; 3 — 85,4 % ацетона, 545 нм; 4 — 85,4 % ацетона, 400 нм; 5 — 33 % ацетона, 547 нм (при постоянной ионной силе)

нейтральной формы измерен «по насыщению», так как при концентрации хлорной кислоты $\leq 10^{-3}$ моль/л поглощение ТС не изменяется.

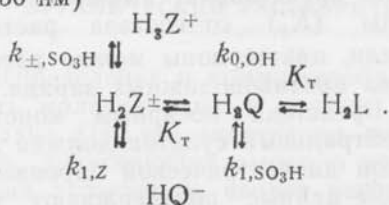
В 85,4 и 76,6 %-м ацетоне (рис. 2) значения $\text{p}K_0$ и $\text{p}K_1$ сближаются. Окончательные значения были найдены путем последовательных уточнений, с учетом перекрывания равновесий. При этом дополнительные погрешности могут возникать из-за необходимости работать при высоких концентрациях кислоты. Однако пользоваться функциями кислотности типа H_0 , измеренными при по-

мощи стандартной процедуры, здесь нежелательно, так как они включают в себя эффект среды (ΔpK_{BH^+}) нитроанилинов. Поэтому константы были вычислены в концентрационной шкале, значение K_0 было приравнено термодинамическому, а K_1 приведено к нулевой ионной силе прежним способом (таблица).

В 52 %-м ацетоне равновесие, характеризуемое константой K_0 , уже мало проявляется в спектрах, и можно лишь приблизительно оценить $pK_0 < 0$, $pK_1 \approx 1,6-1,7$.

При низких содержаниях ацетона спектральная картина мало отличается от таковой в воде: при повышении кислотности полоса 430 нм понижается, полоса 545 нм растет; одновременно нарастает полоса 390 нм, также относящаяся к карбокатиону H_3Ip^+ (так называемая полоса y по классификации Г. Льюиса; 545 нм характеризует полосу x) или, как будет показано ниже, к одному из таутомеров нейтральной формы. Так, в 33 %-м ацетоне на интервале концентраций хлорной кислоты 0,12—0,001 моль/л при постоянной ионной силе (0,18—0,19; $HClO_4 + NaClO_4$) значение pK , рассчитанное в предположении одноступенчатого равновесия, остается постоянным, причем на длинах волн 435 и 547 нм получают совпадающие результаты. Видимо, таким образом определено значение pK_1 .

Для понимания наблюдаемых эффектов необходимо рассмотреть детальную схему ионизации сульфоталенов. Форма H_3Ip^+ существует в виде карбокатиона H_3Z^+ (структурные формулы соответствующих частиц даны в работе [3], там же были приведены предварительные результаты исследования ТС). При ионизации карбокатиона по сульфогруппе (k_{\pm, SO_3H}) возникает цвиттер-ион H_2Z^\pm с практически такой же хромофорной системой (в случае ТС λ_{max} 390 и 545—550 нм)



Кроме того, ионизация карбокатиона может произойти по оксигруппе ($k_{0, OH}$). В этом случае возникает частица H_2Q , дальнейшая ионизация которой по сульфогруппе k_{1, SO_3H} приводит к желтому аниону HQ^- (другой структуры для моноаниона Ip^- в настоящее время не предполагается). Так как процессы ионизации, характеризуемые константами k_{\pm, SO_3H} и k_{1, SO_3H} , не должны значительно отразиться на электронных спектрах, кривые светопоглощения ионов H_3Ip^+ и Ip^- являются моделями спектров частиц H_2Z^\pm и H_2Q соответственно.

В то время как спектры форм H_3Ip^+ и Ip^- при варьировании состава смешанного растворителя в широких пределах изменяются сравнительно мало (здесь речь должна идти о чисто сольватохромных эффектах), спектр нейтральной формы изменяется

очень резко: при переходе от 52 до 77 % к 98,4 % ацетона ϵ_{\max} (H_2Ip) понижается более чем в 100 раз. Это бесспорно показывает, что для нейтральной формы ТС следует ввести в рассмотрение бесцветный таутомер, в качестве которого предложен внутренний эфир — сульфон (H_2L) [3].

Располагая спектром формы H_2Ip при определенном содержании ацетона, можно рассчитать долю отдельных таутомеров. Приблизительное подобие полос форм H_2Ip и H_3Ip^+ при содержаниях ацетона 77 % и выше позволяет считать, что окрашенная фракция нейтральной формы представлена цвиттерионом. Положив $\epsilon_{\max}(H_2Z^{\pm})$ равным $\epsilon_{\max}(H_3Ip^+)$, нетрудно найти долю частиц H_2Z^{\pm} от общей концентрации нейтральной формы. Остальная часть H_2Ip существует в виде сульфона. Это позволяет рассчитать константу K_T'' :

$$K_T'' = [H_2L]/[H_2Z^{\pm}]; K_T'' = K_T(K_T')^{-1},$$

а также «микроконстанты» ионизации k_{\pm,so_3H} и $k_{1,z}$, характеризующие отдельные фрагменты детальной схемы ионизации (таблица). Соотношение между pK и pk позволяет оценить разность ($pK_1 - pK_0$),

$$pK_1 - pK_0 = pk_{1,z} - pk_{\pm,so_3H} + 2lg(1 + K_T'').$$

В 96—98 %-м ацетоне эта разность составляет не менее 5 единиц, в 77 %-м — 3 единицы, а в 52 %-м — около 2 единицы. Таким образом, дифференцирующее действие ацетона по отношению к ступенчатой ионизации ТС в значительной мере вызвано смещением таутомерного равновесия от H_2Z^{\pm} к H_2L (таблица), т. е. ростом соответствующей константы.

Особый интерес представляет выявление характера зависимости этой величины (K_T'') от состава растворителя. Согласно упрощенной модели, цвиттерионы можно рассматривать как частицы, несущие два противоположных заряда. Поэтому в соответствии с теорией Бренстеда логарифм константы превращения цвиттериона в нейтральный сульфон должен линейно зависеть от величины обратной диэлектрической проницаемости среды D . Экспериментальные данные подтверждают это предположение: $lg K_T'' = -3,89 + 119/D$ (доля ацетона 76,6—98,4 %), $r, 0,98$; $s, 0,18$. Более корректным был бы учет эффективной диэлектрической проницаемости, так как заряды в цвиттерионе взаимодействуют не только через среду, но и через краситель. Однако подобные уточнения трудно осуществить, тем более что положительный заряд в хромофорной части цвиттериона частично делокализован. Кроме того, распределение молекул ацетона и воды вокруг красителя может не соответствовать брутто-составу смешанного растворителя. Поэтому мы ограничились получением простого соотношения, приведенного выше. Экстраполяция найденной зависимости к чистой воде дает: $lg K_T'' = -2,4$, т. е. в воде нейтральная форма ТС состоит на 0,4 % из сульфона и на 99,6 % из цвиттериона. Поскольку в 52 %-м ацетоне $pK_0 < 0$, можно считать доказанным:

в водном растворе переход окраски от красной к желтой на интервале $pH_{1,2} = 2,8$ соответствует превращению нейтральной формы (существующей в виде цвиттер-иона) в анион, а переход от нейтральной к катионной форме происходит в значительно более кислой среде и в спектрах не проявляется. Это согласуется с классическими данными Кольтгофа [4] о растворимости ТС в системе $H_2O + HCl$: растворимость минимальна на участке 0,1—1 моль/л соляной кислоты, а при более высокой и более низкой кислотности — увеличивается. Таким образом, на указанном участке кислотности преобладает нейтральная форма красителя.

Список литературы: 1. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Ионизация бромфенолового синего в ацетоноводных смесях//Вести. Харьк. ун-та. 1985. № 275. Электрохимия. С. 55—59. 2. Мчедлов-Петросян Н. О. Об индикаторном методе исследования кислот средней силы. Диссоциации HCl в ацетоноводных смесях//Вести. Харьк. ун-та. 1986. № 289. Электрохимия. С. 69—75. 3. Мчедлов-Петросян Н. О., Миндрин В. Ф. Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Инверсия констант ступенчатой ионизации//Вести. Харьк. ун-та, 1987. № 300. Электрохимия. С. 43—46. 4. О строении нейтральной формы сульфоталеннов/Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. В. Васецкая, В. Л. Коваль, И. Н. Любченко//Докл. АН СССР. 1985. 284. № 2. С. 394—398. 5. Kolthoff I. M. The color changes of sulfophthaleins, benzeins, and phthaleins//J. Phys. Chem. 1931. 35. P. 1433—1447.

Поступила в редколлегию 20.09.86

УДК 543.4.541.49

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, ЗЫОНГ ВАН ХЬЕН,
ЛЕ ДИНЬ ТАК

ДИМЕРИЗАЦИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)- 2-НАФТОЛА (ПАН) В СИСТЕМЕ ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР — ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

При изучении распределения и комплексообразования важно выяснить способность молекулярных и ионных форм реагентов к ассоциации. Показано [1], что ассоциация легко происходит, когда в растворитель, допускающий высокую концентрацию реагента без наступления ассоциации, вводят некоторое количество воды или другого растворителя, в котором данный реагент растворяется плохо. Мы поставили цель — выяснить способность ПАН к димеризации в хлороформе и четыреххлористом углероде и с учетом димеризации определить зависимость константы распределения ПАН в системах ПАН— H_2O — $CHCl_3$ (Cl_4)— $NaCl$ ($NaClO_4$) от ионной силы водной фазы.

ПАН венгерского производства очищали двукратной перекристаллизацией из спирто-водной смеси, промывкой бидистиллатом и высушиванием 2 ч при 350 К и 2 ч при 390 К. Растворители промышленного производства очищали двукратной перегонкой, а затем по методикам [2] использовали $NaCl$ квалификации о. с. ч., $NaClO_4$ получали нейтрализацией хлорной кислоты х. ч. и $NaHCO_3$ о. с. ч. Растворы солей дополнительно очищали от примесей металлов экстракцией комплексов с ПАН в $CHCl_3$.

Распределение проводили в кварцевых колбах вместимостью около 1 л, перемешивая магнитными мешалками в течение 3 ч. После разделения фаз в делительной воронке водную фазу пропускали через стеклянный фильтр № 4, выбрасывая первую часть (~100 мл) фильтрата, так как чистая активная поверхность стеклянного фильтра значительно адсорбирует ПАН. К измеренному объему (500—600 мл) фильтрата добавляли 25 мл $\text{SnCl}_3(\text{SnCl}_4)$ и экстрагировали в делительной воронке 10 мин. Светопоглощение экстракта измеряли на спектрофотометре СФ-4А в кюветах с длиной 5 см и, используя закон Бугера, рассчитывали концентрацию ПАН в водной фазе по заранее измеренным коэффициентам молярного поглощения.

Оптимальное для преобладающего существования в растворе нейтральной формы реагента HA $\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2 = 7,10$ создавали фосфатным буфером. Значения коэффициента распределения ПАН между водой и SnCl_3 , между водой и SnCl_4 при постоянной ионной силе, равной 0,02, измеряли при температуре $(298 \pm 0,2)$ К (табл. 1). Зависимости q_{HA} от $[\text{HA}]^b$ являются линейными.

Если при изменении концентрации в водной фазе (при постоянной ионной силе) коэффициент распределения не сохраняет постоянного значения, то в какой-то из фаз или в обеих происходят изменения состояния вещества. Обсуждения таких систем и оценки констант соответствующих равновесий приведено в [3]. Наиболее логично объяснить изменение состояния ПАН в данном случае димеризацией реагента в органической фазе. Измеряемый коэффициент распределения q_{HA} связан с концентрационной константой распределения P_{HA} :

$$q_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{HA}}^{\circ}}{c_{\text{HA}}^b} = \frac{[\text{HA}]^{\circ} + 2[(\text{HA})_2]^{\circ}}{[\text{HA}]^b} = \frac{[\text{HA}]^{\circ} + 2\{[\text{HA}]^{\circ}\}^2 K}{[\text{HA}]^b} = P_{\text{HA}} + 2P_{\text{HA}}K[\text{HA}]^{\circ} = P_{\text{HA}} + 2P_{\text{HA}}^2 K[\text{HA}]^b, \quad (1)$$

где K — константа димеризации ПАН в органической фазе.

Из уравнения (1) можно по методу наименьших квадратов вычислить P_{HA} и $2P_{\text{HA}}^2 K$. Мы получили:

$$\begin{aligned} \text{в } (\text{SnCl}_3) P_{\text{HA}} &= (2,06 \pm 0,05) 10^4, \quad k = (3,35 \pm 0,05) 10^2; \\ \text{в } \text{SnCl}_4 P_{\text{HA}} &= (1,32 \pm 0,04) 10^4, \quad k = (1,66 \pm 0,05) 10^2. \end{aligned}$$

ПАН в SnCl_4 димеризуется в меньшей степени, чем в SnCl_3 , что согласуется с меньшей растворимостью воды в SnCl_4 , чем в SnCl_3 .

Зная константу димеризации, можно рассчитать концентрацию мономера $[\text{HA}]^{\circ}$ в органической фазе по уравнению материального баланса для органической фазы:

$$c_{\text{HA}}^{\circ} = [\text{HA}]^{\circ} + 2K\{[\text{HA}]^{\circ}\}^2. \quad (2)$$

Таким образом, для каждой ионной силы можно определить концентрационную константу распределения $P_{\text{HA}} = [\text{HA}]^{\circ}/[\text{HA}]^b$.

Зависимость коэффициента распределения ПАН $q_{\text{НА}}$ между водой и органическими растворителями от концентрации реагента $[\text{НА}]^b$ в водной фазе

n^*	$[\text{НА}]^b \cdot 10^8$ моль/м	$q_{\text{НА}} \cdot 10^{-4}$
Х л о р о ф о р м		
3	0,90±0,01	2,29±0,01
3	1,93±0,03	2,62±0,01
8	3,55±0,06	3,02±0,04
3	5,53±0,04	3,71±0,01
5	10,20±0,01	4,91±0,01
5	11,08±0,06	5,21±0,01
10	16,10±0,03	6,65±0,01
Четыреххлористый углерод		
5	3,35±0,03	1,52±0,01
5	6,06±0,06	1,68±0,02
10	10,67±0,13	1,92±0,01
5	20,02±0,11	2,51±0,01
5	28,15±0,52	2,88±0,04
5	31,59±0,01	3,20±0,02

Примечание. n^* — число измерений.

Таблица 2

Зависимость логарифма константы распределения ПАН между водой и органическими растворителями от ионной силы

NaCl				NaClO ₄			
I	n	$P_{\text{НА}} \cdot 10^{-4}$	$\lg P_{\text{НА}}$	I	n	$P_{\text{НА}} \cdot 10^{-4}$	$\lg P_{\text{НА}}$
Х л о р о ф о р м							
0,02	10	2,07±0,02	4,316±0,003	0,02	10	2,07±0,01	4,316±0,002
0,25	6	2,38±0,01	4,377±0,001	0,50	10	2,58±0,01	4,412±0,002
1,00	5	3,56±0,01	4,551±0,001	1,00	10	3,22±0,01	4,508±0,001
Четыреххлористый углерод							
0,02	10	1,31±0,01	4,117±0,003	0,02	10	1,31±0,01	4,117±0,003
0,50	8	1,72±0,01	4,236±0,001	0,50	8	1,61±0,01	4,207±0,002
1,00	8	2,30±0,02	4,362±0,004	1,00	8	1,98±0,01	4,297±0,003

Измерив значения $P_{\text{НА}}$ при различных значениях ионной силы, можно экстраполицией $\lg P_{\text{НА}}$ на $I=0$ определить термодинамическую константу распределения $P_{\text{НА}}^0$. Как видно из табл. 2 и рис. 1, 2, зависимость $\lg P_{\text{НА}}$ от ионной силы в изучаемых системах подчиняется правилу Сеченова и выражается уравнениями:

в системе ПАН — H₂O — CHCl₃,

$$\text{на фоне NaCl } \lg P_{\text{НА}} = (4,31 \pm 0,03) + (0,24 \pm 0,03) \cdot I;$$

$$P_{\text{НА}}^0 = 2,04 \cdot 10^4$$

на фоне NaClO_4 $\lg P_{\text{НА}} = (4,31 \pm 0,01) + (0,20 \pm 0,02) \cdot I$;
 $P_{\text{НА}}^\circ = 2,04 \cdot 10^4$

в системе ПАН — H_2O — CCl_4 ,

на фоне NaCl $\lg P_{\text{НА}} = (4,11 \pm 0,01) + (0,25 \pm 0,02) \cdot I$;
 $P_{\text{НА}}^\circ = 1,29 \cdot 10^4$

на фоне NaClO_4 $\lg P_{\text{НА}} = (4,11 \pm 0,01) + (0,18 \pm 0,02) \cdot I$;
 $P_{\text{НА}}^\circ = 1,29 \cdot 10^4$.

Ион Cl^- сильнее высаливает ПАН, чем ион ClO_4^- . Такой же порядок влияния этих ионов и на диметилглиоксим и α -фурилдиок-

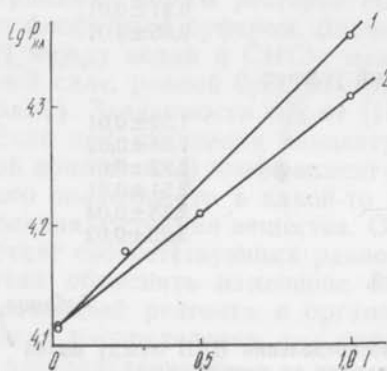


Рис. 1. Зависимость $\lg P_{\text{АН}}$ от I в системе ПАН — H_2O — CHCl_3 :
 1 — NaCl , 2 — NaClO_4

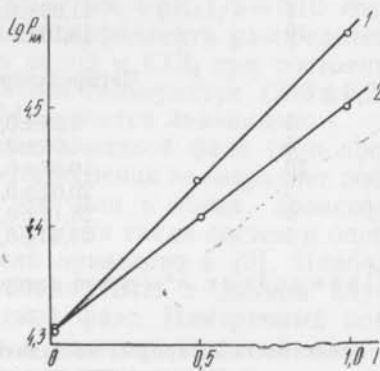


Рис. 2. Зависимость $\lg P_{\text{НА}}$ от I в системе ПАН — H_2O — CCl_4 :
 1 — NaCl , 2 — NaClO_4

сим [4]. Согласно полученным результатам, константы высаливания ПАН, определенные по распределению между водой и CHCl_3 или CCl_4 , совпадают с ранее полученными результатами оценки растворимости и распределения между водой и гексаном [5].

Список литературы: 1. Иванов В. М. Гетероциклические азотосодержащие азосоединения. М., 1982. 230 с. 2. Моррисон Дж., Фрайзет Г. Экстракция в аналитической химии. М., 1960. 311 с. 3. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ. М., 1977. 200 с. 4. Фомина Н. Е. Влияние фоновых солей на комплексообразование и экстракцию комплексов Ni (II) и Cu (II) с диметилглиоксимом и α -фурилдиоксимом; Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 1985. 20 с. 5. Полковниченко И. Г., Перьков И. Г. Коэффициенты активности 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в водных растворах электролитов//Изв. вузов. Химия и хим. технология 1974. 17, вып. 5. С. 755—756.

Поступила в редколлегию 26.12.86

**ОДНОВРЕМЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА И СВИНЦА С ДИТИЗОНОМ**

Методики индивидуального определения ионов висмута и свинца при их совместном присутствии [1] основаны на экстракции дитизонатов висмута в слабокислой среде или на рекстракции комплексов Bi^{3+} при $\text{pH} > 11$ в присутствии маскирующих реагентов после совместной экстракции дитизонатов из нейтральных сред. Процедуры разделения определяемых компонентов выступают дополнительным источником погрешностей анализа. Поэтому в большинстве случаев [1] индивидуальные определения ионов висмута и свинца с дитизоном рекомендуют проводить при не сильно отличающемся соотношении их концентраций в анализируемом материале. Определение примесей свинца в присутствии 100—500-кратного избытка висмута [2] характеризуется недостаточной сходимостью результатов анализа. Целью данной работы является обоснование возможности одновременного спектрофотометрического определения висмута и свинца с дитизоном и поиск путей повышения сходимости результатов анализа сложных материалов.

Таблица 1

Результаты выбора длин волн (λ_i) и прогнозируемые погрешности ($s_{\text{пр}}$) определения висмута и свинца

№ варианта	m	λ_i , нм	$s_{\text{пр}}, 10^7$ моль/л	
			Висмут	Свинец
1	2	485, 490, 500, 515, 590	1,9	2,9
2	3	585, 515, 610, 620, 630	2,2	3,1
3	2	485, 495, 515, 570, 580	1,8	2,8
4	3	485, 515, 610, 620, 630	2,2	3,1

Судя по спектру поглощения комплексов и реагента в хлороформе (рис. 1), оптимальные длины волн в анализе двухкомпонентных систем выбраны по критерию $\Phi = \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n |k_{ji}|$, [3] (см. табл. 1, вариант 1). В органическом экстракте всегда присутствует избыточный дитизон, количественно удалить который без привнесения дополнительных погрешностей трудно. Поэтому при одновременном определении висмута и свинца систему следует рассматривать как трехкомпонентную. Результаты оптимизации определения ионов с использованием вышеуказанного критерия приведены в табл. 1 (строка 2).

В области длин волн $\lambda > 605$ нм комплексы не поглощают. Если суммарное светопоглощение (A) экстракта комплексов измерять против экстракта из контрольного опыта при одинаковой общей концентрации дитизона в обоих опытах, измерения в области индивидуальной полосы реагента дают информацию о количественном составе анализируемой системы, так как при $\lambda > 605$ нм $A_i = \epsilon_{Ri}(2C_{Pb} + 3C_{Bi})$; ϵ_{Rj} — молярный коэффициент поглощения (МКП) дитизо-

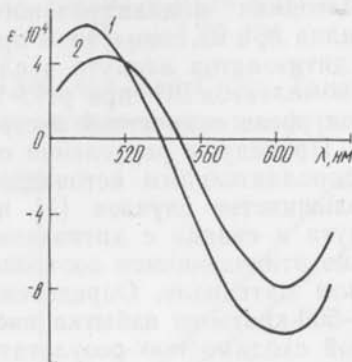
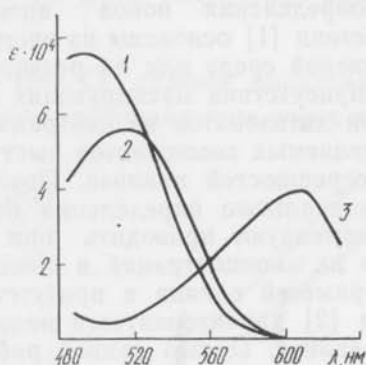


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов Bi^{3+} (1) и Pb^{2+} (2) с дитизоном и дитизона (3) в $CHCl_3$

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов Bi^{3+} (1) и Pb^{2+} (2) с дитизоном, измеренные относительно раствора дитизона с той же суммарной концентрацией дитизона

на, C_{Pb} и C_{Bi} — концентрации комплексов. Спектры комплексов, измеренные относительно раствора дитизона с одинаковой суммарной концентрацией, представлены на рис. 2. Результаты оптимизации одновременного определения ионов по таким спектрам приведены в табл. 1 (строка 3).

Используя формулы (1, 2), можно определить pH_{max} , при котором погрешности от остаточной концентрации дитизона в водной фазе меньше погрешностей измерения светопоглощения:

$$C_R^B = [H_2Dz]_B (1 + K_{a1} 10^{pH}) = [H_2Dz]_0 (1 + K_{a1} 10^{pH}) / K_D \quad (1)$$

$$pH_{max} = \lg \frac{V_B s_A K_D - \epsilon_R^{\max} C_R^0 V_0}{K_{a1} \epsilon_R^{\max} C_R^0 V_0}, \quad (2)$$

где $[H_2Dz]_B$ — равновесная молярная концентрация нейтральной формы реагента в водной фазе, $[H_2Dz]_0 \approx C_R^0$, ϵ_R^{\max} — МКП дитизона в $CHCl_3$ при λ_{max} , C_R^B и $C_R^0 = 2 \cdot 10^{-5}$ — концентрации дитизона в воде и хлороформе, V_0 и V_B — объемы органической и водной фаз, $K_D = 8 \cdot 10^5$ и $K_{a1} = 10^{-4,46}$ — константы распределения и ионизации дитизона. Значение $pH_{max} = 7,95$ получено при $s_A = 0,003$ и $V_B = V_0$. Если pH водных фаз отличаются не более чем на $\Delta pH = \pm 0,05$, то максимальное его значение может быть увеличено

$$pH'_{max} = \lg \frac{s_A V_B K_D}{V_0 \epsilon_R^{\max} K_{a1} C_R^0 (1 - 10^{\Delta pH})}. \quad (3)$$

После подстановки значений получаем $pH'_{\max} = 8,8$. То есть при $pH > 8,8$ система двух комплексов при одновременном определении их концентраций должна рассматриваться трехкомпонентной. Результаты оптимизации определения Bi^{3+} и Pb^{2+} при изменении светопоглощения относительно раствора дитизона приведены в табл. 1 (строка 4).

Значения прогнозируемых [3] среднеквадратичных отклонений определяемых концентраций (табл. 1) свидетельствуют о целесообразности измерений светопоглощений относительно раствора дитизона (строка 3) в условиях возможного представления системы как двухкомпонентной.

При определении висмута и свинца в сплавах большую группу мешающих металлов можно выделить и определить экстракцией комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [3] в хлороформ или CCl_4 . В данной работе Bi^{3+} и Pb^{2+} отделяли от сопутствующих олова (II) и сурьмы (III) экстракцией с диэтилдитиофосфорной кислотой (ДЭДФК) в присутствии окислителя. Реэкстрагировать свинец и висмут из хлороформного экстракта с ДЭДФК в щелочной раствор не удастся.

Была изучена реакция обмена лигандами в хлороформе комплексов Bi^{3+} и Pb^{2+} с ДЭДФК и дитизоном. При введении хлороформного раствора дитизона в экстракт комплексов с ДЭДФК реакция обмена не проходит. Если промыть полученный экстракт буферным раствором с $pH = 8,5$, то ион ДЭДФК реэкстрагируется в водную фазу, а в органическом растворителе образуются комплексы ионов металлов с дитизоном. Это позволяет измерять A относительно раствора дитизона.

Результаты одновременного спектрофотометрического определения висмута и свинца с дитизоном в искусственных смесях после предварительной экстракции комплексов с ДЭДФК в соответствии с планом эксперимента, представленным в табл. 1 (строка 3), позволяют заключить, что найденные концентрации ионов висмута и свинца близки к введенным, а отклонения не превышают прогнозируемых погрешностей (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализа искусственных смесей

№ смеси	Введено C , 10^6 моль/л		Найдено C , 10^6 моль/л	
	Висмут	Свинец	Висмут	Свинец
1	2,4	2,9	2,5	2,8
2	1,9	1,1	1,8	1,2
3	0,95	2,3	0,86	2,4
4	3,8	2,3	3,8	2,3

m — число компонентов, $n = 5$ — число длин волн, $s_{np} = 1,4 s_A \sqrt{\omega_{jj}}$, $s_A = 0,003$, ω_{jj} — диагональные элементы матрицы, обратной информационной.

Список литературы: 1. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М., 1961. 354 с.
 2. *Hellmuth F., Grete L.* Zur Bestimmung kleiner Bleimengen mit Dithizon//Z. Analyt. Chem. 140. 119. S. 161—188.
 3. *Перьков И. Г., Дрозд А. В., Арцебашев Г. В.* Выбор оптимальных спектральных позиций в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе и прогнозирование его метрологических характеристик//Журн. аналит. химии. 1987. 42, № 1. С. 16—24.

Поступила в редколлегию 17.12.86

УДК 543.422.5

А. В. ДРОЗД, канд. хим. наук, Г. В. АРЦЕБАШЕВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИНЫ ОБУСЛОВЛЕННОСТИ ПРИ ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДЛИН ВОЛН В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Одновременное определение концентраций нескольких светопоглощающих компонентов с перекрывающимися спектрами приводит к решению систем линейных уравнений закона Бугера (1) относительно неизвестных концентраций $E = CA$ (1). Передача погрешностей при решении этой системы согласно [1] описывается неравенством $\|\Delta C\|/\|C\| \leq \text{COND}(E) \|\Delta A\|/\|A\|$ (2), где оператор $\|\cdot\|$ обозначает вычисление нормы вектора или матрицы, а $\text{COND}(E) = \|E\|E^+\|$ — обусловленность матрицы плана (матрицы молярных коэффициентов поглощения — E), E^+ — матрица, псевдообратная к матрице E . Хотя входящая в неравенство (2) величина обусловленности лишь ограничивает относительные погрешности и не является самым эффективным критерием оптимальности [2], она широко используется с различными нормами матриц [3, 4] и имеет строгое математическое обоснование [1].

Однако сложно вычисляемое при использовании любой матричной нормы [5] значение обусловленности не обязательно для оптимизации. Для этих целей подойдет оценка с точностью до по-

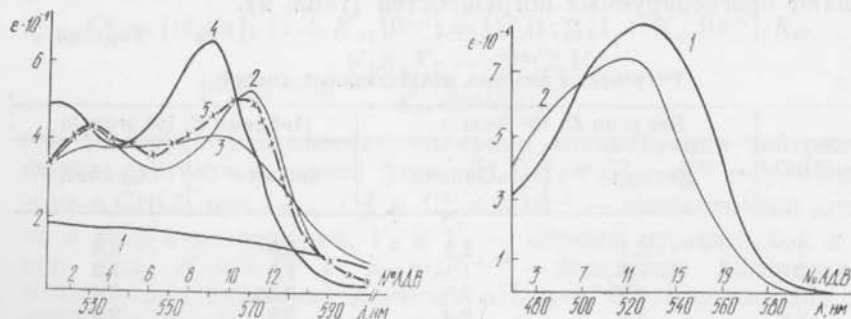


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов комплексов Fe (1), Ni (2) и Cu (3) с ПАН в CHCl_3 и комплексов Zn (4) и Mn (5) с ПАН в CCl_4

Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов комплексов Zn (1) и Cd (2) с дитизоном в CHCl_3

Таблица 1

Изменение величины обусловленности и ее оценки при оптимизации различных аналитических систем и последовательность отбрасывания длин при работе алгоритма скорейшего спуска

n	Zn, Mn с ПАХ				Fe, Ni с ПАХ				Fe, Ni, Cu с ПАХ				Дитизонаты Zn и Cd 31 позиция, окончание оптимизации			
	COND(E)	№	COND	№	COND(E)	№	COND	№	COND(E)	№	COND	№	COND(E)	№	COND	№
18	—		—		6,78	3	65,6	3	14,36	10	256	10	3,78	17	16,94	4
17	7,61	10	62,8	10	6,47	4	59,4	4	13,65	4	229	12	3,78	2	15,98	22
16	7,16	2	54,7	2	6,18	2	54,1	2	13,03	3	88,2	9	3,78	22	14,94	24
15	6,83	6	49,2	6	5,88	9	48,9	9	12,44	2	77,4	4	3,78	24	14,86	25
14	6,56	3	45,0	7	5,57	10	43,7	10	11,85	9	68,8	2	3,78	25	14,83	26
13	6,28	7	40,7	3	5,28	8	39,1	8	11,21	5	61,0	8	3,78	26	14,82	23
12	6,00	5	36,7	9	4,97	5	34,5	5	10,61	1	54,2	3	3,78	27	14,83	27
11	5,69	4	31,6	5	4,67	12	30,2	12	9,98	13	47,6	5	3,78	31	14,84	31
10	5,39	9	26,7	4	4,34	7	25,9	7	9,56	6	39,7	1	3,78	23	14,85	30
9	4,93	1	22,2	1	3,98	6	21,5	6	9,15	12	32,3	13	3,78	29	14,87	29
8	4,79	11	19,1	11	3,62	11	17,4	11	8,81	8	27,4	7	3,78	30	14,89	28
7	4,26	17	16,3	17	3,19	1	12,6	1	8,22	14	21,7	14	3,79	28	14,91	21
6	4,27	16	16,4	16	2,41	14	2,4	15	7,98	17	83,1	17	3,79	21	15,04	2
5	4,29	15	16,7	15	2,14	15	1,9	16	8,00	15	84,2	16	3,81	1	15,05	18
4	4,33	14	17,3	14	2,01	16	1,4	14	8,08	16	86,7	15	3,90	18	13,90	1
3	4,43	13	18,6	13	1,99	17	1,1	17	8,30		92,1		3,78	20	13,81	20
2	4,83		24,3		2,02		1,1		—		—		4,14		14,86	
n=m	8,12		8,12		13,18		13,18		7,11,18		6,11,18		3,19		3,19	

Результаты определения Fe, Ni и Cu, Zn и Mn в сточной воде гальванощеда при использовании наборов аналитических длин волн (АДВ), оптимальных по разным критериям

Реагент	Критерий	λ , нм	Число параллельных определений	Определяемый компонент	Концентрации $C \cdot 10^{+7}$ моль/л	Стандартные отклонения определения концентраций, 10^7	Прогнозируемая погрешность определения, $\times 10^7$ $s_A = 0,005$
Дитизон	<i>D</i>	485, 550, 555	8	Zn	8	4,0	1,3
		495, 545		Cd	1	1	1,6
Дитизон	COND(<i>E</i>) и COND	480, 560, 565	8	Zn	6	3	1,6
		555, 470		Cd	3	2	1,9
ПАН	<i>D</i>	550, 575, 765,	12	Fe	16	2	4
		545, 555, 570		Ni	11	2	3
				Cu	14	3	3
ПАН	COND(<i>E</i>) и COND	550, 575, 765,	12	Fe	14	3	4
		600, 595, 590		Ni	10	2	4
				Cu	14	3	4

стояного множителя в ряду однотипных матриц либо с погрешностью, меньшей изменения критерия в процессе оптимизации. Алгоритм оценки обусловленности квадратной матрицы, не требующий ее обращения или диагонализации, приведен, например, в [1]. Этот алгоритм обеспечивает оценку обусловленности, обозначенную как COND, лежащую для матричной нормы $\|E\|_1$ в пределах: $COND(E)/m \leq COND \leq COND(E)$ (3), где m — число светопоглощающих компонентов.

Для опробования эффективности оценки обусловленности был использован ряд двух- и трехкомпонентных систем: комплексы Fe, Ni и Cu с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), экстрагируемые в $CHCl_3$ по ходу систематического анализа алюминиевых и магниевых сплавов, а также сточных вод, комплексы Zn и Mn с ПАН, экстрагируемые в CCl_4 , при анализе тех же сплавов (рис. 1), а также комплексы Zn и Cd с дитизоном (рис. 2), экстрагируемые в $CHCl_3$, при анализе сточных вод. Нами рассмотрена также система комплексов Fe и Ni с ПАН в $CHCl_3$, имеющая слабо перекрывающиеся спектры. Данную аналитическую систему можно получить разрушением комплекса $Cu(ПАН)_2$ с использованием обработки Na_2S при $pH \approx 9$. Как видно из рисунков, большинство спектров поглощения сильно перекрывается, что обеспечивает возможность применения полученных результатов для широкого круга аналогичных систем. Обусловленность вычисляли с использованием спектральной нормы матрицы [5], которая ограничивает снизу величины других матричных норм.

Минимум обусловленности и ее оценки находили с использованием алгоритма скорейшего спуска [2]. В табл. 1 отражены величины $COND(E)$ и COND при оптимизации рассматриваемых систем, а также последовательность отбрасывания длин волн.

В табл. 2 приведены результаты анализа сточной воды гальваноцеха, которые рассчитаны с помощью систем уравнений, оптимальных по $COND(E)$, COND, и критерию [6] $D = \|E\|$ (используется евклидова норма расчетной матрицы). Планы, оптимальные по D -критерию, обеспечивают минимальную среднюю дисперсию оценок концентраций на множестве планов. В табл. 2 даны также прогнозируемые стандартные отклонения оценок концентраций [2]. Эффективность оценки (4) падает с ростом числа компонентов.

Легко вычисляемая оценка обусловленности успешно заменяет величину обусловленности, вычисленную по спектральной норме.

Список литературы: 1. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М., 1960. 280 с. 2. Пеньков Н. Г., Дрозд А. В., Арцебашев Г. В. Выбор оптимальных спектральных позиций в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе и прогнозирование его метрологических характеристик // Журн. аналит. химии. 1987. 42, № 1. С. 16—24. 3. Auswahl optimaler wellenlängen bei der spektroskopischen mehrkomponenten. 1. Bestimmtes gleichungssystem — Fres./S. Ebel, E. Glaser, S. Abdulla e. a. // J. Anal. Chem. 1982. 313, N 1. S. 24—27. 4. Берштейн И. Я. Оптимизация количественного спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей методом Фирордта. Черкассы, 1985. 16 с. Деп. в НИИТЭХИМ. № 786. 5. Воеводин В. В., Куз-

Поступила в редколлегию 17.12.86

УДК 543.426; 543.422.5

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, Ю. В. ПОДПРЪЖНИКОВ,
В. Г. КЛИМОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОДНОВРЕМЕННОГО ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ С ЛЮМОГАЛЛИОНОМ

Люмогаллион (2,2',4'-триокси-5-хлор-1,1'-азобензол-3-сульфокислота) — один из наиболее чувствительных реагентов для флуориметрического определения элементов подгруппы алюминия. Его успешно применяют для определения галлия в сульфиде кадмия [1], трихлорсилане [2], тетрахлориде германия и других объектах. Предел флуориметрического обнаружения Al и Ga у люмогаллиона (ЛГ) выше, чем у известных соединений класса оксиазокрасителей [3]. Большим преимуществом его является возможность экстракции комплексов в изоамиловый спирт. Комплексы ЛГ с металлами имеют высокие молярные коэффициенты поглощения (МКП), что создает благоприятные условия для проведения спектрофотометрического анализа наряду с флуориметрическим.

И в фотометрическом, и в флуориметрическом вариантах определения галлия [4] предусматривается выдерживание комплекса в течение 1 ч после приготовления для достижения полноты комплексообразования. Алюминий (III) образует комплексы с ЛГ значительно медленнее, чем галлий. В [5] предложено прогреть раствор алюминия с ЛГ в течение 90 мин при 80 °С. Нами установлено, что при спектрофотометрическом определении алюминия (концентрация 10^{-5} моль/л) с введенным в систему четырехкратным избытком реагента для полноты комплексообразования достаточно прогревания на кипящей водяной бане в течение 5 мин.

Ввиду того, что алюминий и галлий близки по своим свойствам и сопутствуют друг другу во многих материалах, актуальна задача одновременного определения этих металлов в различных объектах, особенно при малых их концентрациях. Цель настоящей работы — создание такой методики с использованием измерений светопоглощения комплексов и их флуоресценции.

Экспериментальная часть. Исходные растворы алюминия и галлия с известными концентрациями готовили растворением в соляной кислоте навесок чистых металлов (суммарная массовая доля примесей $\leq 0,1\%$). Раствор ЛГ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили из навески реагента ч. д. а., а буферный раствор гидрофталата калия с $pH=4,0$ из фиксанала. pH среды контролировали потенциометрически с использованием иономера ЭВ-74 после при-

готовления растворов комплексов. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-26.

Выполнение анализа. В стаканы вместимостью 100 мл помещают по 20 мл буферного раствора и по 5 мл раствора ЛГ. Вводят аликвоту анализируемого раствора и прогревают на слабо

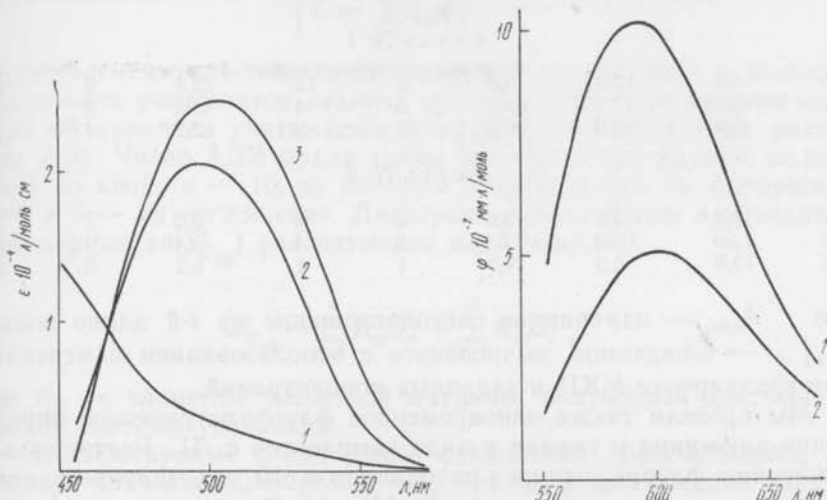


Рис. 1. Спектры поглощения люмогаллиона (1) и его комплексов с алюминием (2) и галлием (3)

Рис. 2. Спектры флуоресценции комплексов алюминия (1) и галлия (2) с люмогаллионом

кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения переводят в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводят до метки дважды перегнанной водой. Контрольный раствор проводят через все стадии анализа. Параллельно для уточнения градуировки проводят опыты с индивидуальными растворами ионов металлов с концентрациями, близкими к суммарной концентрации определяемых ионов в анализируемом растворе.

Спектры поглощения комплексов алюминия и галлия сильно перекрываются (рис. 1). МКП комплексов алюминия и галлия при $\lambda = 500$ нм соответственно $2,07 \cdot 10^4$ и $2,48 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Результаты анализа искусственных смесей с различным соотношением концентраций определяемых ионов представлены в таблице (анализы, 1,4). Стандартные отклонения концентраций (прогнозируемые $S_{C_j}^{np}$) рассчитывали, как в [6], умножая сумму квадратов элементов расчетной матрицы, полученной по МНК, на средневзвешенное стандартное отклонение светопоглощения, $S_A = 0,003$. Для расчета стандартных отклонений $(S_{C_j}^a)$ от заданных концентраций принимали

$$S_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n (A_{изм_i} - A_{ож_i})^2 / (n-1)}, \quad (1)$$

Результаты анализа искусственных смесей алюминия и галлия

№ анализа	Введено		Найдено					
	$C_{Al} \cdot 10^6$ моль/л	$C_{Ga} \cdot 10^6$ моль/л	$C_{Al} \cdot 10^6$ моль/л	$S_{C_{Al}}^{np}$ %	$S_{C_{Al}}^3$ %	$C_{Ga} \cdot 10^6$ моль/л	$S_{C_{Ga}}^{np}$ %	$S_{C_{Ga}}^3$ %
смесь № 1								
1	6,0	12,0	5,8	8	12	12,4	3	4
2	0,60	1,20	0,60	3	4	1,22	3	4
3	6,0	12,0	6,0	2	3	12,2	1	1
смесь № 2								
4	15,0	5,0	15,0	3	3	5,2	7	7
5	1,50	0,50	1,51	2	1	0,48	12	5
6	15,0	5,0	14,9	1	1	5,2	3	2

где $A_{изм_i}$ — измеряемое светопоглощение на i -й длине волны; $A_{ож_i}$ — ожидаемое, вычисленное с использованием измеренных при градуировке МКП и заданных концентраций.

Мы провели также одновременное флуориметрическое определение алюминия и галлия в виде комплексов с ЛГ. Растворы для измерения флуоресценции разбавляли в 10 раз. Флуоресценцию измеряли на спектрофлуориметре Hitachi. В качестве возбуждающего использовали излучение с $\lambda = 500$ нм. Спектры флуоресценции комплексов приведены на рис. 2.

В суммарную погрешность измерения флуоресценции основной вклад вносит нестабильность источника возбуждения, поэтому в диапазоне измеряемых значений сохранится практически постоянной относительная величина погрешности (S_{r_i}), $S_{I_i} = S_{r_i} \times I_i$ (2), где S_{r_i} — стандартное отклонение измерения флуоресценции; I_i — интенсивность свечения на i -й длине волны; S_{r_i} — относительная погрешность измерения свойства. В таком случае среднеквадратичная погрешность (S_{C_j}) определения концентраций в многокомпонентной флуориметрии выразится уравнением

$$S_{C_j} = S_{r_i} \sqrt{\sum_{i=1}^n K_{ji}^2 I_i^2}, \quad (3)$$

где K_{ji} — элементы расчетной матрицы; n — число аналитических длин волн (АДВ) в спектре флуоресценции. При расчетах прогнозируемых стандартных отклонений $S_{C_j}^{np}$ (таблица, анализы 2, 5) S_{r_i} принимали равным 1 %. Для расчета стандартных отклонений от заданных концентраций пользовались значением S_{I_i} , вычисленной по формуле (1), где вместо $A_{изм}$ и $A_{ож}$ — соответственно $I_{изм}$ и $I_{ож}$.

Поскольку флуоресценция комплекса Al с ЛГ интенсивнее, чем Ga, а поглощает он слабее, то объединение уравнений свето-

поглощения для двух компонентов с уравнениями флуоресценции в одну систему:

$$\begin{cases} A_i = \sum_{j=1}^2 \varepsilon_{ij} C_j \\ I_i = \sum_{j=1}^2 \varepsilon_{ij} C_j \end{cases}; \quad (4)$$

должно уменьшить линейную зависимость уравнений и повысить сходимость результатов анализа при одинаковом числе длин волн. При объединении учитывается коэффициент разбавления растворов (10). Число АДВ брали таким же, как и при расчете по каждому из свойств — 10, из которых 5 приходилось на флуоресценцию и 5 — на поглощение. Дисперсии концентрации в объединенном варианте ($S_{C_{06}}^2$) рассчитывали как сумму:

$$S_{C_{06}}^2 = \sum_{i=1}^5 K_{ij}^2 S_A^2 + \sum_{i=6}^{10} K_{ij}^2 S_I^2, \quad (5)$$

где K_{ji} — элементы расчетной матрицы, полученной для объединенной системы уравнений.

Прогнозируемые стандартные отклонения рассчитывали, используя значения $S_A = 0,003$ и $S_I = 1\%$, а для средних квадратических отклонений от заданных концентраций вычисляли S_A по формуле (1), S_I — по той же формуле, подставляя в нее вместо светопоглощений интенсивности флуоресценции. Как видно из таблицы, одновременное определение концентраций алюминия и галлия в их смеси возможно. Прогнозируемые стандартные отклонения близки к отклонениям от заданных; объединение информации от двух методов (анализы 3,6) действительно приводит к понижению стандартных отклонений определяемых концентраций при одинаковом числе АДВ.

Список литературы: 1. Лебедь Н. Б., Панталер Р. П. Флуоресцентное определение галлия в солях кадмия особой чистоты // Журн. аналит. химии. 1965. 20, № 1. С. 59. 2. Божевольнов Е. А., Лукин А. М. Определение $1 \cdot 10^{-9}$ % галлия люмогаллионом в воде, $1 \cdot 10^{-7}$ % — $1 \cdot 10^{-6}$ % в трихлорсилане и тетрахлориде германия и $2 \cdot 10^{-7}$ % в двуокиси кремния // Методы анализа химических реактивов и препаратов. М., 1965. С. 116. 3. Лукин А. М., Божевольнов Е. А. О новом реактиве для люминесцентного определения галлия // Журн. аналит. химии. 1960. 15, № 1. С. 43. 4. Салихов В. Д., Ямпольский М. З. Спектрофотометрическое изучение люмогаллиола и его комплекса с галлием // Журн. аналит. химии. 1965. 20, № 12. С. 1299. 5. Hydes P. J., Liss R. S. Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters // Analyst. 1976. 101, N 1209. P. 922. 6. Васильев А. Ф. Вычисление дисперсий концентраций для аддитивных многокомпонентных систем // Зав. лаб. 1965. 31, № 11. С. 1331.

Поступила в редколлегию 23.12.86

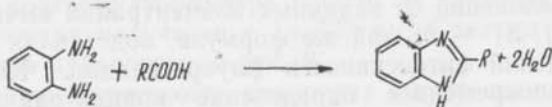
В. Д. ОРЛОВ, канд. хим. наук,
Н. Н. КОЛОС, канд. хим. наук

РЕАКЦИИ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ — УДОБНЫЙ ПУТЬ К АЗОТСОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ

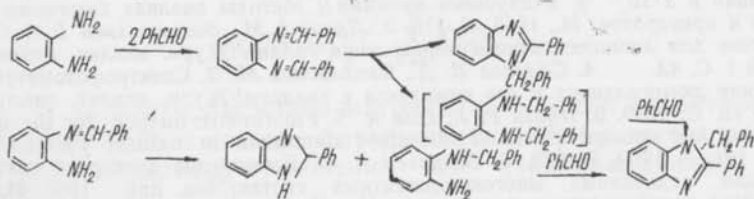
о-Фенилендиамин (о-ФДА) является исходным соединением в синтезах многих интересных с теоретической и практической точек зрения гетероциклов. В большинстве этих синтезов в роли второй компоненты выступают карбонильные соединения. Обзор этих реакций стал целью настоящего сообщения.

На основе о-ФДА возможно формирование пяти-, шести- и семичленных гетероциклов, аннелированных бензольным ядром, в соответствии с этим составлены разделы обзора. В основу настоящего сообщения положен обзор литературы, представленный в работе [1].

1. Синтез пятичленных гетероциклов. Конденсация о-ФДА с карбоновыми кислотами (предельными, непредельными, многоосновными и др.) является наиболее удобным в препаративном отношении методом получения бензимидазолов [2—4]:



Пятичленный цикл легко образуется и при взаимодействии алифатических и ароматических альдегидов с о-ФДА [3]. Первичным актом этого взаимодействия является образование азометинов, которые, однако, не всегда удается выделить (особенно затруднительно выделение в случае алифатических и непредельных альдегидов). Наблюдающиеся в дальнейшем процессы диспропорционирования приводят к производным бензимидазолов и бензимидазолинов:

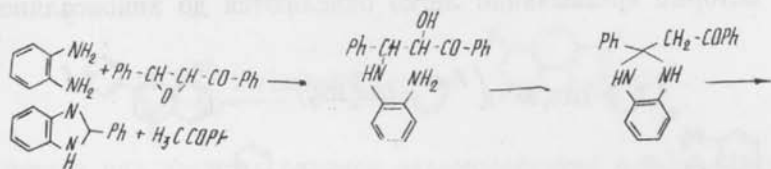


Существует и другой подход к синтезу бензимидазолов, разработанный еще Вейденхагеном [3]. Суть этого метода заключается в использовании мягких окислителей (ацетата меди, ацетата свинца, нитробензола и т. п.), которые способствуют окислению промежуточных бензимидазолинов в бензимидазолы. При этом выход целевого продукта резко возрастает.

Если механизм процессов, протекающих по методу Вейденхагена, не вызывает возражений, то в вопросах образования бензимидазолов в отсутствие окислителей остается много неясных моментов. В предложенной выше схеме диспропорционированию, вероятно, благоприятствует трехкратный избыток бензальдегида. Вместе с тем хорошие выходы бензимидазолов наблюдаются и при эквимолекулярных соотношениях реагентов. Предполагается участие кислорода воздуха либо окислительно-восстановительного комплекса имидазол-имидазолин, однако окончательного решения вопроса об акцепторе гидрид-иона в этих реакциях не получено [2-4].

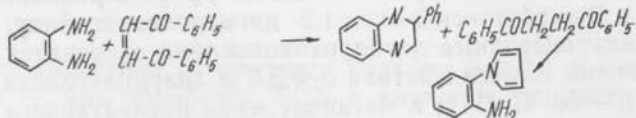
В реакциях образования бензимидазолов в отсутствие окислителей основными примесными продуктами являются N-аралкил-2-арилбензимидазолы и N, N-диаралкил-2-арилбензимидазолины. Но процесс может остановиться и на стадии образования устойчивого бензимидазолина, как в случае реакции о-ФДА с циклогексаноном.

Производные бензимидазола получены и при взаимодействии о-ФДА с эпоксидами халконов [5]. Предлагаемый авторами механизм процесса отражен на схеме

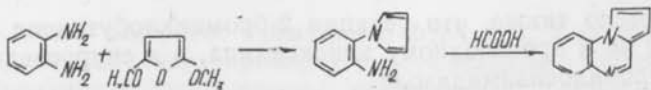


Бензимидазолы легко образуются и при перегруппировках 1,5-бензодиазепинов и их 2,3-дигидропроизводных, что будет обсуждено в разделе 3.

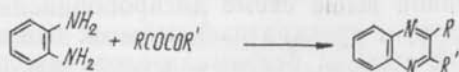
На основе о-ФДА можно также сформировать пиррольный цикл. Это достигается, например, взаимодействием о-ФДА с дибензоилэтиленом в ледяной НОАс [6], приводящим к 2-фенилхиноксалину и 1,2-дибензоилэтану; последний, реагируя с избытком о-ФДА, образует 1-(2-аминофенил)-2,5-дифенилпиррол:



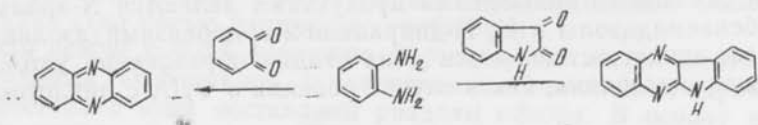
Производное пиррола является основным продуктом реакции о-ФДА с 2,5-диметокситетрагидрофураном [7]; последующее взаимодействие с муравьиной кислотой приводит к пирроло (2,2-а)хиноксалину:



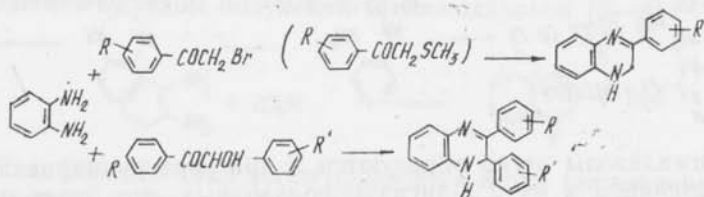
2. Синтез шестичленных гетероциклов. В этой группе реакций наиболее изученным является взаимодействие *o*-ФДА с α -дикетонами, приводящее к производным хиноксалина [8]:



Следует лишь заметить, что аналогичная реакция в случае циклических α -дикетонов приводит к разнообразным многоядерным соединениям, содержащим пиазабиновый цикл. Например, реакция с *o*-бензохиноном приводит к феназину, а с изатиним — к 6Н-индоло-(2,3-в)хиноксалину:

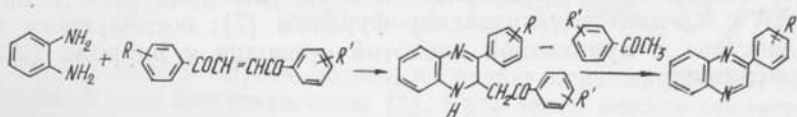


Реакции *o*-ФДА с ω -бромацетофенонами, ω -метилсульфанилацетофеноном либо бензоинами приводят к 1,2-дигидрохиноксалинам, которые чрезвычайно легко окисляются до хиноксалинов:



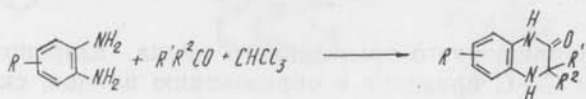
Изучена [9] кинетика первого из названных процессов, а в сообщении [10] на примере замещенных *o*-ФДА отмечено, что в образовании азометиновой связи дигидрохиноксалинов принимает участие более основная аминогруппа. Синтез дигидрохиноксалина наблюдается и в реакции *o*-ФДА с 2-фенокси-2-бром-3-фенилоксираном, а использование броммалонового эфира в реакции с *o*-ФДА приводит к 2-карбэтоксигидрокси-1,2-дигидрохиноксалину.

Фенацилпроизводные дигидрохиноксалина становятся основными продуктами взаимодействия *o*-ФДА с диарилэтиленами в бензоле при 40—50 °С [11]; в метаноле из-за последующего отщепления ацетофенона образуются в основном 2-арилхиноксалины:

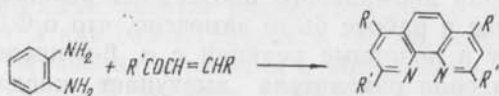


Интересно также, что реакция 2-бромциклобутанона с *o*-ФДА приводит не к производному хиноксалина, а к спиросоединению—2-циклопропилбензимидазолу.

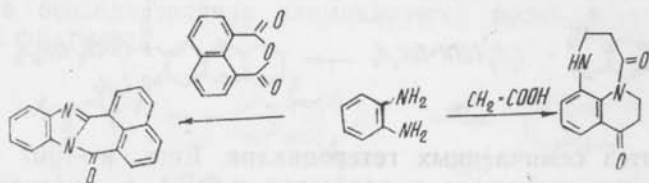
В отличие от дигидрохиноксалинов их 2-кетопроизводные характеризуются высокой стабильностью. Обычный путь их получения — взаимодействие о-ФДА с арилглиоксальными кислотами или их эфирами [8]. А в работе [12] описан оригинальный метод, основанный на реакции о-ФДА с кетонами и хлороформом в присутствии четвертичных аммониевых солей и щелочи (т. е. с участием дихлоркарбена):



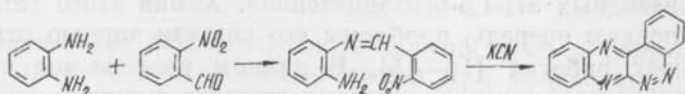
Большой интерес представляет взаимодействие, α , β -непредельных кетонов (например, бензильденацетона или халкона) с о-ФДА, катализируемое соляной кислотой при температурах 80—100 °С. В этих условиях осуществляется реакция Скраупа, приводящая к производным 1,10-фенантролина — эффективным комплексообразователям:



Имеется ряд частных случаев взаимодействия о-ФДА. Например, его взаимодействие с нафталевым ангидридом либо с акриловой кислотой:

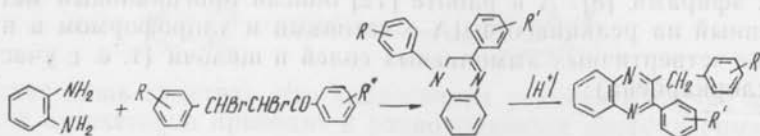


А на основе азометина — продукта реакции о-ФДА и о-нитробензальдегида — при обработке KCN в кипящем метаноле получен хиноксалино-(2,3-с) циннолин [13]:



Особое место занимают реакции о-ФДА с α , β -дигбромидами халконов, поскольку они приводят к образованию производных 1,1а-дигидроазиринохиноксалинов, обладающих фотохромными

свойствами. Эти соединения в кислых средах быстро изомеризуются в 2-арил-3-(R-бензил)-хиноксалины:

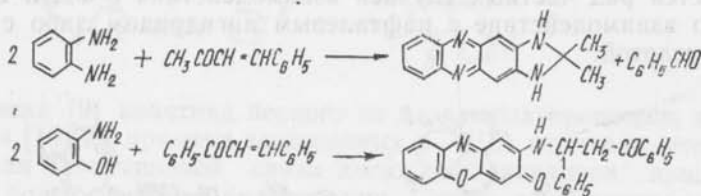


Раскрытие напряженного трехчленного цикла азиринохиноксалинов по связи С—С приводит к образованию илидов, склонных ко взаимодействию с различными диполярофилами.

Заключая этот раздел, отметим еще один процесс, в котором о-ФДА и β-дикетон образуют производное 2,3-диаминофеназина:



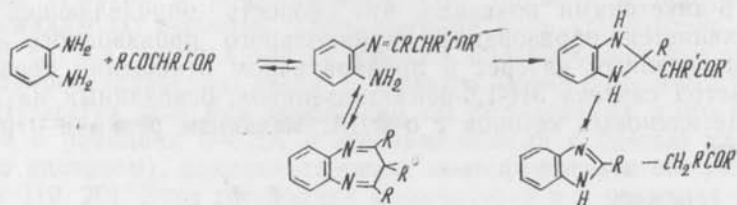
Причины столь аномального протекания реакции не обсуждаются. Но позднее в работе было замечено, что о-ФДА и о-аминофенол вступают в подобные реакции с α, β-непредельными кетонами, причем в роли окислителя выступает кислород воздуха, а кетон катализирует окислительный процесс:



3. Синтез семичленных гетероциклов. Еще в 1907 г. Тиле и Штайминг, изучая взаимодействие о-ФДА с ацетилацетоном в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты, выделили бесцветное кристаллическое вещество, которому приписали строение 2,4-диметил-3Н-1,5-бензодиазепина. Позже этот метод был положен в основу синтеза многочисленных производных 3Н-1,5-бензодиазепина. Химия этого гетероцикла и, в первую очередь, проблемы его синтеза хорошо отражены в обзорных работах [14—15]. В данном разделе мы выделим лишь наиболее важные, по нашему мнению, моменты из ранних работ и обсудим публикации последних лет.

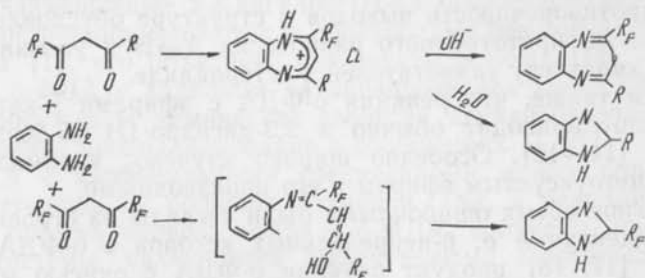
Образование диазепинового цикла является обратимым процессом и включает в себя стадию образования моноанила, который в дальнейшем может вступать в реакцию конденсации по

второй карбонильной группе либо циклизоваться в производное бензимидазола, вероятно, через бензимидазолиновый интермедиат:



Именно конкуренция этих двух процессов приводит к тому, что очистка бензодиазепинов является трудоемким процессом.

Существенную роль в конкуренции процессов играют стерические эффекты заместителей в дикетоне. Так, введение объемных заместителей R' благоприятствует образованию бензимидазолов. Также отмечалось, что электроноакцепторные заместители в диамине способствуют циклизации в 3Н-1,5-бензодиазепины. Изучение взаимодействия о-ФДА с β -дикетонами, содержащими фторалкильные группы при одной либо при обеих кетогруппах, показало, что несимметричные β -дикетоны легко образуют бензодиазепины, тогда как симметричные в тех же условиях в реакцию не вступают. Кипячение последних в абсолютном спирте с добавкой ледяной уксусной кислоты приводит к 2-фторалкилбензимидазолу. Такую направленность реакции связывают с повышенной реакционной способностью группировки $\text{N}=\text{C}-\text{R}_F$, обусловленной электроноакцепторным эффектом R_F в азометиновом интермедиате, по сравнению с эффектом группы $\text{N}=\text{C}-\text{R}$. Высказанные предположения согласуются с тем фактом, что при гидролизе хлоргидридов бензодиазепинов элиминируется более электроотрицательный фрагмент:

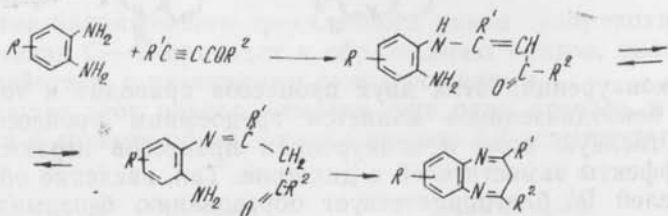


Образованию бензодиазепинов способствует кислотный катализ; например, максимальный выход при конденсации о-ФДА с ацетилацетоном в водных растворах достигается при $\text{pH} \sim 5$. Реакции о-ФДА с β -дикетонами благоприятствует применение апротонных растворителей (толуол, ксилол); в этом случае растворы реагентов с добавками катализаторов (HCl , толуолсульфокислота, CH_3COOH) подвергались длительному кипячению с азеотроп-

ной отгонкой воды. Участие HCl приводит к образованию солей бензодиазепина.

Изучение кинетики и механизма реакции о-ФДА с замещенными β-дикетонами показало, что скоростью определяющей стадией является образование карбинольного производного.

Определенный интерес в препаративном отношении представляет метод синтеза 3Н-1,5-бензодиазепинов, основанный на реакции ацилированных кетонов с о-ФДА; механизм реакции отражен на схеме



Правомерность этого механизма подтверждается тем, что в реакции производного о-ФДА с R=4—NO₂ удалось выделить интермедиат реакции.

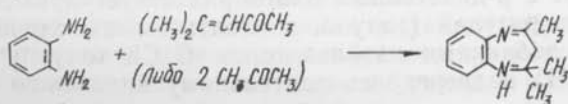
Дискуссионным оказался вопрос о строении 3Н-1,5-бензодиазепинов. Альтернативными являются две структуры:



Большинство исследователей отдают предпочтение дианилу А; в частности, к этому выводу приходят на основе анализа спектров ПМР. Вместе с тем при измерении ИК спектров большого числа производных 2,4-диарил-1,5-бензодиазепинов (в таблетках КВг) отмечалось наличие полосы ν_{N-H} (3300 см⁻¹), что позволило сделать вывод о равновесии структур А и Б. По нашему мнению, эта противоречивость выводов о структуре обусловлена чувствительностью прототропного равновесия А⇌Б к условиям измерения и характеру заместителей в гетероцикле.

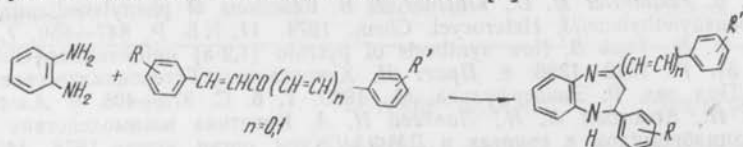
Отметим также, что реакция о-ФДА с эфирами β-кетокاربонных кислот приводит обычно к 2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепинонам-2 [14—16]. Особенно широко изучено взаимодействие о-ФДА с ацетоуксусным эфиром и его производными.

Длительное время erroneously были взгляды на строение продуктов конденсации α, β-непредельных кетонов с о-ФДА. Лишь в работах [17, 18] продукт реакции о-ФДА с окисью мезитила описан как 2, 2, 4-триметил-2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепин. В дальнейшем это соединение получено также реакцией о-ФДА с ацетоном, а его строение подтверждено методами УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии:



Образование этого семичленного гетероцикла подтверждено и для других алифатических кетонов: 3-метил-3-пентен-1-он и 1-ацетилциклогексанон. Попытки же ввести в реакцию с окисью мезитила N-метил и N-фенил-ФДА [16] привели к производным бензимидазола; вероятно, здесь сыграли роль стерические факторы. В случае N-фенил-о-ФДА удалось получить соответствующий дигидробензодиазепин, введя в реакцию метил-β-бромизобутилкетон. Известен еще ряд сообщений об образовании этого гетероцикла в реакциях о-ФДА и его замещенных с окисью мезитила (либо ацетоном), циклопентанонем, ацетофеноном и его замещенными [19, 20]. Этот гетероцикл формируется и в реакциях о-ФДА с β-аминокетонами.

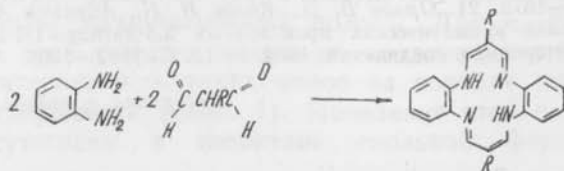
Считалось [18], что производные дигидробензодиазефина в реакциях халконов с о-ФДА не образуются. Эта точка зрения держалась долгое время, несмотря на то что целевой семичленный гетероцикл был описан как продукт реакций азахалконов с о-ФДА и халкона с 3, 3, 4, 4-тетрааминодифенилметаном [1]. Ревизировать взгляды авторов [18] удалось, осуществив реакции халконов с о-ФДА в условиях основного катализа (триэтиламин, диметилбензиламин) [1]; при этом основными продуктами становятся 2,4-диарил-2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепины. Аналогично реагирует о-ФДА с диарилиденацетонами [1]:



Показано, что усиление электронодонорных свойств заместителей R и R' замедляет процессы, снижают выходы продукта; в случае 4- или 4'-(CH₃)₂N-халконов целевой процесс вообще не идет. Чувствительна реакция и к стерическим факторам.

2,4-Дизамещенные 2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепина в кислой среде перегруппировываются в производные бензимидазола и ацетофенона [1], что объясняет результаты работы [18], в которой реакция о-ФДА с халконом катализировалась кислотой. В работе [1] обсуждены химические свойства дигидробензодиазепинов, а их строение проанализировано в сообщениях [1, 21].

о-ФДА с карбонильными соединениями может образовывать также гетероциклы больших размеров. Так, в реакции диальдегидов и броммалонового эфира с о-ФДА получены макроциклические системы, являющиеся эффективными комплексобразователями:



Аналогичный макроцикл также получен в реакции о-ФДА с ацетилацетоном в присутствии координирующего катиона Ni^{2+} .

В то же время сообщения о синтезе диазодина в реакции о-ФДА с дибензоилэтиленом были опровергнуты авторами работы [6], доказавшими образование в этой реакции производных пиррола и бензимидазола (см. § 1, 2).

В заключение следует отметить, что многие из представленных реакций о-ФДА с карбонильными соединениями могут быть успешно реализованы для других 1,2-диаминов ароматического и гетероциклического рядов (отдельные примеры таких реакций в литературе имеются).

Настоящий обзор, по нашему мнению, раскрывает перспективы моделирования и направленного синтеза разнообразных азотсодержащих гетероциклов.

Список литературы: 1. Колос Н. Н. Реакции ароматических α , β -непредельных кетонов с о-NH₂, о-OH и о-SH-анилинами: Дис. ... канд. хим. наук. Х., 1982. 205 с. 2. Шунпер Э., Дей А. Имидазолы и конденсированные имидазолы//Гетероциклические соединения/Под ред. Р. Эльдерфильда. М., 1960. Т. 5. С. 161—234. 3. Пожарский А. Ф., Гарновский А. Д., Симонов А. И. Успехи химии имидазола//Усп. химии. 1966. 35, № 2. С. 261—302. 4. Общая органическая химия. Т. 8. Азотосодержащие гетероциклы/Под ред. Н. К. Кочеткова. М., 1985. 890 с. 5. Dhar D. N. The Chemistry of chalcones and related compounds. N.-Y., 1981. 285 p. 6. Perlmutter H. D., Trattner R. B. Reactions of phenylenediamine with 1,2-dibenzoyl ethylene//J. Heterocycl. Chem. 1974. 11, N 5. P. 847—850. 7. Cheeseman W. H., Tuck B. New synthesis of pyrrolo [1,2-a] quinoxalines//Chem. Ind. 1965. 31. P. 1382—1386. 8. Прайт И. Хиноксалины//Гетероциклические соединения/Под ред. Р. Эльдерфильда. М., 1960. Т. 6. С. 373—405. 9. Александрова А. П., Косогова Л. И., Лаптева Н. А. Кинетика взаимодействия о-ФДА с фенацилбромидом в спиртах и ДМФА//Журн. орган. химии. 1978. 14, № 11. С. 2433—2436. 10. 3-Арил-1,2-дигидрохиноксалины//Н. Н. Колос, Б. Инсуасти, Х. Кирого, В. Д. Орлов//Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 8. С. 1127—1132. 11. Орлов В. Д., Инсуасти Б., Десенко С. М. Реакция диарилэтиленов с о-фенилендиамином и его производными//Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 5. С. 656—661. 12. Lai J. T. 3,3-Dialkyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-2-quinones and cis-and trans-3,3-dialkyldecahydro-2-quinoxalinones//Synthesis. 1982. N 1. P. 71-74. 13. Robins R. K., Bhoosham B., Hillyard J. W. A synthesis of quinoxaline [2,3-c] cinnolines//J. Chem. Res. Synop. 1982. N 6. P. 208. 14. Archer G., Sternbadh L. H. The chemistry of benzodiazepines//Chem. Rev. 1968. N 25. P. 747—784. 15. Lloyd D., Cleghorn H. P. Benzodiazepines//Adv. Heterocycl. Chem. 1974. N 205. P. 27—43. 16. Соломко З. Ф., Кост А. Н. 1,5-Бензодиазепины//Химия гетероцикл. соединений. 1975. № 11. С. 1443—1463. 17. Мушкало Л. К., Чуйчук В. А. Синтез производных α , β -дигидробензо-[b]-1,4-дiazепинов и цианиновых красителей из них//Укр. хим. журн. 1969. 35, № 7. С. 740—746. 18. Ried W., Stahlhofen P. Umsetzung von o-phenylenediamin mit α , β -ungesättigten carbonylverbindungen//Chem. Ber. 1957. 90, N 1. S. 815—824. 19. Орлов В. Д., Десенко С. М., Колос Н. Н. Тризамещенные 2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепины//Химия гетероцикл. соединений. 1984. № 1. С. 126—131. 20. Орлов В. Д., Десенко С. М. Производные 2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепина на основе замещенных 1,2-фенилендиаминов и ацетиленаренов//Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 12. С. 1673—1678. 21. Орлов В. Д., Колос Н. Н., Абрамов А. Ф. Конформационный анализ ароматических производных 2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепинов//Химия гетероцикл. соединений. 1984. № 12. С. 1662—1666.

Поступила в редколлегию 08.01.87

В. Д. ОРЛОВ, д-р хим. наук,
В. Н. ТРОЯН, канд. хим. наук,
З. Н. ТАРАХНО, канд. хим. наук

ТАУТОМЕРИЯ 1,5-ДИАРИЛ-4-КАРБОЭТОКСИ- 1-ЦИКЛОГЕКСЕН-3-ОНОВ

Ранее [1] методом ИК спектроскопии было показано, что кето-енольное равновесие 1-(4-R-фенил)-5-фенил-4-карбоэтоксид-1-циклогексен-3-онов (I—VII) в растворах CCl_4 существенно смещено в сторону кетонной формы. Продолжая исследование этого случая таутомерии, мы изучили электронные спектры поглощения соединений I—VII в растворах этанола и изооктана (табл. 1).

Таблица 1

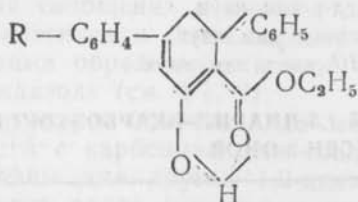
Электронные спектры поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$, нм/ $\Sigma \cdot 10^{-3}$, л·моль⁻¹·см⁻¹)
1-(4-R-фенил)-5-фенил-4-карбоэтоксид-1-циклогексен-3-онов

№ соединения	R	Изооктана ^a		Этанол
I	H	277/18,05	353/1,42	288/19,90
II	CH ₃	286/18,11	347/3,51	299/24,00
III	CH ₃ O	308/17,64	352/2,46	320/24,10
IV	(CH ₃) ₂ N ^b	364	412 пл.	388/23,20
V	Cl	282/23,23	345/3,40	292/19,90
VI	Br	285/22,74	353/6,32	294/24,90
VII	NO ₂ ^b	286	373	299/16,10

а — для этих растворов представлен кажущийся коэффициент молярного поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$; б — спектры измерены в насыщенных растворах.

Установлено, что спектры кетоэфиров зависят от выбора растворителя: при измерениях в этаноле они содержат интенсивную полосу в области 288—388 нм, тогда как в изооктановых растворах спектры усложняются в результате появления дополнительной более длинноволновой полосы. Для α , β -непредельных кетонов в этой области возможно появление полосы n - π^* -типа [2], но интенсивность таких полос на порядок ниже наблюдаемой в эксперименте (табл. 1). Появление этой полосы обусловлено присутствием в изооктане енольной формы соединений I—VII.

Енольная форма стабилизирована внутримолекулярной водородной связью:



Поэтому в инертном растворителе — изооктане, то есть при отсутствии существенных взаимодействий со средой, доля енольной формы в равновесной смеси повышается. Напротив, в этаноле межмолекулярные водородные связи способствуют стабилизации более полярной кетоформы и делают ее преимущественной.

Однако на ИК-спектрограммах, измеренных в твердой фазе и в растворах CCl_4 , убедительных признаков существования енолов не обнаружено. Такое противоречие экспериментальных фак-

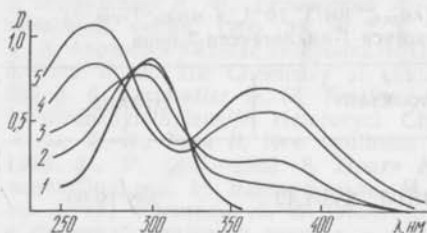


Рис. 1. УФ-спектры 1-(4-толил)-5-фенил-4-карбозокси-1-циклогексен-3-она, измеренные в среде 90 %-го этанола (1) и с добавками 1 мл NaOH следующих концентраций, М: 0,05 (2); 0,1 (3); 0,5 (4) и 0,7 (5)

тов априорным выводам для молекул кетоэфиров, вероятно, связано с тем, что ИК спектральная идентификация полосы поглощения гидроксильной группы енола затруднительна из-за уширения и малой пиковой интенсивности этой полосы [3].

По-видимому, УФ-спектральные характеристики должны быть более чувствительны к проявлению енольной формы, образование которой сопровождается удлинением хромофорной системы кетоэфиров I—VII и обуславливает батохромное смещение ее поглощения по отношению к поглощению кетоформы [4]. В соответствии с этим открывается возможность изучения кето-енольной таутомерии в ряду исследуемых соединений методом УФ-спектроскопии.

Известно [5, 6], что кислоты и щелочи катализируют таутомерию β -кетоэфиров. Представляло интерес провести исследование соединений I—VII в водно-спиртовых растворах гидроксида натрия. В спектрах поглощения таких растворов в зависимости от концентрации щелочи понижается интенсивность полосы π - π^* -перехода, характерной для растворов кетоэфиров в спирте, и при определенной концентрации щелочи появляются, как правило, две новых полосы (рис. 1). Одна из них расположена в более коротковолновой части спектра, а другая — в более длинноволновой области по сравнению с π - π^* -полосой в спектре спиртового

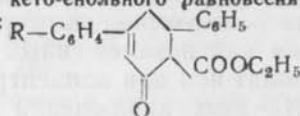
раствора кетоэфира. Синхронность изменения интенсивностей обеих полос в зависимости от концентрации щелочи свидетельствует о принадлежности их к одной и той же частице, по-видимому, енольной форме кетоэфира. Кроме того, при нейтрализации щелочного раствора разбавленным спиртовым раствором соляной кислоты полосы, характерные для щелочного раствора, исчезают и вновь появляется полоса, полностью совпадающая с π - π^* -полосой в спектре спиртового раствора. Наблюдается лишь незначительный ее батохромный сдвиг под влиянием протонодонорного растворителя. Эти результаты свидетельствуют о том, что мы имеем дело с равновесным процессом.

Интересно было проследить влияние заместителя, введенного в пара-положение 1-арильного кольца, на положение длинноволновой полосы поглощения в исследуемых нами средах. Следует отметить, что в нейтральных средах спектры поглощения подчиняются обычным закономерностям, характерным для α , β -ненасыщенных кетонов: введение электронодонорных заместителей в арил-ен-оновую систему вызывает батохромный сдвиг полосы $s_0 \rightarrow s_1$ -перехода, пропорциональный эффекту заместителя. Вместе с тем заместитель R мало влияет на положение длинноволновой полосы енола. Вследствие этого для соединений I—IV наблюдается частичное перекрывание полос поглощения обеих форм, поэтому в спектре диметиламинопроизводного (IV) поглощение енола проявляется лишь в виде плеча на полосе кетоформы.

Введение электроноакцепторных заместителей тоже вызывает батохромное смещение, хотя и незначительное. Это следует отнести за счет контрполяризационных эффектов заместителя в ароматическом ядре и карбонила.

Таблица 2

Результаты УФ-спектрального исследования кето-енольного равновесия кетоэфиров общей формулы:



№ соединения	R	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$		$C_{\text{NaOH}}^{(50\%)}$
		в 90% C_2H_5OH	0,305 M $NaOH$	
I	H	285	365	0,01
II	CH_3	295	365	0,02
III	CH_3O	320	360	0,07
IV	$(CH_3)_2N$	387	—	—
V	Cl	290	370	0,002
VI	Br	290	370	0,002
VII	NO_2	300	420	0,0002

В щелочных средах наблюдается несколько иная общая картина (см. табл. 2). Так, электронодонорные заместители в этом случае (метил- и метоксигруппы, соед. II, III) практически не оказывают влияния на положение длинноволновой полосы спектров щелочных растворов, что, по-видимому, связано с сильным

нивелирующим эффектом в енолят-ионе, где имеет место значительная локализация электронного перехода. Введение же галогенов и особенно нитрогруппы заметно углубляет окраску по сравнению с незамещенным соединением. Такие закономерности могут наблюдаться в том случае, если длинноволновая полоса

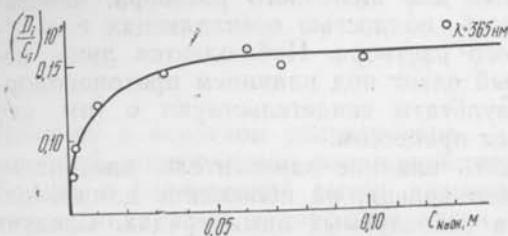


Рис. 2. Зависимость удельной оптической плотности от концентрации щелочи для 1-(4-метилфенил)-5-фенил-4-карбоэтокси-1-циклогексен-3-она

лучи, способной вызвать 50 %-ю

щелочных растворов принадлежит енольной форме кетоэфиров.

Считают [7], что в аналогичных случаях при каталлизе основаниями основной реакционной частицей является енолят-ион, а не енол.

Представляет интерес сравнить способность кенолизации кетоэфиров I—VII, которую оценивали по концентрации щелочи, способной вызвать 50 %-ю енолизацию кетоэфира

табл. 2). Из анализа полученных данных следует, что введение заместителей различной электронной природы в пара-положение арил-еноновой системы оказывает значительное влияние на реакционную способность кетоэфиров. Так, введение метоксигруппы почти в 7 раз уменьшает способность к енолизации кетоэфира III по сравнению с I. Еще легче (~в 20 раз по сравнению с кетоэфиром I) происходит превращение в енол под влиянием галогена (соед. V, VI), и еще на порядок легче енолизуется нитропроизводное (VII). 4-Диметиламинопроизводное (IV) не енолизуется даже в высококонцентрированных щелочах (вплоть до 3 М), в то время как незамещенный кетоэфир легко превращается на 50 % в енолят-ион при концентрации щелочи 10^{-2} М.

Из этих наблюдений совершенно очевидно, что способность кетоэфиров к енолизации находится в прямой зависимости от степени электронного взаимодействия в циннамоильном фрагменте.

Образование енольной формы сопровождается появлением нового sp^2 -центра в цикле, что должно способствовать усилению общей копланарности цикла. Стабилизации енольной формы, напротив, благоприятствует образование внутримолекулярной водородной связи, отмеченной в ИК спектрах [3]. Последний фактор также свидетельствует о цис-структуре енола.

Экспериментальная часть. О способности к енолизации β -кетоэфиров Кневенагеля (соед. I—VII) судили по концентрации щелочи, необходимой для 50 %-й енолизации ($C_{NaOH}^{50\%}$). Эта величина находилась по кривым зависимости логарифма ионизационного отношения $I = \frac{D_1}{D_{\infty} - D_1}$ (где D_1 — оптическая плотность при

$\lambda_{\text{макс}}$ полосы поглощения енольной формы, D_{∞} соответствует полному превращению кетоформы в енольную) от концентрации щелочи, где $C_{\text{NaOH}}^{50\%}$ соответствовала $\lg I=0$. На рис. 2 приведена типичная кривая для одного из исследованных веществ. D_{∞} находили из кривых зависимости удельной оптической плотности $\left(\frac{D_i}{C_i}\right)$ от концентрации гидроксида натрия. Для расчетов брали среднее значение с погрешностью 7—10 %. Все необходимые для исследования вещества синтезировали и очищали по [1].

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4. Испытывали растворы кетоэфиров в 90 %-м этаноле с различным содержанием щелочи и постоянной концентрацией вещества. 90 %-й раствор этанола готовили разбавлением абсолютного этанола [8] дважды перегнанной водой. Использовали раствор щелочи, освобожденный от карбонатов [9].

Для проверки обратимости процесса щелочной раствор нейтрализовали двукратным избытком соляной кислоты. Спектральная кривая полученного раствора практически совпадала с кривой поглощения кетоэфира в спирте.

Список литературы: 1. Реакция Кневенаделя. 4'-Замещенные халконы/В. Д. Орлов, В. Н. Тищенко, Е. Т. Иванова и др.//Журн. орган. химии. 1977. 13, № 10. С. 2142—2145. 2. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л., 1973. 248 с. 3. ИК-Спектрометрическое исследование кето-енольной таутомерии 1,5-диарил-4-карбозтокси-1-циклогексен-3-онов/В. Д. Орлов, Ю. Н. Суров, В. Н. Тищенко и др.//Укр. хим. журн. 1980. 46, вып. 9. С. 953—957. 4. Строение и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений/О. Я. Нейланд, Я. П. Страдынь, Э. А. Силиныш и др. Рига, 1977. 448 с. 5. Meyer K. H., Schoeller V. Ober die fraktionierte Destillation des Acetessigesters (Ueber Keto-Enol-Tautomerie, XII//Ber. 1920. 53. S. 1410—1416. 6. Meyer K. H., Hopff H. Darstellung der Enolformen aus Acetessigesters und Acetyl-aceton//Ber. 1921. 54. S. 579—580. 7. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., 1973. 1055 с. 8. Юрвев Ю. К. Практические работы по органической химии. 1957. Вып. 2. 231 с. 9. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л., 1964. 180 с.

Поступила в редакцию 28.11.86

УДК 625.7.06:691.5

Э. В. ДЕГТЯРЕВА, д-р техн. наук,
Л. Д. МАРАКИНА, Ю. Н. СУРОВ,
Г. Н. СОБОЛЬ, Ж. Ч. ЗИНСУ

ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Неионогенные ПАВ (оксиэтилированные высшие спирты, оксиэтилпропановые алкилфенолы) и высокомолекулярные соединения (лигносульфонаты щелочных и щелочноземельных металлов) являются высокоэффективными пластификаторами для цементов и бетонов, однако они в ряде случаев снижают прочностные свойства [1]. Введение комплексных добавок на основе

ПАВ с ускорителями твердения, в том числе такими интенсивными окислителями, как $K_2Cr_2O_7$, KNO_2 и др., приводит к значительному росту прочности, но при этом снижаются пластифицирующие свойства ПАВ [2]. Используя хромлигносульфонат кальция [3] в качестве пластифицирующей добавки, можно получить одновременно высокие пластифицирующие свойства и высокую прочность бетона и цемента.

В связи с этим нами исследовано влияние обработки бихроматом калия некоторых неионогенных ПАВ и высокомолекулярных соединений, рекомендуемых в качестве пластификаторов для цемента и бетона. В качестве неионогенных ПАВ использовали моно- и диалкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля $[CH_2C]_n \times C_6H_4O (C_2H_4O)_mH$, где $m=6 \div 7$, моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе вторичных жирных спиртов $(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})CHO(C_2H_2O)_pH$, где $n+m=16 \div 18$, а в качестве высокомолекулярного соединения — лигносульфонат кальция. Изменения структуры регистрировали по инфракрасным спектрам, пластические свойства цементных суспензий измеряли вискозиметром Воларовича, а свойства цементных растворов и бетона — стандартными методами.

Исследование показало, что обработка бихроматом калия значительно меняет структуру пластификаторов (рис. 1).

При обработке лигносульфоната кальция бихроматом в интервале $3000-2600 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения с главным пиком около 2900 см^{-1} , что связано с появлением карбоксильных групп. Об их наличии свидетельствует также полоса $2700-2420 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям карбоксильной группы карбоксила. Полоса при 1700 см^{-1} отвечает колебаниям карбонильной группы. Смещение частоты валентных колебаний $-SO_3H$ группы при $1100-1200 \text{ см}^{-1}$ и положение частоты колебаний $C=O$ группы при 1600 см^{-1} свидетельствует о комплексообразовании по этим группам с комплексообразователем Cr^{+3} типа хелатов. Характерно, что при обработке Cr^{+6} переходит в Cr^{+3} .

Обработка бихроматом калия моно- и диалкилфениловых эфиров полиэтиленгликоля и моноалкиловых эфиров полиэтиленгликоля на основе вторичных жирных спиртов делает их спектры очень подобными спектру обработанного бихроматом лигносульфоната кальция, хотя исходные спектры значительно отличались. Так, в области частот $3450-2870 \text{ см}^{-1}$ на исходных спектрах имели место две полосы поглощения: первая, при $3450-3200 \text{ см}^{-1}$, соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп, а вторая — около 2900 см^{-1} — валентным колебаниям гидроксильных

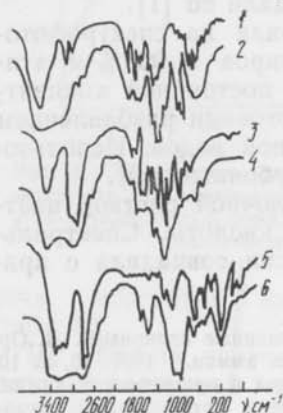


Рис. 1. Инфракрасные спектры ПАВ, не обработанных (1, 3, 5) и обработанных (2, 4, 6) окислителями

карбокислых групп. В обработанных же реагентах обе полосы сливаются в одну так же, как и для обработанного лигносульфоната кальция; появляется полоса поглощения карбонильной группы при 1700 см^{-1} и полоса поглощения при $1150\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, характеризующая наличие комплексных соединений. Обработка незначительно повышает поверхностное натяжение водных раст-

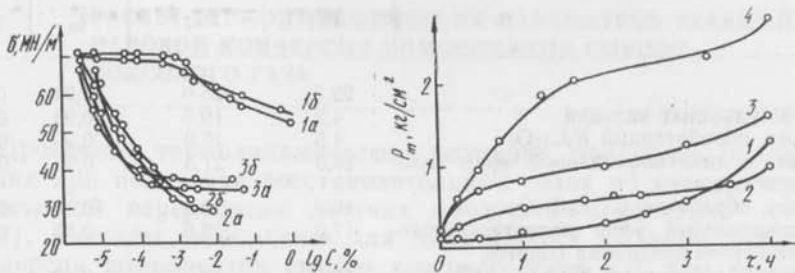


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, не обработанных (1б, 2б, 3б) и обработанных (1а, 2а, 3а) окислителями:

1 — лигносульфонат кальция; 2 — оксигетилированные высшие спирты; 3 — оксигетилированные алкилфенолы

Рис. 3. Изменение пластической прочности цементного теста в зависимости от количества добавки хромлигносульфоната кальция 0,05 % (2), 0,125 % (3), 0,175 % (4), без добавки (1)

воров соответствующего реагента, однако характер их концентрационной зависимости не меняется (рис. 2).

С введением окисленных бихроматом реагентов значительно ухудшаются реологические характеристики цементных суспензий (табл. 1), причем наиболее интенсивно снижается максимальная пластическая вязкость и максимальный предел текучести. Реологические кривые эффективной вязкости носят тиксотропный характер. При введении количества реагентов, соответствующего максимальной адсорбции, характеристики снижаются наиболее интенсивно.

Исследования адсорбции обработанных реактивов зернами цемента (или продуктами его гидратации) показали, что адсорбция хрома (III) при добавлении 0,12 % окисленных реагентов в 40 %-ю цементную суспензию составила от 90,3 до 93,8 % общего количества введенного хрома, а адсорбция органической части — 69,5—83 %. Таким образом, адсорбция хрома значительно выше адсорбции органической части окисленных веществ, что характерно и для глин [4]. Вместе с тем массовое отношение связанной воды колеблется в пределах 0,13—0,15 [5]. По-видимому, диффузионный слой коллоидных цементных частиц под действием окисленных бихроматом калия реагентов становится более рыхлым, что обуславливает большую возможность проникновения воды к частицам цемента и увеличивает скорость их гидратации по сравнению с неокисленными реагентами. Адсорб-

Константы пластического течения цемента теста с различными добавками ПАВ, с массовой долей 0,2 %

Добавка	Предельное напряжение сдвига, Па		Пластическая вязкость, Па·с	
	R_{K1}	R_{K2}	η_0^*	η_m^*
Лигносульфат кальция	22,5	25,0	1,74	0,96
То же, обработанный $K_2C_2O_7$	4,2	19,5	0,93	0,45
Моно- и диалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля	4,5	15,0	0,99	0,48
То же, обработанный $K_2C_2O_7$	16,0	21,5	0,95	0,23
Моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе вторичных спиртов	10,0	19,0	0,80	0,20
То же, обработанный $K_2C_2O_7$	17,0	22,0	0,53	0,26
Моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе вторичных спиртов	10,5	16,0	0,42	0,21

Таблица 2

Величины $\sigma_{сж}$, МПа, цементного бетона в зависимости от добавок ПАВ с массовой долей 0,2 %

Добавка	Время нормального твердения, сут		После ТВО
	7	28	
Контрольный (без добавки)	19,7	36,8	18,1
Лигносульфат кальция	25,0	36,5	17,3
То же, обработанный $K_2C_2O_7$	27,6	46,0	26,4
Моно- и диалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля	20,3	29,3	18,3
То же, обработанный $K_2C_2O_7$	36,3	41,7	23,7
Моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе вторичных спиртов	18,8	28,0	16,1
То же, обработанный $K_2C_2O_7$	22,1	39,7	27,0

ция их на образующихся зародышах уменьшает скорость роста, способствует повышению пластической прочности цементного теста (рис. 3) и предела прочности бетона при сжатии после нормального твердения и после тепловлажностной обработки (табл. 2).

Список литературы: 1. Ратинов В. Б., Розенберг Г. И. Добавки в бетон. М., 1973. 207 с. 2. Грушко И. М., Валяевский В. И., Козаков В. Н. Бетон с комплексными добавками//Автомобильные дороги. 1980. № 10. С. 23—24. 3. Грушко И. М. Новый суперпластификатор для бетона//Бетон и железобетон. 1983. № 8. С. 27—28. 4. Киттер Э. Г., Калиновская Е. А. Тр. Всесоюз. науч.-исслед.-ин-та буровой техники. М., 1981. С. 52. 5. Пивень И. Я., Лисовая Е. Д. О гидрофильности глинистых материалов//Вестн. Харьк. политехн. ин-та. 1968. № 32. Технология неорган. веществ. С. 75.

Поступила в редколлегию 23.12.86

И. Г. ЗУБИЛИН, д-р техн. наук,
З. О. БОУР-МОСКАЛЕНКО, канд. хим. наук,
С. А. ЧЕЗГАНОВ, *С. А. СЛОБОДСКОЙ*, канд. техн. наук,
Е. А. МЕДВЕДОВСКАЯ

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ КОМПОНЕНТОВ СЫРОГО КОКСОВОГО ГАЗА

Проведено термодинамическое описание процессов, происходящих при получении восстановительных газов по методу термодинамической переработки летучих продуктов коксования углей [1, 2]. Расчеты выполнены для характерных реакций паровой конверсии компонентов сырого коксового газа [3] при температурах 973—1573 К с шагом 100 к. На основании полученных данных о свободных энергиях и константах реакций отобраны термодинамически вероятные:

1. $C_6H_6 + 6H_2O = 6CO + 9H_2$;
2. $C_2H_4 + 2H_2O = 2CO + 4H_2$;
3. $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$;
4. $HCN + H_2O = CO + NH_3$;
5. $SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$;
6. $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$;
7. $2H_2S + 3O_2 = 2SO_3 + 2H_2O$;
8. $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + H_2O$;
9. $CH_4 = C + 2H_2$;
10. $C_2H_4 = 2C + 2H_2$.

Свободные энергии и константы реакций при 298 К вычисляли по [1, с. 63], уравнения температурной зависимости констант равновесия и энтальпий реакций получены интегрированием уравнений Вант-Гоффа [4, с. 390—396] и Киргофа [1, с. 73] (табл. 1, 2). Точность полученных результатов задается точностью коэффициентов уравнений температурной зависимости теплоемкостей и свободных энергий образования компонентов реакций. Достоверность полученных значений $K_p, 298$ подтверждается сравнением констант, вычисленных из температурной зависимости, и их таблич-

Значения коэффициентов уравнения температурной зависимости констант равновесия реакций (1÷10) конверсии компонентов сырого коксового газа:

$$\lg K_p, T = \frac{d}{T} + f \ln T + hT + jT^2 + kT^{-2} + B$$

№ реакции	d	f	h · 10 ⁴	j · 10 ⁷	k	B
1	33160,6	12,051	-91,390	11,860	1097,0	-28,167
2	9648,9	4,484	0,852	2,320	2841,5	-13,315
3	9966,9	3,214	-16,040	1,029	2731,8	-9,354
4	-2149,3	-0,708	4,076	-0,488	6994,1	5,256
5	-10354,0	-1,388	-1,049	0,976	11146,7	6,480
6	12402,3	2,760	-17,950	1,517	22730,6	-3,782
7	-54257,5	0,310	-5,311	0,976	-17030,0	-10,062
8	-70049,0	2,525	-5,680	3,300	-31908,5	-18,104
9	3160,5	0,559	-10,600	1,160	2622,3	-0,945
10	-3722,7	-0,827	-15,780	2,576	2622,3	5,158

Таблица 2

Коэффициенты уравнения температурной зависимости энтальпий реакций (1÷10) конверсии компонентов сырого коксового газа:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \Delta c'T$$

№ реакции	ΔH_0	Δa	$\frac{\Delta b \cdot 10^3}{2}$	$\frac{\Delta c \cdot 10^5}{3}$	$\Delta c'$
1	650529	230,706	-175,0	4,541	42000
2	184725	85,831	1,632	0,890	108800
3	190813	61,538	-30,70	0,394	104600
4	-41147	-13,556	-7,803	-0,187	267800
5	198219	-26,568	-2,009	-0,374	-426800
6	287427	52,836	-34,36	0,581	870300
7	-1038745	5,941	-10,17	0,374	-652070
8	-1341005	48,342	-10,88	1,263	-1221700
9	60504	10,707	-20,30	0,422	100400
10	-71267	-15,832	-30,20	0,987	100400

ных значений, а также сравнением имеющихся в литературе констант некоторых реакций [5], для которых здесь даны более точные значения.

Полученные данные позволили рассчитать равновесный состав продуктов конверсии прямого коксового газа для температур 973÷1573 К и давлений 1—40 атм при соотношениях окислитель: углерод, равных от 0,6 до 1,4. В качестве примера приведен оптимальный равновесный состав продуктов конверсии, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к восстановительным газам (сумма CO+H₂ должна быть не менее 92—95 % и сумма H₂O+CO₂ не более 3 %): при давлении 1 атм и соотношении окислитель:углерод, равном 1,0, сумма CO+H₂=96,2 %, а H₂O+CO₂=1,7 % при T=1273 К.

Такой расчет позволяет количественно оценить энергосберегающие возможности процесса термохимической переработки высокотемпературных летучих продуктов коксования угля.

Список литературы: 1. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М., 1985. 464 с. 2. Зубилин И. Г., Привалов В. Е. Получение восстановительных газов для металлургии в коксохимической промышленности//Химия твердого топлива. 1984. № 3. С. 120—124. 3. Справочник коксохимика. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. М., 1966. Т. 3. 391 с. 4. Карпельянц М. Х. Химическая термодинамика. М., 1975. 584 с. 5. Меликенцова В. И. Термодинамика образования цианистого водорода при коксовании//Кокс и химия. 1970. № 10. С. 30—33.

Поступила в редакцию 23.12.86

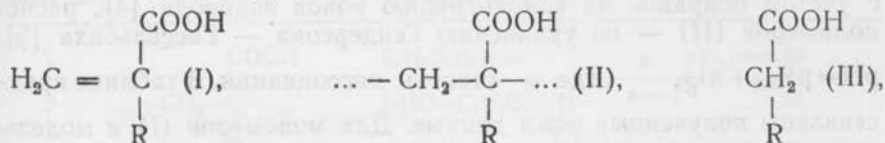
УДК 541.64:547.39

В. К. ЮШКО, канд. хим. наук, А. А. ЧУРИЛО

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИ- α (N-АРОИЛАМИНО)-АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ И ИХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В работах [1—3] описаны методы синтеза и некоторые свойства (вязкостные, магнетохимические, кислотные, комплексообразующие и др.) α (N-ациламино)-акриловых кислот и полимеров на их основе. Однако отсутствуют сведения о полимерах, которые содержали бы фрагменты, приводящие к усилению кислотной функции такого типа соединений, с хорошо выраженной комплексообразующей способностью.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию кислотных свойств α [N-(2-оксibenзоил)амино]-, α (N-бензоиламино)-акриловых кислот (I) и полимеров на их основе (II):



где $\text{R} = 2\text{-HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH-}$.

Для отработки методики синтеза и изучения строения полимеров (II) были синтезированы также их модельные соединения (III): 2-оксигипсуровая и гипсуровая кислоты, которые синтезировали ацилированием глицина соответствующими галоидангидридами по Шоттен-Бауману.

Мономеры (I)— α (N-ароиламино)-акриловые кислоты (где $\text{R} = 2\text{-HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH-}$) получали конденсацией двукратного избытка свежеперегнанной пировиноградной кислоты соответственно с 2-оксibenзамидом и бензамидом в бензоле, как

указано в работе [3]. Получение α [N(2-оксibenзоил)амино] акриловой кислоты (неописана в литературе). После растворения в трехкратном количестве этилацетата при нагревании нерастворимый осадок отфильтровывали, а фильтрат экстрагировали 10 %-м раствором соды, который затем подкисляли 30 %-м раствором серной кислоты (по конго) при температуре не выше 10 °С. Выпавший осадок отфильтровали и многократно промывали холодной водой. После высушивания получен продукт светло-желтого цвета с Т.пл. 145—146 °С. Выход 29 %.

Найдено, %: N 6,70; 6,67. $C_{10}H_9NO_4$. Вычислено, %: N 6,76.

Полимеры (II) получали радикальной полимеризацией (I) в ДМФА при 60 °С в атмосфере азота в присутствии бис-лауроилпероксида. Поли- α -[N(2-оксibenзоил)амино] акриловая кислота — после осаждения эфиром получен светло-желтого цвета порошок, который после промывания на фильтре имел Т.пл. (с разл.) >205 °С. Выход 36 %. Найдено, %: N 6,59; 6,64. $C_{10}H_9NO_4$. Вычислено, %: N 6,76.

Указанные синтезы многостадийны и трудоемки. В связи с этим с целью исключить побочное воздействие реагирующих компонентов на начальных стадиях синтеза были проделаны опыты по защите оксигруппы ацилированием уксусным ангидридом. Так была получена, например, α [N(2-ацетоксibenзоил)амино] акриловая кислота — вещество светло-желтого цвета с Т.пл. 138—139 °С. Выход 64 %. Найдено, %: N 5,54; 5,71. $C_{12}H_{11}NO_5$. Вычислено, %: N 5,62. После омыления ацетоксигруппы кипячением полученного продукта в воде была выделена α [N(2-оксibenзоил)амино] акриловая кислота с Т.пл. 144 °С.

Потенциометрическое титрование 0,01 моль/л водных растворов указанных соединений проводили бескарбонатной КОН с использованием стеклянного электрода (ЭСЛ-41Г-04) по методу [4] при $25 \pm 0,5$ °С.

Нуль-инструментом служил рН-метр (рН-340), соединенный с потенциометром. Расчет pK_a соединений (I, III) был проведен с учетом поправок на концентрацию ионов водорода [4], расчет полимеров (II) — по уравнению Гендерсона — Гассельбаха [5]:

$$pH = pK_{0,5} + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$
, где α — степень диссоциации. В таблице представлены полученные нами данные. Для мономеров (I) и модельных соединений (II) имеется одна четкая точка перегиба, соответствующая нейтрализации COOH-группы. Поскольку эти соединения содержат вторичную амидную, окси- и карбоксильную группы, то они в принципе способны к диссоциации по связям NH-, OH- и COOH. Однако вследствие разной электроотрицательности атомов кислорода и азота, способности к сопряжению и взаимному влиянию CO в COOH-группе диссоциация по связи —N—H, —O—H и —COOH отличается не менее чем на 6—8 порядков. Например, величины pK_a (NH) для сукцинимида и бензамида соответственно равны 9,62 и 14, pK_a (OH) в салициловой кислоте — 13,82, в феноле — 9,98, а pK_a (COOH) соединений R—COOH

находится в интервале 3—5 (бензойная кислота — 4,17, салициловая — 3,00). Все эти факты дают основание рассматривать соединения (I, III) как α -замещенные карбоновых кислот. Данные ИК-спектров соединений (I—III) подтверждают наличие полос недиссоциированной COOH-группы в области 1690—1740 см^{-1} .

Величины pK_a мономеров (соед. 4,5, таблица) несколько ниже, чем в случае модельных соединений (соед. 6,7). Это связано, по-видимому, с тем, что ненасыщенный α -углерод с sp^2 -гибридизацией обладает пониженной способностью отдавать электроны по сравнению с sp^3 -гибридизованными насыщенными атомами углерода.

Введение электроноакцепторного заместителя C_6H_5CONH ($\sigma^* = 0,29$, соед. 4) приводит к усилению кислотной ионизации по сравнению с соединением 3 (таблица). Еще большее влияние на pK_a оказывает введение 2-НО- C_6H_4CONH -группы. Это хорошо видно при сравнении соединений 4,6 с 5,7. Ранее [2] нами для соединений III была установлена корреляционная зависимость $\lg K_a = 0,69 \sigma^* + 4,88$ ($r = 0,993$), σ^* — индукционные константы заместителей RCONH. При этом в расчетах наряду с исследованными нами веществами были использованы данные для ряда других замещенных карбоновых кислот. Исходя из этого, мы смогли рассчитать σ^* и $\sigma_I = \sigma^*/6,23$ для 2-НО- C_6H_4CONH -группы, равные 1,87 и 0,30. Поскольку σ^* -константы отражают лишь индукционное взаимодействие между заместителем и реакционным центром, наличие такого типа корреляционной зависимости означает, что индукционный эффект заместителей Ar CONH — основной структурный фактор, влияющий на кислотные свойства соединений ArCONHCH₂COOH (где Ar = C_6H_5 —, 2-НО- C_6H_4 —).

Константы кислотной ионизации

№ соединения	Соединение	R	pK
1	COOH	C_6H_5CONH-	$pK_{0,5} = 6,40$
2	...—CH ₂ —C—... R	2-НО- C_6H_4CONH-	6,05
3	COOH	H	4,26*
4	CH ₂ =C R	C_6H_5CONH-	$pK_a = 3,56 \pm 0,05$
5	R	2-НО- C_6H_4CONH-	$3,40 \pm 0,02$
6	COOH	C_6H_5CONH-	$3,55 \pm 0,03$
7	CH ₂ R	2-НО- C_6H_4CONH-	$3,52 \pm 0,05$

* Взято из [4].

Для полимеров (II) показатели констант кислотности $pK_{0,5}$, характеризующие кислотность $COOH$ -групп при условии $\alpha=0,5$, несколько выше (соед. 1, 2, таблица), чем pK_a для соответствующих мономеров (соед. 4, 5) и модельных соединений (соед. 6, 7). При этом в кислой области рН (3—5) $COOH$ -группы полимерных кислот остаются практически неионизированными и макромолекулы ведут себя как обычные линейные полимеры. При повышении рН раствора $>5,0$ появляются заряженные COO^- -группы, которые приводят к электростатическому отталкиванию между звеньями в макромолекуле и разворачиванию молекулярных цепей, а также к увеличению растворимости в воде в связи с увеличением степени ионизации. Это явление было нами использовано для расчета констант кислотной ионизации $pK_{0,5}$ (обратным титрованием HCl) полимеров 1,2 (таблица).

Отметим, что общее изменение свободной энергии при нейтрализации полиамидокислот 1,2 (с учетом электростатического вклада) значительно выше, чем для низкомолекулярных аналогов, и, например, при $\alpha=0,5$ характеризуется $pK_{0,5}$ 6,40 и 6,05.

Список литературы: 1. Толмачев В. Н., Юшко В. К., Иванова Г. В. Синтез и спектрофотометрическое исследование комплексообразования поли- α -(N -ацетиламино)акриловой кислоты и ее низкомолекулярных аналогов с ионами металлов//Вестн. Харьк. ун-та. 1985. № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах. С. 85—90. 2. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств α -(N -ацетиламино) акриловых кислот и их полимеров//Высокомолекуляр. соединения. 1975. А17, № 8. С. 1732—1736. 3. Кильдишева О. В., Ростейкене Л. П., Кнуняц И. Л. Превращение меркаптоаминокислот. Сообщ. 4. α , β -Дигалоидо- N -ацетиламинопропионовые кислоты//Изв. АН СССР. Химия. 1955. № 2. С. 260—263. 4. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964. 179 с. 5. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965. 484 с. 6. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д, 1966. 470 с.

Поступила в редколлегию 01.12.86

УДК 001.8.615.451.35.615.34:014.8.014.41

А. И. ТИХОНОВ, д-р фарм. наук

ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЯ «ПРОПОМИЗОЛЬ»

Для внедрения аэрозоля «Пропомизоль» в стоматологическую и особенно ЛОР-практику [1; 2] необходимо его упаковать для индивидуального пользования (аэрозольная упаковка) и для широкого применения в условиях клиники (стеклянные флаконы).

Чтобы оценить стабильность концентрата аэрозоля в отношении его возможного химического, физико-химического взаимодействия с материалами упаковок при длительном хранении в различных температурных режимах, нами проанализированы следующие показатели его качества: рН, удельная электропровод-

Физико-химические свойства аэрозоля с гидрофобной фенольной фракцией прополиса в зависимости от сроков хранения

Показатель	Сроки хранения в месяцах при температуре ($X \pm M_x$)											
	+20 —22°C						+5 —10°C					
	нач.	6	9	12	18	24	нач.	6	9	12	18	24
pH	5,30± 0,01	5,08± 0,02	4,88± 0,02	4,79± 0,02	4,62± 0,02	4,36± 0,02	5,30± 0,01	5,23± 0,02	5,22± 0,07	5,18± 0,04	5,20± 0,02	5,16± 0,03
Удельная электропро- водность κ , 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$	22,50± 0,07	21,45± 0,03	20,12± 0,07	18,12± 0,30	15,37± 0,02	13,00± 0,02	22,50± 0,07	22,29± 0,02	22,02± 0,02	21,96± 0,26	21,88± 0,03	20,76± 0,02
Вязкость η , Па·с	2,030± 0,124	1,990± 0,282	1,870± 0,038	1,791± 0,044	1,630± 0,027	1,480± 0,623	2,030± 0,124	2,031± 0,094	1,960± 0,223	1,821± 0,151	1,780± 0,184	1,734± 0,078
Поверхност- ное натяжение σ , 10^{-3} Н/м	60,40± 0,18	61,18± 0,11	61,82± 0,07	60,66± 0,11	60,30± 0,22	60,21± 0,34	60,40± 0,18	60,14± 0,13	60,16± 0,19	59,60± 0,32	58,84± 0,04	58,50± 0,12
Показатель преломления n	1,3488	1,3488	1,3400	1,3404	1,3400	1,3400	1,3488	1,3471	1,3464	1,3459	1,3457	1,3446
Давление в баллоне P , 10^5 ·Па	6,00± 0,27	5,65± 0,09	5,36± 0,10	5,23± 0,03	5,19± 0,08	5,11± 0,01	6,00± 0,27	5,68± 0,02	5,47± 0,08	5,42± 0,03	5,28± 0,06	5,25± 0,02
Количествен- ное содержа- ние, %	1,08± 0,14	1,00± 0,09	0,98± 0,18	0,87± 0,21	0,75± 0,37	0,71± 0,27	1,08± 0,14	1,03± 0,05	1,02± 0,17	0,94± 0,21	0,90± 0,10	0,86± 0,13

ность, вязкость, поверхностное натяжение, показатель преломления, давление и количественное содержание фенольных соединений (табл. 1).

Согласно полученным данным, наибольшей стабильностью обладает водный раствор фенольной гидрофобной фракции прополиса в аэрозольной упаковке в течение 24 мес. при температуре $+5 \div +10^\circ\text{C}$, что характеризуется незначительным изменением почти всех показателей, а именно: рН— с $5,30 \pm 0,01$ до $5,16 \pm 0,03$, удельная электропроводность с $22,50 \pm 0,07$ до $20,76 \pm 0,02 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость с $2,030 \pm 0,124$ до $1,734 \pm 0,078 \text{ Па} \cdot \text{с}$, давление с $6,00 \pm 0,27$ до $5,25 \pm 0,02 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}$, поверхностное натяжение с $60,40 \pm 0,18$ до $58,50 \pm 0,12 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, количественное содержание фенольных соединений с $1,08 \pm 0,14$ до $0,86 \pm 0,13 \%$ при относительной стабильности показателя преломления.

При хранении аэрозоля в обоих видах упаковки в условиях $+20-22^\circ\text{C}$ через 3 мес. (стеклянные флаконы) и 12 мес. (аэрозольные упаковки) наблюдается помутнение растворов, появляются механические включения и частичное химическое разложение фенольных соединений гидрофобной фракции прополиса, что подтверждается более выраженными изменениями количественного и качественного состава.

С целью выяснить зависимость физико-химических свойств, количественного содержания в аэрозоле гидрофобной фенольной фракции прополиса от присутствия азота и постоянного наличия поверхностно-активного вещества твина-80 (табл. 2—4) проведе-

Таблица 2

Влияние азота и твина-80 на физико-химические свойства 0,5 % раствора гидрофобной фенольной фракции прополиса в процессе хранения

№	Объект исследования	рН	Удельная электропроводность χ , $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Вязкость кинематическая ν , $\text{м}^2/\text{с} \cdot 10^{-3}$
1	Свежеприготовленный раствор в стеклянных флаконах	$4,88 \pm 0,04$	$9,9 \pm 0,1$	$1,710 \pm 0,002$
2	Раствор после хранения при $+5 \div +10^\circ\text{C}$ в течение двух лет	$4,65 \pm 0,02$	$15,0 \pm 0,1$	$2,230 \pm 0,040$
3	Свежеприготовленный раствор в аэрозольной упаковке	$5,36 \pm 0,05$	$8,4 \pm 0,2$	$1,720 \pm 0,001$
4	Аэрозоль после хранения при $+5 \div +10^\circ\text{C}$ в течение двух лет	$4,84 \pm 0,03$	$12,2 \pm 0,1$	$2,300 \pm 0,020$

ны технологические и физико-химические исследования. Анализ полученных данных позволяет заключить, что предлагаемый нами водный раствор гидрофобной фенольной фракции прополиса в аэрозольной упаковке сохраняет стабильную терапевтическую активность в течение двух лет при температуре $+5-(+10)^\circ\text{C}$.

Таблица 3

Результаты физико-химического исследования растворов с гидрофобной фенольной фракцией прополиса различной концентрации

Концентрация препарата С, %	pH	Удельная электропроводность κ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ ·10 ⁻³	Поверхностное натяжение σ , Н/м·10 ⁻³
0,05	5,92	6,6	39,8
0,10	5,38	7,3	39,7
0,15	4,92	7,9	39,8
0,25	4,86	8,1	39,8

Примечание. Концентрация твина 80 %.

Таблица 4

Результаты физико-химического исследования растворов с постоянным соотношением концентрации гидрофобной фенольной фракции прополиса и твина-80

Концентрация препарата С, %	Концентрация твина-80, %	pH	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ ·10 ³	Поверхностное натяжение, Н/м·10 ⁻³	Вязкость динамическая, Па·с
0,1	1,0	5,14	3,2	44,9	1,408
0,25	2,5	5,10	7,8	39,8	1,478
0,5	5,0	5,13	11,0	39,8	1,619

Примечание. Приведенные в табл. 3, 4 результаты являются средними из семи определений.

Список литературы: 1. Грищенко В. И., Тихонов А. И. К вопросу применения препаратов прополиса в комплексном лечении хронических неспецифических заболеваний органов дыхания у детей // 2-й съезд физиотерапевтов и курортологов Украины: Тез. докл. Ялта, 1974. С. 240—241. 2. Никулин И. М., Лисицына Л. Я., Тихонов А. И. Применение прополиса при воспалительных заболеваниях дыхательных путей // Журн. ушных, носовых и горловых болезней. 1979. № 6. С. 9—12.

Поступила в редколлегию 26.12.85

УДК 678.745.842

И. К. ИЩЕНКО, канд. хим. наук, Л. П. ТКАЧ,
Н. М. ЧАЛАЯ, Н. И. ЯХНО

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ЕГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНАЛОГОВ

Полимеры, содержащие амидные группы, способны адсорбировать ионы металлов с возможной их координацией. Участие полиакриламида (ПАА) в реакциях комплексообразования изучалось

нами в ранее проведенной работе методом УФ-спектроскопии [1]. Электронные спектры поглощения водных растворов хлоридов меди, никеля и кобальта с ПАА показали, что все изучаемые металлы могут образовывать координационные связи с амидной группой ПАА.

Анализ ИК-спектров подтверждает участие во взаимодействии с ионами металлов гетероатомов этой группы.

Исследования проводились с полимером, синтезированным методом радикальной полимеризации в растворе (I) и в твердой фазе (II). Авторами обзора [2] для такого полимера введен термин «чистый» в отличие от ПАА, получаемого для технических целей реакциями полимераналогичных превращений.

По данным электронных спектров нами было отмечено, что интенсивность взаимодействия в водных растворах ПАА (I) заметно увеличивается с повышением концентрации полимера при постоянной концентрации соли металла; одновременно наблюдается батохромное смещение максимума полосы поглощения.

Анализ электронных спектров ПАА (II) показал идентичность полос поглощения систем полимер — металл (2^+) — вода, т. е. заметного взаимодействия ПАА, полученного в твердой фазе, с солями металла не наблюдалось. В связи с этим появилась необходимость более глубокого изучения процессов комплексообразования с участием мономера (акриламида) и пропиоамида (ПрА), который может служить низкомолекулярным аналогом элементарного звена полимера.

Имеющиеся в литературе данные о комплексообразовании амидов с солями переходных металлов не дают однозначного ответа о составе комплекса и механизме комплексообразования. Высказываются предположения о координации акриламида (АА) через атом азота [3], оценивается также вклад атома кислорода в реакцию комплексообразования как для акриламида [4], так и для пропиоамида [5].

Первый этап наших исследований показал, что электронные спектры поглощения растворов низкомолекулярных амидов, содержащих соли металлов, не обнаруживают между ними взаимодействия, т. е. мы получили такой же результат, как и в случае системы ПАА (II) — $Me(2^+)—H_2O$. Это дало основание предположить, что невозможно существование устойчивого комплекса в разбавленном растворе.

Затем была проведена серия опытов в условиях максимальной концентрации компонентов. Для низкомолекулярных амидов готовились насыщенные растворы соли металла и амида. При их сливании цвет смеси не менялся, однако выпавшие кристаллы имели другой, отличный от кристаллогидрата и его раствора цвет.

Кристаллические комплексные соединения низкомолекулярных амидов многократно промывали диэтиловым эфиром на фильтре Шотта, а комплексы с ПрА были перекристаллизованы из бензола. Определяли температуру плавления полученных соединений.

Желто-зеленый комплекс хлорида меди и АА имеет температуру плавления 161 °С (Т. пл. АА=85 °С); светло-фиолетовый комплекс хлорида кобальта и АА плавится при 120 °С. Ярко-зеленый комплекс хлорида никеля четкой температуры плавления не имеет.

Температуру плавления комплексов ПрА с хлоридами $\text{Co}(2^+)$ и $\text{Ni}(2^+)$ определить не удалось, так как вещества при нагревании меняют окраску, до 200 °С не плавятся. Температура плавления темно-желтого комплекса ПрА с хлоридом меди равна 101 °С (Т. пл. ПрА=81 °С).

При получении комплексов с полимерным лигандом использовали способность ПАА образовывать пленки по мере испарения воды. Удовлетворительного качества пленки получали, нанося водные растворы ПАА (I) и ПАА (II), содержащие хлориды комплексообразующих металлов, на тщательно очищенную поверхность метилметакрилатного стекла. Предварительно на стекле обозначали стеклогграфом границы будущей пленки: квадрат со стороной 30 мм и вносили в него по 2 мл раствора. Через сутки пленки легко снимаются, имеют в среднем одинаковую толщину ($l=0,08$ мм).

Электронные спектры водных растворов кристаллических комплексов низкомолекулярных амидов, полученных при высокой концентрации компонентов, показали, что они не отличаются от

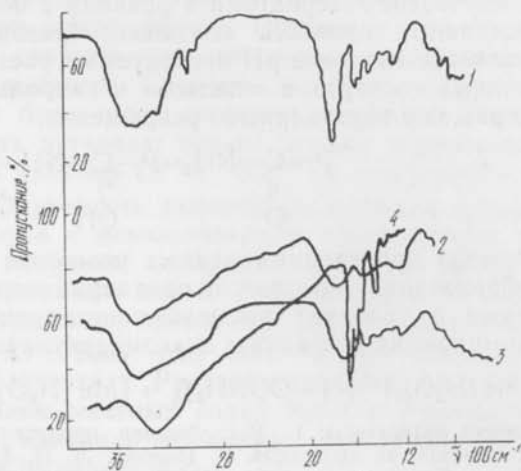
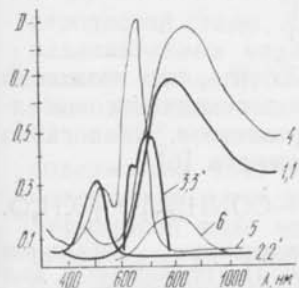


Рис. 1. Электронные спектры поглощения:

1 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 1' — ПАА+ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2' — ПАА+ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 — NiCl_2 (0,22 моль/л); 3' — ПАА+ NiCl_2 (0,22 моль/л); 4 — пленка комплекса ПАА+ $\text{Cu}(2^+)$; 5 — пленка комплекса ПАА+ $\text{Co}(2^+)$; 6 — пленка комплекса ПАА+ $\text{Ni}(2^+)$ (0,055 моль/л)

Рис. 2. ИК-спектры полиакриламида (1) и полиакриламида с $\text{Cu}(2^+)$ (2), $\text{Co}(2^+)$ (3), $\text{Ni}(2^+)$ (4)

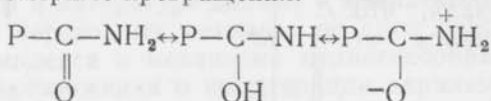
спектров поглощения соли (рис. 1, кривые 1, 1', 2, 2', 3, 3'). Это позволяет сделать вывод о том, что в присутствии воды не происходит вытеснение молекул кристаллизационной воды из внутренней сферы кристаллогидрата молекулами амида.

В электронных спектрах поглощения полученных пленок (рис. 1, кривые 4, 5, 6) наблюдается длинноволновое смещение максимума полосы поглощения (на 60 нм) для комплекса с $\text{Cu}(2^+)$, появляются два максимума для комплекса кобальта со смещением в 14 и 180 нм, причем интенсивность длинноволнового максимума значительно больше, и батохромное смещение больше (на 60 нм) у комплекса с $\text{Ni}(2^+)$.

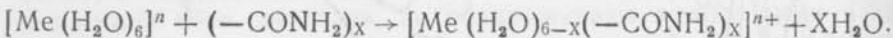
Исследовались ИК-спектры комплексов кристаллических низкомолекулярных амидов, а также ПАА, содержащих ионы металлов. Характер изменения в ИК-спектрах комплексов металла на основе ПАА аналогичен изменениям в комплексах с АА и ПрА. Природа изучаемых металлов слабо сказывается на характере их взаимодействия с лигандом (рис. 2).

Изменения в спектрах свидетельствуют о наличии взаимодействия между полимером и металлом, причем в этом взаимодействии принимают участие амидные группы ПАА. Определенно ответить на вопрос, какой из атомов амидной группы вступает в реакцию с ионом металла, на основании полученных нами данных не представляется возможным.

Различие электронных спектров наших систем с ПАА (I) и ПАА (II) дают основания предположить, что преимущественное участие гетероатома в реакции с ионом металла определяется условиями процесса комплексообразования, одним из которых является значение pH исследуемых растворов. Изменения в электронных спектрах с «чистым» и гидролизованным ПАА, вероятно, отражают таутомерные превращения:



Анализ приведенных данных позволяет заключить, что возможно образование комплекса полиакриламида с переходными металлами в условиях высокой концентрации реагентов, аналогично комплексообразованию низкомолекулярных амидов [6]:



Список литературы: 1. Исследование продуктов полимеризации акриламида и изучение их свойств/И. К. Ищенко, Л. П. Ткач, Л. П. Пивоваревич и др.// Вестн. Харьк. ун-та. 1984. № 260. Электрохимия растворов. С. 69—72. 2. Kullicke W. M., Kniawske R., Klein G. Preparation characterization solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. Braunschweig. 1982. P. 373—468. 3. Барвинок М. С., Машков Л. В. Соединения акриламида с хлоридами Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II)//Журн. неорганической химии. 1974. 19. С. 571—576. 4. Барвинок М. С., Машков Л. В. ИК-спектры поглощения комплексов акриламида с нитратами Co (II), Ni (II), Cu (II) и Zn (II)//Журн. неорганической химии. 1978. 23. С. 1843—1845. 5. О комплексообразовании амидов с нитратами некоторых переходных металлов/М. И. Калаева, Г. Н. Андросова, Т. И. Клименко и др.//Физ.-хим. методы анализа и контроля пр-ва. Махачкала, 1982. С. 97—100. 6. Burrows H. D., Henry A. E., Stanley J. U. Absorbed metal ions as stabilizers for the thermal degradation of polyacrylamide//Polymer. 1981. 22. P. 1740—1744.

Поступила в редколлегию 25.12.86

А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук,
И. Б. ШЕНДЕРОВИЧ, канд. техн. наук,
Г. Д. ЮХНО, В. В. УГЛАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МАРКИ СТ. 3

Несмотря на многочисленные исследования влияния Cl^- и SO_4^{2-} на скорость коррозии стали [1—4], единого мнения о преимущественном влиянии какого-либо из этих ионов нет. В то же время решение ряда практических вопросов, связанных с эксплуатацией и выбором оптимального режима работы систем оборотного водоснабжения, требует дальнейших исследований коррозионного поведения оборудования в растворах, содержащих различные ионы.

Согласно современным представлениям, коррозионный процесс состоит из трех последовательных стадий: хемосорбции, ионизации продукта взаимодействия и химического преобразования его в растворе (если оно имеет место). Поскольку эти стадии следуют одна за другой, скорость каждой последующей контролируется скоростью предыдущей. Скорость же всего коррозионного процесса не может быть выше скорости начальной стадии. Данная статья посвящена изучению первой стадии коррозионного процесса — хемосорбции анионов Cl^- и SO_4^{2-} на поверхности углеродистой стали. Адсорбируемость анионов исследовали методом радиоактивных индикаторов с использованием шлифованных образцов стали Ст. 3 по методике, описанной в [5]. В качестве радиоактивных индикаторов были взяты изотопы ^{36}Cl и ^{35}S в виде Cl^- и SO_4^{2-} ионов. Исследования проводили для трех растворов, содержащих 1500 мг/л Cl^- , 2000 мг/л SO_4^{2-} и при совместном присутствии в тех же количествах. Растворы готовили на дистиллированной воде введением меченых солей NaCl и Na_2SO_4 . Радиоактивность образцов измеряли торцовым счетчиком СБТ-7. Адсорбцию рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{I_x c}{I_{уд} S} \frac{VK}{1000},$$

где $I_{уд}$ — удельная радиоактивность раствора, имп/с; I_x — радиоактивность образца при установившемся адсорбционном равновесии, имп/с; S — площадь образца, см^2 ; c — концентрация соли в растворе, мг/л; V — объем пробы, мл; K — коэффициент пересчета, равный для Cl^- 35,5, для SO_4^{2-} — 98. Кинетические кривые адсорбции представлены на рис. 1 и 2.

Обнаружено, что адсорбция сульфатов на порядок выше адсорбции хлоридов. Полученный результат можно объяснить следующим. Во-первых, основную роль в процессе адсорбции играют силы Лондона—Ван-дер-Ваальса, в основе которых лежит электростатическое взаимодействие, в результате чего на двухзарядный ион SO_4^{2-} при прочих равных условиях действует сила в два раза большая, чем на однозарядный ион Cl^- . Во-вторых, при совместном присутствии в растворе хлоридов и сульфатов проявляется специфическая адсорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием адсорбата и адсорбента. При хемосорб-

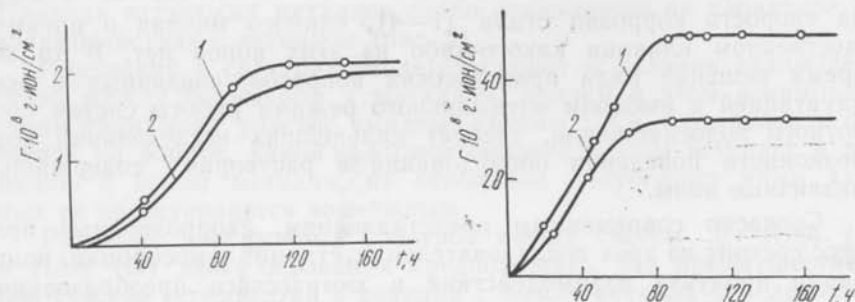


Рис. 1. Кинетика адсорбции ионов Cl^- из растворов
Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов SO_4^{2-} из растворов

ции из раствора предпочтительно адсорбируются ионы, образующие труднорастворимые соединения с противоположно заряженным ионом адсорбента. Поскольку растворимость сульфата железа (II) при 20°C меньше растворимости хлорида железа (II), то из растворов должны преимущественно адсорбироваться ионы SO_4^{2-} . В-третьих, химическое взаимодействие адсорбированных ионов с металлом при равном строении и распределении активных центров может быть количественно оценено по теплоте образования соответствующих химических соединений. Поскольку процесс коррозии относится к самопроизвольным процессам, то преимущественно будут протекать те реакции, которые ведут к уменьшению внутренней энергии системы. Сравнивая теплоту образования хлорида железа $Q_{\text{FeCl}_2} = 342,34$ кДж/моль и сульфата железа $Q_{\text{FeSO}_4} = 925,03$ кДж/моль, можно прийти к выводу, что энергетически более выгодно образование сульфата железа. Изложенное свидетельствует о том, что ионы SO_4^{2-} в большей степени активизируют коррозионный процесс.

Таким образом, как показали результаты наших экспериментальных исследований, при водоподготовке (подкисление, коагулирование) предпочтение следует отдавать хлористоводородной кислоте и ее солям, так как накопление хлоридов в оборотной

воде менее опасно с точки зрения ее коррозионной активности, чем сульфатов. Кроме того, увеличение содержания ионов SO_4^{2-} при введении H_2SO_4 может привести к нежелательным последствиям, образованию сульфатной накипи, возможность выпадения которой необходимо учитывать в каждом конкретном случае с учетом коэффициентов активности ионов, зависящих от общего солесодержания. На основании комплекса полученных закономерностей, при наличии нескольких источников водоснабжения установлено преимущество вод хлоридного типа.

Список литературы: 1. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. М., 1962. 855 с. 2. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., 1966. 222 с. 3. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977. 349 с. 4. Рейзин Б. Л. Коррозия и защита коммунальных водопроводов. М., 1979. 398 с. 5. Казаринов В. Е. Новая радиохимическая методика для исследования адсорбции из растворов//Электрохимия. 1966. 2, № 10. С. 1170—1175.

Поступила в редколлегию 26.12.86

УДК 541.11:541.135

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,

В. И. РУБЦОВ, канд. хим. наук, Е. А. ФОКИН

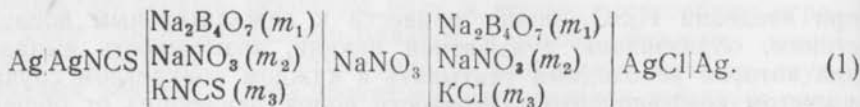
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА (H^+ , NCS^-) ИОНОВ ИЗ ВОДЫ В СМЕСИ МЕТАНОЛ—ВОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Изучение термодинамических характеристик переноса и сольватации многоатомных ионов, характеризующихся своеобразием геометрии и электронного строения, может дать материал для более полных обобщений в теории растворов. С этой точки зрения интересным объектом является тиоцианат водорода, содержащий гетероатомный линейный NCS^- -ион. Специфика поведения тиоцианат-иона должна проявиться на суммарных характеристиках переноса (H^+ , NCS^-) ионов при сравнении с подобными характеристиками для хлороводорода [1]. В качестве метода исследования использовали наиболее точный и однозначный метод электродвижущих сил.

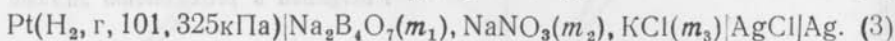
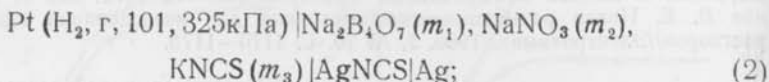
Термодинамические характеристики переноса (H^+ , NCS^-) ионов из воды в метанол-водные смеси, имеющиеся в литературе, представлены в области малых содержаний неводного компонента и в узком температурном интервале в работах [2, 3].

В данной работе изучена концентрационная зависимость электродвижущей силы гальванического элемента, содержащего боратный буферный раствор ($m_1=0,01$ моль/кг) для предотвращения протонизации тиоцианат-иона, индифферентный электролит нитрат натрия ($m_2=0,05\div 0,5$ моль/кг), исследуемый электролит ($m_3=0,0001\div 0,001$ моль/кг) в смесях метанола с водой с массо-

вой долей 0, 10, 30, 50, 70, 90, 100 % метанола в интервале температур 273,15—328,15 К.



Растворы в обоих полуэлементах гальванического элемента (1) практически одинаковы. Различия, заключающиеся только в малых концентрациях потенциалопределяющих анионов, позволяют предположить небольшое значение потенциала жидкостного соединения, что проверено на измерениях электродвижущих сил гальванических элементов



Разность электродвижущих сил гальванических элементов (2) и (3) с точностью 0,1—0,2 мВ эквивалентна измерению электродвижущей силы гальванического элемента (1).

Экспериментальная часть. Измерения электродвижущих сил гальванического элемента (1) проведены на потенциометре Р363-1 класса точности 0,001 с использованием четырех хлорид-серебряных и четырех тиоцианатсеребряных электродов. Хлорид-серебряные электроды готовили по методике [4], а тиоцианат-серебряные — в соответствии с рекомендациями работы [5]. Измеряли электроды, показания которых отличались не более чем на 0,05 мВ. Метанол квалификации х. ч. очищали согласно методике [6]. Смешанный растворитель и растворы готовили весовым методом из дважды перегнанной воды. Воспроизводимость значений электродвижущих сил гальванического элемента (1) составляла от 0,05 мВ в водных растворах до 0,3 мВ в метаноле. Очистка солей описана в работе [7]. Обработку первичных данных и экстраполяционные расчеты по МНК проводили на ЭВМ ЕС-1052 по программам на языке ПЛ/1.

Результаты и обсуждения. Электродвижущая сила гальванического элемента (1) описывается уравнением

$$E = E_{\text{AgCl}|\text{Ag}} - E_{\text{AgNCS}|\text{Ag}}^{\circ} + \theta \lg \frac{m_{\text{NCS}^-}}{m_{\text{Cl}^-}} + \theta \lg \frac{\gamma_{\text{NCS}^-}}{\gamma_{\text{Cl}^-}},$$

$$\text{где } \theta = \frac{\ln 10 RT}{F}.$$

Применяя расширенное уравнение Дебая—Хюккеля для коэффициентов активности ионов, можно получить экстраполяционную функцию

$$E' = \Delta E^{\circ} + \theta \Delta b I,$$

причем эта функция линейна до ионных сил 1 моль/кг и обладает практически нулевым угловым коэффициентом, что значительно увеличивает надежность экстраполяционных значений ΔE° . Располагая данными о стандартном потенциале хлоридсеребряного электрода в метанол-водных смесях [1], рассчитывали значения стандартного потенциала тиоцианатсеребряного электрода E_m^0 (табл. 1). Термодинамические характеристики переноса (H^+ , NCS^-) ионов из воды в метанол-водные смеси рассчитаны в шкале мольных долей с целью рассмотрения изменений термодинамических характеристик в системах, содержащих одно и тоже количество частиц. Стандартные энергии Гиббса переноса определяли по формуле

$$\Delta_i G^\circ = -F [(E_N^\circ)_s - (E_N^\circ)_w].$$

Стандартные энтропии переноса рассчитывали по температурной зависимости $\Delta_i G^\circ$, аппроксимированной полиномом вида

$$\Delta_i G^\circ = A + B(T - T_0) + C(T - T_0)^2,$$

где $T_0 = 298,15$ К,

тогда

$$\Delta_i S^\circ = -\partial(\Delta_i G^\circ)/\partial T.$$

Значения стандартной энтальпии переноса находили из известного термодинамического соотношения

$$\Delta_i H^\circ = \Delta_i G^\circ + T\Delta_i S^\circ.$$

Значения $\Delta_i G^\circ$, $T\Delta_i S^\circ$, $\Delta_i H^\circ$ переноса (H^+ , NCS^-) ионов приведены в табл. 2.

Стандартные энергии Гиббса переноса имеют отрицательные значения в области массовой доли смешанного растворителя до 70 % метанола и положительные при высоком содержании неводного компонента. Отрицательные значения $\Delta_i G^\circ$ (H^+ , NCS^-) свидетельствуют о том, что процесс переноса ионов из воды в смешанный растворитель термодинамически благоприятен. Это связано с тем, что определяющий вклад в изменение $\Delta_i G^\circ$ с составом смешанного растворителя вносит энтальпийная составляющая, в то время как для хлороводорода (H^+ , Cl^-) [1] определяющий вклад в изменение $\Delta_i G^\circ$ (H^+ , Cl^-) вносит энтропийная составляющая. Положительные значения $\Delta_i G^\circ$ (H^+ , NCS^-) при дальнейшем увеличении содержания неводного компонента свидетельствует о пересольватации ионов (H^+ , NCS^-). Положительные значения энтропии переноса $\Delta_i S^\circ$ (H^+ , NCS^-) указывает на меньшую упорядоченность сольватных оболочек в смешанном растворителе по сравнению с водой. Эндотермичность $\Delta_i H^\circ$ в области высокого содержания неводного компонента подтверждает факт пересольватации ионов (H^+ , NCS^-) молекулами метанола. Изменение термодинамических характеристик переноса с ростом температуры свидетельствует о разрушающем действии температуры на структуру растворителя. Обнаруженные качественные различия термодинамических характеристик переноса (H^+ , NCS^-), и (H^+ , Cl^-)

Значения стандартного потенциала тиоцианатсеребряного электрода E_m^0
в смесях метанола с водой

Массовая доля MeOH, %	T, K							S (B)
	273,15	278,15	288,15	298,15	308,15	318,15	328,15	
0	0,0892	0,0895	0,0898	0,0885	0,0877	0,0864	0,0847	0,0001
10	0,0867	0,0876	0,0887	0,0894	0,0895	0,0888	0,0871	0,0002
30	0,0959	0,0959	0,0964	0,0964	0,0957	0,0943	0,0927	0,0002
50	0,1112	0,1104	0,1087	0,1064	0,1039	0,1014	0,0995	0,0002
70	0,1178	0,1146	0,1093	0,1036	0,0984	0,0937	0,0899	0,0002
90	0,0905	0,0841	0,0732	0,0631	0,0516	0,0415	0,0306	0,0002
100	-0,0383	-0,0413	-0,0471	-0,0553	-0,0634	-0,0726	-0,0810	0,0003

Термодинамические характеристики переноса ионов (H^+ , NCS^-) [кДж/моль]

Массовая доля MeOH, %		Температура, К						
		273,15	278,15	288,15	298,15	308,15	318,15	328,15
10	$\Delta_t G^0$	0,04	-0,03	-0,11	-0,31	-0,41	-0,47	-0,48
	$T\Delta_t S^0$	4,23	4,02	3,56	3,07	2,53	1,95	1,33
	$\Delta_t H^0$	4,27	3,99	3,45	2,76	2,12	1,48	0,85
30	$\Delta_t G^0$	-1,29	-1,27	-1,31	-1,46	-1,50	-1,51	-1,54
	$T\Delta_t S^0$	2,12	2,01	1,77	1,51	1,23	0,92	0,59
	$\Delta_t H^0$	0,83	0,74	0,46	0,05	-0,27	-0,59	-0,95
50	$\Delta_t G^0$	-3,25	-3,16	-3,00	-2,95	-2,84	-2,76	-2,78
	$T\Delta_t S^0$	-4,44	-4,16	-3,56	-2,92	-2,22	-1,47	-0,66
	$\Delta_t H^0$	-7,69	-7,32	-6,56	-5,87	-5,06	-4,23	-3,44
70	$\Delta_t G^0$	-4,43	-4,12	-3,63	-3,27	-2,91	-2,64	-2,51
	$T\Delta_t S^0$	-15,70	-14,89	-13,15	-11,26	-9,21	-7,00	-4,64
	$\Delta_t H^0$	-20,13	-19,01	-16,78	-14,53	-12,12	-9,64	-7,15
90	$\Delta_t G^0$	-2,41	-1,80	-0,80	-0,03	0,92	1,68	2,49
	$T\Delta_t S^0$	-27,49	-27,30	-26,85	-26,31	-25,67	-24,93	-24,08
	$\Delta_t H^0$	-29,90	-29,10	-27,65	-26,34	-24,75	-23,25	-21,59
100	$\Delta_t G^0$	9,69	9,95	10,45	11,02	11,63	12,29	12,84
	$T\Delta_t S^0$	-13,89	-14,57	-15,97	-17,43	-18,95	-20,54	-22,18
	$\Delta_t H^0$	-4,20	-4,62	-5,52	-6,41	-7,32	-8,25	-9,34

ионов в зависимости от состава смешанного растворителя и температуры объясняются специфическим электронным строением тиоцианат-иона. Это вызвано возможностью участия тиоцианат-иона в образовании водородных связей с молекулами растворителя благодаря наличию неподеленных электронных пар.

Список литературы: 1. *Elsemongy M. M.* Solvent effect on standard electrode potential. Part III. Silver-silver chloride electrode in methanol-water mixtures//*J. Electroanal. Chem.* 1978. **90**. P.67—75. 2. *Dash U. N., Padhi M. C.* Thermodynamics of the silver-silver thiocyanate electrode in water+methanol, +ethanol, +1-propanol, +2-propanol and +glycerol mixtures//*Thermochim. acta.* 1983. **60**, N2. P. 243—249. 3. *Patra C., Das P. K.* Thermodynamics of the transfer of (H⁺, SCN⁻) from water to methanol-water mixtures from study of silver-silver thiocyanate electrodes//*Thermochim. acta.* 1982. **53**, N3. P. 357—360. 4. *Бейтс Р.* Определение pH: Теория и практика: Пер. с англ. — 2-е изд. испр. Л., 1972. 80 с. 5. *Venderzee C. E., Smith W. E.* The silver-silver thiocyanate electrode//*J. Amer. Chem. Soc.* 1956. **78**, N4. P. 721—725. 6. *Органические растворители*/Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. М., 1958. 518 с. 7. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества: 4-е изд. М., 1974. 408 с.

Поступила в редколлегию 05.02.88

СОДЕРЖАНИЕ

Александров В. В., Бережная Т. А., Бороденко В. И., Батукова М. А. Кондуктометрические измерения в системе метанол-диоксан и 2-пропанол-диоксан при 298,15 К	3
Хименко М. Т., Карпушина С. А., Литинская В. В. Фактор Кирквуда в системе ацетон-метанол	6
Вьюнник И. Н., Губский С. М. Политермическое исследование свойств растворов электролитов в <i>n</i> -пропанол. II. Электрическая проводимость и диссоциация бромиды тетраэтиламмония	9
Вьюнник И. Н., Белоус С. А., Жолновач А. М. Исследование равновесий ионных пар перхлоратов лития и натрия в смесях ДМСО и EtAc	11
Колесников В. Н., Юдин Б. А. Влияние примеси натрия на свойства контактов СОК 15 м (КМК-А10м)	14
Тихонов А. И., Ярных Т. Г., Грицан Л. Д., Святская Т. Н. Физико-химические характеристики спиртовых настоек прополиса	16
Калузин В. Д., Бородкина А. А. Химическое и контактное осаждение серебра на стекло из водных растворов	19
Калузин В. Д., Опалева Н. С., Науменко Т. А. Процессы в подслоях из PbS и PbO_2 при электролитическом свинцевании диэлектриков	22
Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Правда А. А. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 7.	25
Ларин В. И., Пенцова Г. В., Степанов Н. Н., Чеканова Л. И., Переверзева Е. Б., Радченкова А. П. Изучение процесса осаждения гидроксида алюминия при электролизе растворов алюмината натрия	29
Логинова Л. П., Решетняк Е. А., Дилавераки Е, Сузая Т. Н. Влияние способа оценки коэффициентов активности ионов кальция на результаты градуировки установок с кальций-селективным электродом	33
Логинова Л. П., Маслий, О. Г., Помочева Г. В. Разработка методики определения нитрат-ионов в растворе методом ионометрии	36
Бугаевский А. А., Мерный С. А., Холин Ю. В. Имитационное моделирование при выборе условий эксперимента по дискриминации гипотез о составе комплексных соединений в растворе	38
Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Ионизация и таутомеризация нейтральной формы тимолового синего в ацетонводных смесях	42
Перьков И. Г., Зыонг Ван Хьен, Ле Динь Так. Димеризация и распределение 1-(2-пиридиллазо)-2-нафтола (ПАН) в системе водно-солевой раствор — органический растворитель	47
Дрозд А. В., Арцебашев Г. В., Суарес Р. П. Одновременное спектрофотометрическое определение висмута и свинца с дитизионом	51
Дрозд А. В., Арцебашев Г. В. Использование оценки величины обусловленности при выборе оптимальных аналитических длин волн в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе	54
Перьков И. Г., Подпружников Ю. В., Климов В. Г. О возможности одновременного флуориметрического определения алюминия и галлия с люмогаллионом	58
Орлов В. Д., Колос Н. Н. Реакции <i>o</i> -фенилендиамин с карбонильными соединениями — удобный путь к азотсодержащим гетероциклам	62
Орлов В. Д., Троян В. Н., Тарахно З. Н. Таутомерия 1,5-диарил-4-карбозтокси-1-циклогексен-3-онов	71
Дегтярева Э. В., Маракина Л. Д., Сувор Ю. Н., Соболев Г. Н., Зинсу Ж. Ч. Пластфикаторы на основе неионогенных ПАВ и высокомолекулярных соединений	75
Зубилин И. Г., Боур-Москаленко З. О., Чезганов С. А., Слободской С. А., Медведовская Е. А. Расчет термодинамических параметров реакций паровой конверсии компонентов сырого коксового газа	79
Юшко В. К., Чурило А. А. Синтез и исследование кислотных свойств поли- α (<i>N</i> -ароиламино)-акриловых кислот и их модельных соединений	81
Тихонов А. И. Технология и физико-химические свойства аэрозоля «Пропомизоль»	84

Ищенко И. К., Ткач Л. П., Чалая Н. М., Яхно Н. И. Изучение строения комплексов полиакриламида и его низкомолекулярных аналогов	87
Красноперова А. П., Шендерович И. Б., Юхно Г. Д., Углова В. В. Исследование адсорбции хлоридов и сульфатов из растворов на поверхности углеродистой стали марки Ст.3	91
Александров В. В., Рубцов В. И., Фокин Е. А. Термодинамические характеристики переноса (H^+ , NCS^-) ионов из воды в смеси метанол—вода при различных температурах	93

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

**ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**
№ 319

Электрoхимия. Ионные равновесия в растворах

Редактор *З. Н. Щегельская*
Художественный редактор *В. Е. Петренко*
Технический редактор *Л. Т. Ена*
Корректор *Л. Н. Быкова*

№ 12780-ИОБ

Сдано в набор 05.01.88. Подписано в печать 22.07.88. БЦ 16441.
Формат 60×90/16. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 6,25. Кр.-отт. 6,5. Уч.-изд. л. 7. Тираж 500 экз.
Изд. № 1637. Зак. 1912. Цена 1 р.

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

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

435-14