

это является следствием уменьшения различия между твердой и жидкой фазами при приближении к точке кристаллизации. Изменение межфазной энергии $\theta_{тж}$ при понижении температуры от T_s до температуры максимального переохлаждения, рассчитанное с помощью линейной экстраполяции $\sigma_{ж}(T)$ в область больших переохлаждений по данным работы [6], составляет 160—180 мДж/м² или $\Delta\sigma_{тж} \approx 0,3\sigma_{тж}(T_s)$.

Авторы выражают благодарность проф. Н. Т. Гладких за полезные обсуждения результатов.

Список литературы: 1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с. 2. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 232 с. 3. *Овсиенко Д. Е.* Зарождение центров кристаллизации в переохлажденных жидких металлах. — Пробл. современ. кристаллографии. — М.: Наука, 1975, с. 127—149. 4. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок / Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 5, с. 196—212. 5. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. — М.: Мир, 1978. — 400 с. 6. *Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озниец Д. Г.* Исследование поверхностного натяжения и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с. 82—85. 7. *Карашев А. А., Задумкин С. Н., Кухно А. И.* Зависимость поверхностного натяжения галлия от температуры и его межфазное натяжение на границе с некоторыми неполярными органическими жидкостями. — Поверхностные явления в расплавах. — К.: Наук. думка, 1968, с. 219—225. 8. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В.* Размерный эффект при смачивании. — Физика и химия обработки материалов, 1979, № 2, с. 96—103.

Поступила в редколлегию 10.01.85.

УДК 539.234

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук,
А. В. КУЗНИЧЕНКО, канд. физ.-мат. наук,
В. Н. СУХОВ, А. Л. САМСОНИК, канд. физ.-мат. наук,
В. И. МАЙСТРЕНКО, Т. И. БОРОВСКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Bi—Sb В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Конденсированные пленки все чаще применяют как объекты для научных исследований, а в современных технологических разработках широко используют композиционные материалы в пленочном состоянии, а также различные многокомпонентные пленки сплавов и химических соединений.

Исследования фазовых равновесий в многокомпонентных высокодисперсных системах принципиально новы в физико-химии высокодисперсных материалов. Анализ известных экспериментальных методов, используемых для построения диаграмм состояния массивных систем, указывает на их ограниченное применение для дисперсных систем [1].

Среди методов построения диаграмм состояния для конденсированных пленок наиболее перспективен метод Векшинского [2], позволяющий получить изотермическое сечение диаграммы состояния для двойных и тройных систем. В работе [3] электронографически исследовалось изотермическое сечение диаграммы состояния в пленках Al—Si переменного состава. Обнаружено, что понижение толщины пленок до 15 нм приводит к снижению температуры фазовых и структурных превращений, а также к значительному увеличению растворимости меди в α -твердом растворе по сравнению с массивом. В приближении теории регулярных растворов предсказываются особенности на диаграммах состояния систем Al—Si и Zr—C [4, 5]. Этими работами практически ограничены данные по диаграммам состояния высокодисперсных систем.

Настоящая работа посвящена разработке методики изучения диаграмм состояния для конденсированных пленок сплавов. Основное внимание уделено методике препарирования пленок переменного состава и состояния и проверке применимости известных методов для определения концентраций в пленках сплавов. Последняя задача представляет также самостоятельный интерес, обусловленный экспериментальными сложностями точного определения концентраций в дисперсных многокомпонентных системах. Для этих целей выбрана хорошо исследованная в массиве система с диаграммой состояния типа сигары Bi—Sb.

Пленки сплавов переменного состава получены конденсацией в вакууме чистых компонентов по методу, аналогичному методу Векшинского, с последующим созданием вдоль подложки градиента температур. Толщина пленок в различных экспериментах варьировалась в пределах 10^3 — 10^4 нм. В таком состоянии пленки сплава выдерживали до установления термодинамического равновесия по толщине пленки.

В результате на подложке реализуется непрерывный набор состояний сплава, соответствующий выбранному в эксперименте диапазону изменения концентраций и температуры. На рис. 1,а приведена типичная макрофотография пленки Bi—Sb переменного состава и состояния, на которой выделены различные области, разделенные границами. Положение границ на пленках воспроизводимо и определяется только концентрациями компонентов и температурой подложки. Исследования макроструктуры пленок с помощью оптической и электронной микроскопии показали, что в пределах однородных областей пленки имеют одинаковую микроструктуру, соответствующую состоянию сплава. Выше линии AC наблюдаются частицы только сферической формы (рис. 1,б), между AC и AB — сферические частицы наряду с ограниченными (рис. 1,в), а ниже AB — сплошная поликристаллическая пленка (рис. 1,г).

Микроскопические и рентгеновские исследования структуры пленок и их анализ позволил идентифицировать области, разделенные границами, в соответствии с диаграммой состояния изученного сплава. Линии AB и AC являются соответственно линиями солиду-

са и ликвидуса для диаграммы состояния типа сигары. Так как при приближении к линии ликвидуса количество кристаллической фазы плавно уменьшается, то различие в микроструктуре пленок ниже и выше линии ликвидуса незначительно. Поэтому положение гра-

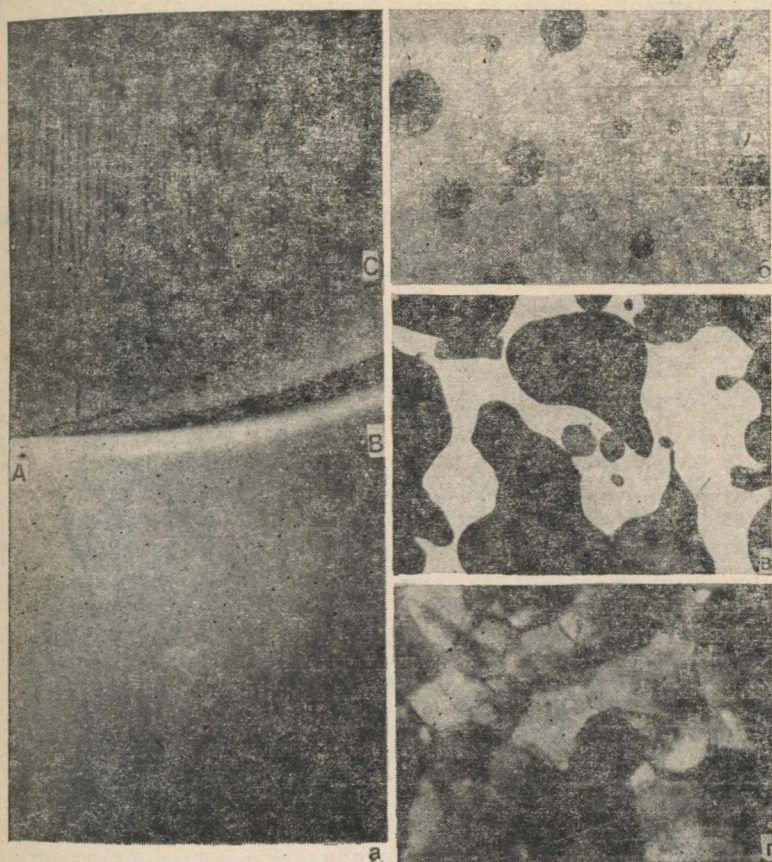


Рис. 1. Макрофотография пленки сплава Bi — Sb (a) и микрознимки двухкомпонентных пленок, соответствующие различным областям диаграммы состояния (б — жидкая фаза, в — жидкая и кристаллическая фазы, г — кристаллическая фаза)

ницы раздела однофазной и двухфазной областей можно определить по данным микроскопических исследований (пунктир, рис. 1, a).

Для количественного построения «Т-с» диаграммы необходимо определить концентрации компонентов и температур по границам сосуществования фаз. Температуру измеряли в фиксированных точках подложки и это позволяло определять по распределению температуры вдоль подложки температуру в любой заданной точке.

Для определения концентраций компонентов использовали два метода: рентгенорадиометрический энергодисперсионный анализ (РРА) и рентгеновская дифрактометрия.

Метод РРА реализован на опытной установке, в которой в качестве анализатора использовался Si (Li)-детектор [6]. Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) в образцах применяли источник ионизирующего излучения на основе

Am-241. Активность источника изменялась в пределах $0,74 \cdot 10^{10} \div 6 \cdot 10^{10}$ Бк.

При измерении особое внимание уделяли системе возбуждения, в которой конструкция держателей источников ионизирующего излучения и образцов были выполнены в одной сборке с учетом радиационной безопасности и оптимального соотношения между выходом ХРИ и диаметром коллимирующего отверстия. Держатели изготовили из химически чистых металлов (медь, олово, свинец). Диаметр коллимирующего отверстия от 0,5 до 4 мм.

Анализ Bi проводили по L_{α} , а Sb по K_{α} -линиям. Эталонные образцы чистых компонентов и сплавов различных концентраций также получали методом вакуумной конденсации, чтобы избежать ошибок, связанных с качеством поверхности. Анализиру-

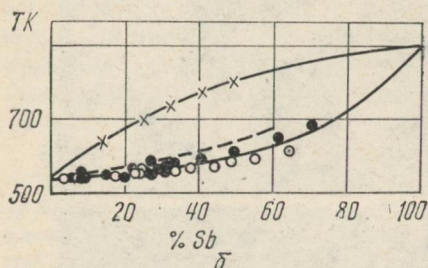
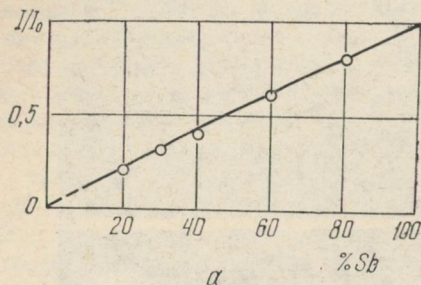


Рис. 2. График зависимости относительной интенсивности выхода ХРИ от концентрации Sb в пленках сплава Bi—Sb (a) и диаграмма состояний системы Bi—Sb (○ — данные рентгеновской дифрактометрии, ● — РРА)

емые и эталонные образцы представляли собой «тонкие» излучатели постоянной массы и площади. После измерения интенсивности ХРИ от образца, концентрацию компонентов в нем определяли по экспериментальному графику $I/I_0 = f(c)$ (рис. 2, а) (I_0 — интенсивность излучателя из чистой сурьмы, I — интенсивность ХРИ исследуемого образца, c — концентрация сурьмы в пленке сплава). Предварительная калибровка позволила избежать ошибок, обусловленных избирательным возбуждением, поглощением и атомным номером [7]. Результаты исследования концентраций компонентов в пленках сплавов Bi—Sb представлены на «Т—с» диаграмме (рис. 2, б). Точность измерений определялась градиентом концентрации компонентов в пленке и по оценкам она не превышала 1,5 %.

Для определения концентрации в тонких пленках системы Bi—

Sb использовали также метод рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что во всем интервале концентраций система Bi—Sb представляет собой твердый раствор, что согласуется с литературными данными. Кроме того, известно, что для данной системы параметр решетки (a) линейно зависит от концентрации [8]. Согласно полученным данным параметр решетки тонкопленочной системы Bi—Sb линейно уменьшается от $a = 4,545 \text{ \AA}$ (исх. обр. Bi), до $a = 4,318 \text{ \AA}$ (исх. обр. Sb). Это соответствует закону Вегарда и позволяет по градуировочному графику a (c) определять концентрационное содержание компонентов в пленках переменного состава.

Результаты определения содержания компонентов в бинарной пленке Bi—Sb переменного состава методом рентгенорадиометрического анализа и методом рентгеновской дифрактометрии хорошо согласуются между собой (рис. 2,б).

В результате исследований диаграммы состояний системы Bi—Sb (рис. 2,б) положение ликвидуса, определенное по результатам микроскопических исследований морфологии пленок, совпадает с данными работы [8]. Положение линии солидуса, определенное по результатам РРА и рентгеновской дифрактометрии пленок переменного состава, согласуется с данными работ [8, 9].

Список литературы: 1. Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В. Диаграммы равновесия металлических систем.— М.: Гостехиздат, 1956—399 с. 2. Векшинский С. А. Новый метод металлографического исследования сплавов.— М.: Гостехиздат, 1944.— 252 с. 3. Палатник Л. С., Бойко Б. Т. О диаграмме состояний сплавов. Al—Cu в тонких пленках.— Физика металлов и металловедение, 1961, 11, № 1, с. 123—127. 4. В. Б. Федоров, М. А. Гурский, Л. И. Трусов и др.— Метастабильные диаграммы состояния двухкомпонентных систем / —Порошковая металлургия, 1981, № 3, с. 56—59. 5. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. И. Физические явления в ультрадисперсных средах.— М.: Энергониздат, 1984.— 224 с. 6. Установка рентгенорадиометрического анализа с двухступенчатым источником возбуждения / А. В. Кузниченко, В. Н. Лебедев, В. И. Майстренко и др.— В кн.: 33 совещ. по ядер. спектроскопии и структуре атом. ядра: Тез. докл. — Л.: Наука, 1983, с. 546. 7. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.— М.: Химия, 1982.— 207 с. 8. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.— М.: Металлургиздат, 1952.— Т.2. 608 с. 9. Геузин Я. Е., Пинес Б. Я. Энергия смещения двойных металлических систем.— Докл. АН СССР, 1951, 75, № 4, с. 532—538.

Поступила в редколлегию 10.01.85.

УДК 546.264+546.732

Н. Д. ГОРБАНЬ, канд. хим. наук,
Л. А. ШИШОЛИК, В. А. ЛАПИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ДИССОЦИАЦИИ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА КОБАЛЬТА

Карбонатные соединения кобальта широко применяют в качестве исходного материала для получения высокоэффективных оксидных кобальтсодержащих катализаторов и адсорбентов [1, 2]. Однако

термические свойства карбонатов кобальта изучены еще недостаточно. Большинство исследований в основном описательны, а зачастую и противоречивы. Практически отсутствуют данные по кинетике и механизму термической диссоциации основных карбонатов кобальта.

Приводим результаты исследования температурной зависимости упругости термической диссоциации основного карбоната кобальта состава $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 50—350 °С и давлений 0,5—150 кПа.

Эксперимент проводили с карбонатом, полученным смешением равных объемов одномолярных растворов хлорида кобальта и кар-

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{CO}_2}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{CO}_2}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{CO}_2}, \text{Па}$
57	1333	156	840	177	760
65	1480	164	1200	200	1639
75	1759	174	1919	216	2800
87	2212	181	2523	234	5065
103	2852	187	3665	248	8398
119	3759	198	6038	261	12783
132	4412	206	9864	277	21061
142	5425	215	14263	288	29860
153	6532	222	21595	301	47320
166	8398	231	32658	340	96330

боната натрия. Осаждение осуществляли по методике, приведенной в работе [3], медленно прибавляя раствор карбоната натрия к раствору хлорида кобальта при температуре 20 °С и $\text{pH} = 6,5\text{—}7,0$. Образовавшуюся суспензию насыщали оксидом углерода (4) и выдерживали в течение 10 суток. Затем осадок отделяли от маточного раствора, отмывали от хлорид-ионов и ионов натрия, сушили на воздухе до постоянной

массы. Кобальт определяли объемным трилометрическим методом [4], а оксид углерода (4) и воду — гравиметрически [2] путем разложения препарата в токе сухого азота с последующей адсорбцией газообразных продуктов реакции.

Найдено, % по массе: Co 41,63; CO_2 15,55; H_2O 31,71.

Для $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, % по массе: Co 41,55; CO_2 15,49; H_2O 31,69. Индивидуальность соединения подтверждена данными рентгенофазового и термографического анализов [3].

Давление диссоциации определяли статическим методом на установке, описанной ранее [5], с погрешностью не превышающей 2 % в каждом отдельном случае. Температуру контролировали ртутным термометром, помещенным непосредственно в разлагаемый образец, и поддерживали постоянной с точностью 2 °С. Равновесие в системе достигали с ненасыщенной и пересыщенной сторон газовой фазы. При этом за равновесное принималось давление, которое не менялось в течение времени, равного половине времени достижения равновесия. Во всем интервале исследуемых температур скорость процесса карбонизации значительно ниже скорости процесса диссоциации. Особенно медленно карбонизация протекает при температурах ниже 180 °С. Однако даже в этой области температур при достаточной экспозиции значения давлений оксида углерода (4), полученные приближением к равновесию при карбонизации и диссоциации,

подчиняется одной зависимости $\lg p_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, что свидетельствует об обратимости процесса термоллиза изучаемого карбоната кобальта.

По результатам измерения давления диссоциации (см. таблицу) методом наименьших квадратов с учетом поправки на преобразования координат [6] найдены эмпирические уравнения $\lg p_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, описывающие температурную зависимость упругости диссоциации и рассчитаны средние значения ΔH и ΔS процесса термоллиза

для различных температурных интервалов. Получены следующие уравнения и значения ΔH и ΔS диссоциации: ниже 170°C $\lg p_{\text{CO}_2} =$

$$= \left(6,05 - \frac{960}{T}\right) \pm 0,04; \Delta H =$$

$$= 18,35; \Delta S = 114,88; \text{ниже}$$

$$230^\circ\text{C} \quad \lg p_{\text{CO}_2} = \left(14,45 -$$

$$- \frac{5000}{T}\right) \pm 0,04; \Delta H = 95,56;$$

$$\Delta S = 277,85; \text{ниже } 330^\circ\text{C}$$

$$\lg p_{\text{CO}_2} = \left(11,27 - \frac{3800}{T}\right) \pm$$

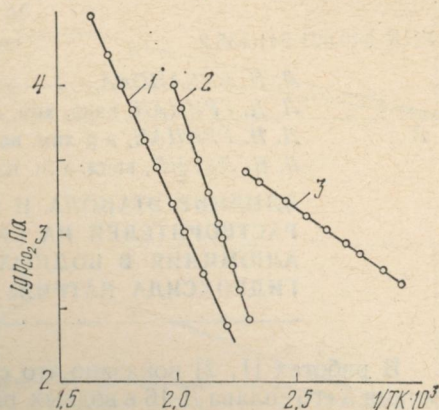
$$\pm 0,03; \Delta H = 72,62; \Delta S =$$

$$= 215,72,$$

где p_{CO_2} в Па, ΔH в кДж/моль и ΔS в Дж/моль К.

Точность определения давления диссоциации оценивали по методу [7] для выбранного уровня значимости 0,05 с учетом преобразования $p_{\text{CO}_2} = f(z)$ в $\lg p_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Из полученных данных (см. рисунок) следует, что процесс декарбонизации основного карбоната кобальта состава $\text{CoCO}_3 \times \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протекает в три стадии с разрывом зависимости $\lg p_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области температур $170\text{—}210$ и $240\text{—}290^\circ\text{C}$ и давлений 8,4 и 51,6 кПа соответственно. Такой характер изменения температурной зависимости давления диссоциации, а также наличие в системе невариантной точки ($p_{\text{CO}_2} = 48 \pm 5$ Па, $t = 115 \pm 3^\circ$) свидетельствует о том, что в процессе термической диссоциации $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуются промежуточные продукты, устойчивые в определенных интервалах температур и давлений CO_2 и сосуществующих в равновесии в невариантной точке.



Температурная зависимость давления диссоциации $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Список литературы: 1. Kubo T. and Manabe K.— J. Chem Japan, ind Chem. Sect, 1964, 67, p. 504—512. 2. Avramov L., Betshev Chr. Derivatographische Untersuchungen an einem basischen kobaltcarbonat.— Z. anorg und allg.

Chem., 1971 Bd, 383, № 1, p. 96—103. 3. Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. О взаимодействии хлорида кобальта с карбонатом натрия в водных растворах. — Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202. Вopr. физ. химии, вып. 11, с. 9—13. 4. Пришибил Г. Комплексоны в химическом анализе. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 450 с. 5. Горбань Н. Д., Чернышов А. А. Исследование температурной зависимости давления диссоциации карбоната кадмия. — Вестн. Харьк. ун-та, 1977, № 161. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 42—46. 6. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. — Л.: Наука, 1967, с. 51—93. 7. Мелентьев П. В. Приближенные вычисления. — М.: Наука, 1962. — 367 с.

Поступила в редколлегию 25.12.84.

УДК 546.621:541.135.2

Л. И. ЧЕКАНОВА,

Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук,

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,

В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук, О. М. ВЛАСОВА

ВЛИЯНИЕ ЭТАНОЛА И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ИОНИЗАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

В работах [1, 2] показано, что скорость декристаллизации алюминия и его сплава Д-16 в водных растворах гидроксидов натрия при заданной активности NaOH зависит от активности воды в системе $Al-H_2O-NaOH$. В общем виде эта зависимость выражается формулой $v = K \cdot a_{H_2O}^n$.

В настоящем сообщении приводим результаты изучения самопроизвольной ионизации алюминия в системе $Al-H_2O-C_2H_5OH-NaOH$, являющейся достаточно подходящей для проверки установленной закономерности. В приготовленных для исследования растворах NaOH различной концентрации в смесях $H_2O-C_2H_5OH$ мольная доля воды изменялась от 0 до 1.

Скорость реакции взаимодействия алюминия с водой изучали на вращающемся цилиндрическом электроде. Рабочей являлась боковая поверхность цилиндра ($S = 8 \text{ см}^2$). Образцы изготавливали из чистого алюминия (99,998 %) или из сплава Д-16 состава (%): Al 91,4 ÷ 93,5; Cu 3,8 ÷ 4,9; Mg 1,2 ÷ 1,6; Mn 0,3 ÷ 0,9; Ti 0,1; Zn 0,1; Fe до 0,5; Si до 0,5. Объем раствора 100 мл; температура 25 °C; скорость вращения электрода 1000 об/мин.

Количество растворившегося алюминия за определенный отрезок времени определялось спектрофотометрическим методом с алюмининном [3]. Он по своей чувствительности, точности и надежности выгодно отличается от гравиметрического и волюмометрического методов, что очень важно в кинетических исследованиях.

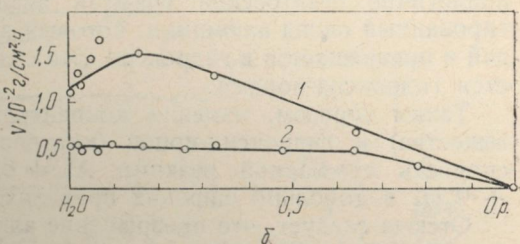
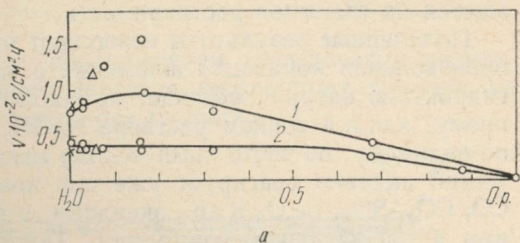
На рисунке представлены результаты изучения зависимости скорости растворения алюминия и сплава Д-16 от состава водно-этан-

нольных смесей для двух концентраций гидроксида натрия. Как видно из этих данных, скорость декристаллизации чистого алюминия и сплава в спиртовом растворе NaOH, не содержащем воды, равна нулю. Ионизация алюминия начинается лишь при введении в этот раствор воды, причем скорость этого процесса возрастает по мере увеличения ее содержания вплоть до $N_{H_2O} \approx 0,35$. При дальнейшем увеличении концентрации воды скорость растворения чистого алюминия практически остается постоянной; для сплава же она проходит через максимум.

Наблюдаемое в данном случае на кривой 2 повышение скорости декристаллизации сплава при добавлении к водному раствору NaOH небольших количеств спирта связано, по-видимому, с тем, что он, адсорбируясь на границе раздела фаз, снижает краевой угол смачивания поверхности металла, в результате чего улучшается контакт его с раствором, а это, в свою очередь, способствует более интенсивному растравливанию межзеренных и межфазных прослоек. В итоге все это приводит к увеличению истинной поверхности, более четкому проявлению ее микрогетерогенности, усилению действия микрогальванопар, следствием чего и является наблюдаемое на опыте ускорение растворения алюминия. Однако дальнейшее увеличение содержания этанола в системе приводит к снижению скорости этого процесса, так как молярная доля воды — одного из реагирующих веществ — при этом соответственно снижается.

Для сравнения изучена скорость ионизации алюминия и сплава Д-16 в растворах NaOH в смешанных растворителях вода — тетрагидрофур, вода — диоксан и вода — 1,2-диметоксиэтан, т. е. в средах, содержащих апротонные органические растворители с низкой диэлектрической проницаемостью.

Как видно из рисунка, все они в еще большей степени, чем этанол, ускоряют декристаллизацию сплава Д-16: добавление уже небольших количеств указанных растворителей к 0,73 М NaOH уско-



Зависимость скорости растворения алюминия и сплава Д-16 от состава водно-органических сред:

а — в 0,73 М NaOH, б — в 1,45 М NaOH; 1 — сплав Д-16; 2 — чистый алюминий; ○ — вода-этанол; □ — вода-диоксан; △ — вода-тетрагидрофур; × — вода-1,2-диметоксиэтан (О. р. — органический растворитель)

ряет в 1,5—2 раза процесс растворения сплава, причем этот эффект усиливается во всех трех системах с увеличением содержания неводного компонента. При этом удалось исследовать влияние лишь небольших концентраций последних, так как тетрагидрофуран, диоксан и 1,2-диметоксиэтан, образующие с водой неограниченно смешивающиеся бинарные системы, высаливаются в растворах, содержащих гидроксид натрия, вплоть до полного расслаивания системы, причем, чем выше концентрация NaOH, тем больше снижается их взаимная растворимость.

Полученные результаты позволяют прийти к выводу, что самопроизвольная ионизация алюминия в водно-этанольных растворах гидроксида натрия протекает по такому же многостадийному механизму, как и в водном растворе NaOH. Первая стадия протекает, по-видимому, по чисто химическому механизму. Известно, что алюминий активно реагирует уже при комнатной температуре с O_2 , CO, CO_2 , SO_2 , Fe_2O_3 и др. оксидами, в том числе и с водой в жидком и парообразном состоянии. Поэтому вполне вероятно, что и в водно-этанольных растворах алюминий реагирует с водой аналогично бекетовской реакции алюмотермии, образуя гидратированный оксид алюминия, который затем взаимодействует с водой и превращается в гидроксид. Эта стадия каталитически ускоряется гидроксид-ионами.

Таким образом, изменяя концентрацию воды (реагирующего вещества) и гидроксид-ионов (катализатора), можно изменять скорость суммарной реакции $Al + 6H_2O \xrightarrow{OH^-} Al(OH)_3 (H_2O)_3 + \frac{3}{2}H_2$ в довольно широких пределах.

Отсюда следует, что превращение алюминия в гидроксид в водных и в водно-органических средах нельзя интерпретировать в рамках простого механизма «растворения в щелочи». Как видно, в безводном спиртовом растворе щелочи алюминий не растворим. Нерастворим он и в расплаве NaOH [4].

Список литературы: 1. Влияние активности воды на скорость ионизации алюминия в водно-спиртовых растворах гидроксида натрия / Л. И. Чеканова, Л. Д. Грицан, Д. Н. Грицан и др. — В кн.: VI Менделеевск. дискуссия: Тез. докл. Харьков, 1963, ч. 2, с. 302. 2. Растворение алюминия и его сплавов в водно-спиртовых средах / Л. И. Чеканова, Л. Д. Грицан, Д. Н. Грицан и др. — В кн.: II Всесоюз. симпоз. по электрохимии и коррозии металлов в водно-органических и органических средах: Тез. докл. Ростов/Д, 1984, с. 172. 3. Марченко З. Н. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 502 с. 4. Дмитрук Б. Ф., Зарубицкий О. Г., Бабич Н. Н. Кинетика коррозии алюминия в гидратированном щелочном расплаве. — Укр. хим. журн. 1983, 49, № 7, с. 690—693.

Поступила в редколлегия 24.12.84.

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,
А. П. РАДЧЕНКОВА, А. П. КРАСНОПЕРОВА,
канд. хим. наук, А. А. ПРАВДА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ. СООБЩ. 6

Данная работа является продолжением исследования ингибирующего и модифицирующего действия посторонних анионов на электроосаждение меди из растворов нитрата.

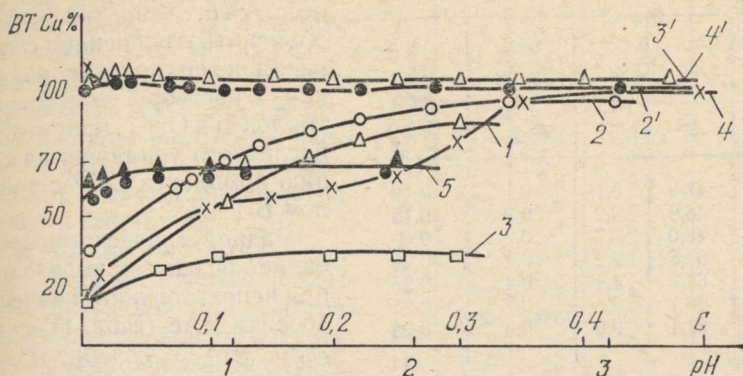


Рис. 1. Влияние pH и $[Ac^-]$ на ВТ Си. Состав раствора (моль/л): $Cu(NO_3)_2$ 0,125, добавка; 1 — б/д, 2 — 0,25 HAc, 3 — HAc (pH 0,9), 4 — NaAc, 5 — HAc, NaAc (pH 1,5); ВТкСи 1 — 5, ВТСи 2 — 4

Изучалось влияние ацетат-ионов, которые вводились в систему $Cu(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$ в виде NaAc или HAc. При радиометрическом изучении осадков меди последняя была помечена ^{14}C . Исследование проводилось согласно описанной в [1] методике.

Как следует из рис. 1, Ac^- ионы незначительно изменяют ВТк. Резкое увеличение ВТк Си при введении в раствор NaAc объясняется возрастанием величины pH в результате протонирования Ac^- -иона (рис. 2). При постоянной величине pH ингибирующее действие указанных добавок по отношению к катодной реакции восстановления NO_3^- -ионов идентично. Значительно сильнее влияние Ac^- -ионов на структуру выделяемого осадка меди. В пределах pH 1,4—2,2 в присутствии Ac^- -ионов выделяются блестящие светло-розовые слои

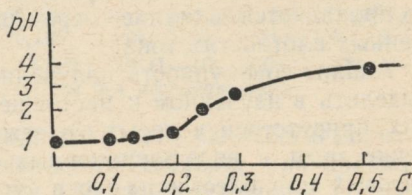


Рис. 2. Влияние pH $[Ac^-]$ на ВТСи. Состав раствора (моль/л): NaAc

меди. Микрорельеф поверхности определяется не только величиной рН электролита, но и концентрацией добавки.

Стабильность модифицирующего действия Ас^- -иона достигается при концентрации, равной 0,25 моль/л. Такое содержание добавки обуславливает восстановление NO_3^- -ионов до NO_2^- и NH_4^+ -ионов, газообразные продукты при этом не образуются. Снижение концентрации Ас^- -иона в растворе способствует частичной экранировке поверхности и образованию впадин в местах выделения газа. Как и в случае тартрат-ионов, использование в качестве добавки смеси

Таблица 1
Зависимость количеств включений Нас от величины рН

№ п/п	ВТк, %	$\delta_{\text{ср}}$ мкм	Нас в осадке ммоль $\times 10^{-3}/\text{см}^2$	Скорость осаждения мг/мин $\cdot \text{см}^{-2}$
1	47,5	3,1	0,1	0,19
2	46,9	6,2	0,2	0,18
3	48,0	9,7	0,2	0,19
4	67,8	2,2	0,2	0,25
5	67,0	4,4	0,4	0,25
6	66,1	6,8	0,7	0,25
7	67,1	9,0	0,8	0,25

Состав раствора (моль/л): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,125, Нас 0,01. рН 0,9—1,0 (1—3), 1,4—1,6 (4—7). $I_{\text{к}} = 200 \text{ А/м}^2$.

увеличении скорости осаждения металла, концентрации добавки, рН электролита и толщины покрытия, хотя скорость включения добавки падает с ростом толщины осадка. Скорость включения также снижается при снятии принудительной конвекции, особенно резко проявляется влияние перемешивания электролита при повышенных плотностях тока.

Анализ совокупности полученных результатов [1—6] позволяет выделить в изученном к настоящему времени ряду анионов те из них, присутствие которых в растворах нитрата обеспечивает выделение меди в виде равномерных плотных мелкокристаллических матовых или блестящих слоев. Эти анионы обладают способностью изменять кинетику катодного процесса путем снижения скорости побочного параллельно протекающего процесса восстановления NO_3^- -иона, вследствие чего возрастает ВТк Cu , и влияют на кристаллизационные стадии процесса электроосаждения металла, создавая условия его выделения в компактной форме (табл. 2). Такое действие изученных добавок обусловлено адсорбцией комплекса ионов меди с использованными добавками, образующихся в результате

Нас-ОП-7 только уменьшает количество выделяющихся газообразных продуктов, не подавляя полностью этот процесс. Это, вероятно, можно объяснить улучшением смачивания поверхности, в то время как в растворе, содержащем трилон Б и ОП-7, присутствие последнего усиливает адсорбцию комплекса Cu^{2+} с трилоном Б [1].

Радиометрическое исследование осадков, выделенных при использовании в качестве добавки Нас (табл. 1), показало, что включение Нас в осадок подчиняется закономерностям, установленным для винной кислоты [1]: количество включений растет при

предшествующих поверхностных химических реакций с адсорбированными анионами. Изменение состава электрохимически активной частицы, непосредственно участвующей в электродном процессе, приводит к изменению скорости разряда металлоиона. Кроме того, включение комплексов при образовании и росте сплошного слоя катодного осадка, разные количества включений в случае матовых и блестящих осадков позволяет предположить, что исследованные анионы влияют на формирование кристаллической решетки. Об этом свидетельствует и более прочная адсорбция осадком меди при наложении поляризующего тока. Опытами установлено, что при промывке водой электролитических осадков и медных подложек, выдержанных в радиоактивных растворах нитрата, содержащих тартрат-, этилендиаминтетраацетат- и ацетат-ионы, наблюдается только фоновая активность. Радиоактивность покрытий, полученных при электролизе этих растворов, практически не изменяется в этом случае.

Рассматривая различные стороны влияния изученных анионов на электроосаждение меди из растворов нитрата, можно сделать вывод, что анионы, обладающие высокой поверхностной активностью — Cl^- , дибутилнафталинсульфонат-, динафтилметандисульфонат-, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, — элиминируют процесс катодного восстановления NO_3^- -ионов. Об

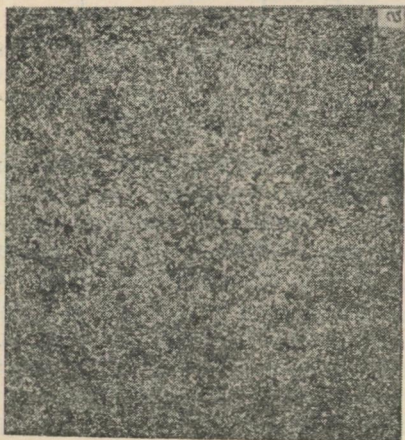
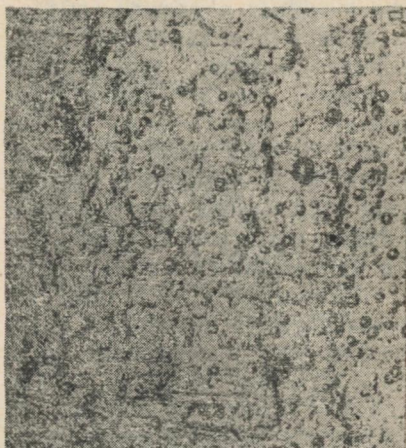
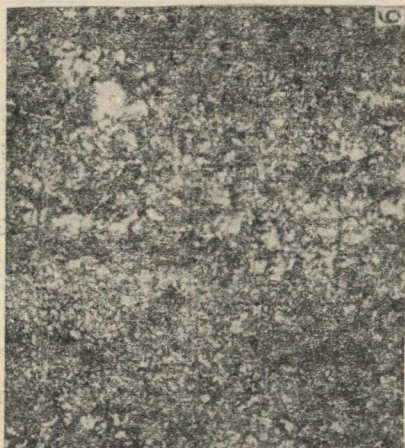
этом свидетельствует резкое возрастание ВТк Cu , достигающего 100 % при определенных концентрациях добавок, как правило не превышающих $1 \cdot 10^{-2} \text{ г — экв./л.}$ Указанные анионы способствуют выделению матовых очень мелкокристаллических покрытий меди с измерными зернами, размер которых увеличивается с толщиной осадка (рис. 3). Очень интересны в этом направлении опыты, проведенные методом радиоактивных индикаторов с использованием в качестве добавок смесей трилон Б — HCl [1] и винная кислота — NaCl (табл. 3). В первой серии опытов при меченых трилоне Б и винной кислоте активность снижалась до фоновой при

Таблица 2

Влияние скорости осаждения и гидродинамического режима на $[\text{HAc}]$ в осадке

№ п/п	ВТк, %	б. ср. мкм	Нас в осадке ммоль $\times$ $\times 10^{-3}/\text{см}^2$	Скорость осаждения, мг/мин $\cdot \text{см}^2$
1	74,1	2,3	3,5	0,26
2	80,2	3,1	4,5	0,27
3	74,4	3,8	5,3	0,25
4	77,7	4,6	5,8	0,28
5	77,7	5,4	6,3	0,27
6	71,7	6,1	7,1	0,25
7	74,4	6,9	7,6	0,25
8	75,0	7,7	8,1	0,27
9	74,0	8,5	8,5	0,26
10	76,0	9,4	8,8	0,27
11	71,0	1,5	2,9	0,54
12	66,5	2,9	4,8	0,48
13	71,0	4,3	6,5	0,51
14	71,0	5,7	8,1	0,51
15	72,0	7,2	9,1	0,53
16	71,3	8,7	9,9	0,54
17x	59,7	3,7	3,2	0,43
18x	46,2	6,6	3,8	0,34

Состав раствора (моль/л): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,125, HAc 0,25. $\text{pH} = 1,4-1,6$ I_K (А/м²) (: 200 (1—10), 400 (11—18); x — опыты без перемешивания.



$[HCl] = 2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В этом случае ВТк Си = 100 % и покрытия становились матовыми. Во второй серии опытов был взят NaCl, меченый ^{36}Cl , указанной концентрации. Как показывают приведенные данные, содержание Cl^- -иона в осадке примерно на два порядка ниже по сравнению с винной кислотой.

Эксперименты, проведенные методом радиоактивных индикаторов, позволяют сделать вывод, что механизм образования блестящих слоев связан с включением значительных количеств комплексов в кристаллическую решетку и с адсорбцией на поверхности растущего осадка, что вызывает направленность его роста, образование текстур. Этот вывод наглядно характеризуется изменением микро-рельефа поверхности, зависящего не только от природы аниона, но и от толщины слоя (рис. 3). В случае ацетат-иона, как и этилендиаминтетраацетат-иона с увеличением толщины появляется ячеистая структура с ячейками изомерной формы. Как уже было отмечено, тартрат-, этилендиаминтетраацетат- и ацетат-ионы, оказывающие столь эффективное модифицирующее действие, слабо влияют на скорость катодного восстановления нитрат-иона. Поэтому в присутствии этих анионов, как и в растворах нитрата, не содержащих добавок, наблюдается резкое снижение ВТк Си при уменьшении величины рН раствора. Установленные пределы рН стабильного улучшающего действия изученного ряда анионов, по-видимому, определяются составом и устойчивостью образующихся комплексов.

Таблица 3
Зависимость
количеств включений
NaCl от толщины
покрытия

№ п/п	ВТк %	δ, мкм	NaCl в осадке ммоль/см ² × 10 ⁻⁴	Скорость осаждения мг. мин. · см ⁻²
1	100,0	3,2	2,4	0,35
2	97,1	5,8	3,4	0,35
3	90,0	8,4	4,0	0,31
4	91,2	11,2	5,4	0,33

Состав раствора (моль/л): $Cu(NO_3)_2$ 0,125, $C_4H_6O_6$ 0,02 NaCl 0,003.
 $I_k = 200$ А/м². рН 1,45

Список литературы: 1. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 5/ Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др. — Вестн. Харьк. ун-та. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах. 1985 (в печати). 2. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 2/ Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др. — Вестн. Харьк. ун-та. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных и смешанных средах, 1983, вып. 14, с. 20—25. 3. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 3/ Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 16—22. 4. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П. Влияние ПАВ и посторонних анионов на электроосаждение меди из нитратных растворов. — В кн.: Новые технические моющие средства и ПАВ в борьбе за экономию металлов.

Рис. 3. Микроструктура осадков (210^х). Состав раствора (моль/л):

$Cu(NO_3)_2$ 0,125, добавка: а — $2,5 \cdot 10^{-3}$ $K_4P_2O_7$; б — $5 \cdot 10^{-3}$ $NaO_3SC_6H_4CH_2C_6H_4SO_3Na$; в — $1 \cdot 10^{-2}$ HAc; г — $2,5 \cdot 10^{-1}$ HAc; д, е, ж — мкм; з — 30 мкм рН 0,9 (1,2), 1,5 — 1,8 (з — е)

Уфа, 1983, с. 53. 5. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П. Влияние поверхностно-активных веществ на электроосаждение меди из растворов нитрата. — В кн.: Теория и практика применения ПАВ при электрокристаллизации металлов. Днепропетровск, 1983. с. 77—78. 6. Влияние тартрат-, этилендиаминтетраацетат- и ацетат-ионов на электроосаждение меди из растворов нитрата / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. А. Правда. — В кн.: 4 Укр. респ. конф. по электрохимии. Тез. докл., Х., 1964. с. 36—37.

Поступила в редколлегию 20.12.84.

УДК 541.13:621.793.3

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

О ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ СВИНЦА НА МЕДЬ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Механизм процесса химического осаждения свинца на медь из растворов, содержащих тиомочевину, не выяснен. Имеется предположение [1], что введение тиомочевины в растворы придает им высокую устойчивость, стабилизирует процесс химического восстановления. В имеющейся патентной литературе по вопросу химического свинцевания меди и ее сплавов роль добавок тиомочевины как компонента раствора, определяющего принципиальную возможность осуществления процесса выделения более отрицательного металла (свинца) на поверхности менее отрицательного (меди), не обсуждается. Поэтому выяснение роли компонентов раствора в этом типе химических процессов восстановления составило основу данного сообщения. Исследования проведены в растворах, содержащих в моль/л: основная соль свинца — 0,03 (или ацетат свинца — 0,09), винная кислота — 1,0, борная кислота — 0,81 и тиомочевина — 0,85.

Формально разряд ионов менее положительного металла (Pb^{2+}) на меди невозможен. Он осуществляется только в случае контакта меди с более отрицательным металлом, например, алюминием, магнием или свинцом. Однако процесс свинцевания в растворе с тиомочевинной оказывается возможным и в отсутствие контакта медного образца с менее положительным металлом. Предполагая, что в растворе может происходить восстановление, важно выяснить, какой из компонентов является восстановителем. В зависимости от состава электролита им может быть, например, винная кислота или тиомочевина. В таком случае процесс химического осаждения должен реализоваться во времени с постоянной скоростью. Он возможен на активированной поверхности диэлектрика или на металлических, платиновом или палладиевом, электродах и даже на Pb-образце (по принципу автокаталитического восстановления).

Изучение скорости химического осаждения свинца во времени показало, что она уменьшается независимо от природы соли свинца и режима осаждения (осаждение через заданные промежутки времени на новый образец и последовательное осаждение) и через 3 часа опыта близка к нулю. Такой характер этой зависимости позволяет заключить, что на Pb-образце процесс осаждения свинца оказывается невозможным. Экспериментально установлено, что на пластинках свинца толщиной до 0,2 мм в интервале опыта от 10 до 120 минут привес образца отсутствовал.

Гравиметрическими исследованиями поведения Cu-подложки в растворе химического свинцевания и в растворах компонентов раствора химического свинцевания определено, что выделение осадка свинца оказывается возможным только в случае присутствия тиомочевины в растворе. Поскольку осаждение свинца происходит и в растворе соли свинца, не содержащем винной и борной кислот, то становится ясно, что винная кислота не является восстановителем, а вводится как комплексообразующая добавка и для поддержания определенной кислотности среды.

Исследование влияния природы подложки на скорость выделения свинца показало, что на платине и на активированных поверхностях стекла или платины восстановление отсутствует. В растворах без добавок тиомочевины в присутствии других восстановителей (например, гипофосфита натрия) на медном и платиновом образцах процесс осаждения не имеет места. Инициировать процесс восстановления путем повышения температуры раствора также не удастся.

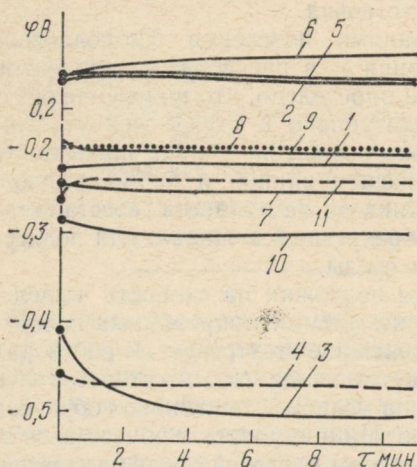
Анализ этих сведений показывает, что и тиомочевина не является восстановителем, поэтому процесс осаждения не может рассматриваться только исходя из традиционных представлений о химическом восстановлении ионов металла до металла из водных растворов.

Поскольку восстановительная стадия не обеспечивается компонентами раствора, следует предположить, что роль восстановителя выполняет один из металлов, участвующих в химическом процессе, т. е. медь. Спектрофотометрически, используя бидинхониновую кислоту [2], в растворах свинцевания обнаружено появление ионов двухвалентной меди. В связи с установлением факта перехода меди в раствор в рамках теории короткозамкнутого гальванического элемента медная основа может самопроизвольно растворяться только в случае, если ее электродный потенциал окажется отрицательнее потенциала обратимого свинцового электрода.

На рисунке представлены результаты измерений электродных потенциалов Cu- и Pb-образцов во времени в растворе свинцевания и в растворах компонентов (данные приводятся по водородной шкале). В растворах, не содержащих тиомочевину (кривые 2, 5, 6), потенциал медного электрода находится в диапазоне $+0,23 \div +0,26$ В. Потенциал Pb-электрода в растворе рабочей концентрации соли свинца без тиомочевины имеет значение $\approx -0,21$ В (кривая 9). В присутствии тиомочевины (кривые 1, 7) потенциал медного

электрода в растворе соли свинца смещается до $-0,25$ В (кривая 7), т. е. оказывается более отрицательным, чем потенциал свинцового электрода $-0,24$ В (кривая 11). В растворах без ионов свинца на медном электроде устанавливается потенциал $-0,50$ В (кривая 3), на свинцовом же электроде только $-0,30$ В (кривая 10).

Потенциал медного электрода в растворах с тиомочевинной в отсутствие Pb^{2+} -ионов оказывается значительно более отрицательным, чем величина стандартного электродного потенциала



φ — τ -зависимости на медном (1—7) и свинцовом (8—11) электродах. Растворы: 1 — $Pb(CH_3COO)_2 + C_6H_8O_6 + H_3BO_3 + (NH_2)_2CS \times CS$; 2 — $C_6H_8O_6 + H_3BO_3$; 3 — $(NH_2)_2CS$; 4 — $C_6H_8O_6 + H_3BO_3 + (NH_2)_2CS$; 5 — $Pb(CH_3COO)_2 + C_6H_8O_6 + H_3BO_3$; 6 — $Pb(CH_3COO)_2$; 7 — $Pb \times (CH_3COO)_2 + (NH_2)_2CS$; 8 — $Pb(CH_3COO)_2 + C_6H_8O_6 + H_3BO_3 + (NH_2)_2CS$; 9 — $Pb(CH_3COO)_2$; 10 — $(NH_2)_2CS$; 11 — $Pb(CH_3COO)_2 + (NH_2)_2CS$. Концентрации компонентов те же, что и в растворе свинцевания

свинцового электрода ($\varphi^0 = -0,126$ В) и реального для рассматриваемой системы потенциала ($\varphi_p = -0,240$ В). В растворах, содержащих соль свинца и тиомочевину, это соотношение потенциалов для Cu - и Pb -электродов (кривые 7 и 11) также не изменяется. Представленные данные позволяют рассматривать процесс химического восстановления как процесс обратного контактного обмена, где традиционно положительная медь оказывается отрицательнее потенциала свинцового электрода в растворе своей соли. С ростом толщины покрытия скорость восстановления снижается, так как осадок свинца, утолщаясь со временем, экранирует Cu -подложку от раствора. Восстановление свинца на свинцовом образце вообще невоз-

можно в изучаемых растворах свинцевания.

Закономерен вопрос о единственности механизма восстановления по типу обратного контактного обмена в изучаемой системе. Для этого проведен спектрофотометрический анализ количеств растворенной меди и осажденного свинца. Составленный нами материальный баланс по анодной и катодной составляющим не только подтверждает наши представления о механизме химического свинцевания, но и свидетельствует об отсутствии других возможных механизмов восстановления.

Анодная полуреакция — растворение подложки, осуществляется в результате адсорбции молекул тиомочевины на поверхности меди и образования прочных координационных соединений из молекул тиомочевины с поверхностными атомами меди с последующим переходом этих соединений в раствор. Для создания условий иони-

зации меди совершенно необходимо также, чтобы лиганд, т. е. тиомочевина, не образовывал прочных координационных соединений с ионами свинца. В противном случае состояние электродного равновесия на Рв-электроде будет характеризоваться значительным электроотрицательным значением потенциала, более отрицательным, чем потенциал медного электрода в растворе соли свинца с тиомочевинной, принцип обратного контактного обмена не реализуется (осаждения свинца не будет).

Подтверждение образования более прочных соединений медь—тиомочевина по сравнению с соединениями свинец—тиомочевина следует из формального сопоставления их устойчивости. Общая константа устойчивости для соединений меди примерно на 13 порядков выше соответствующего значения ее для свинца.

Список литературы: 1. Химические методы нанесения металлопокрытий: Обзорная информация ГОСИНТИ / Сост. А. А. Герасименко. 1978, 2 — 33 с. 2. Геншунс А. Л., Везеубова А. А., Толстых Ж. А. Фотометрическое определение меди с помощью 2, 2—бидинхониновой кислоты. — Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1961, 4, вып. 1, с. 25—27. 3. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. — Изв. АН СССР, 1959, № 206, с. 20—25.

Поступила в редколлегию. 15.12.84.

УДК 543.4

С. А. ШАПОВАЛОВ, канд. хим. наук

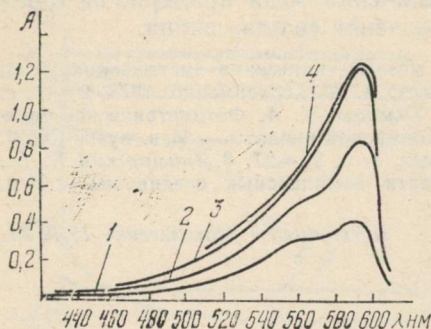
ОБ ОБРАЗОВАНИИ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ КОМПЛЕКСНЫМ КАТИОНОМ МЕДИ И БРОМФЕНОЛОВЫМ СИНИМ

Известно, что дихинолиловые и азометиновые комплексы одновалентной меди образуют с однозарядным анионом красителя бромфенолового синего (БФС) ионные ассоциаты состава $\text{CuP}_2^+\text{BFS}^-$, способные экстрагироваться смесью хлороформа и изоамилового спирта [1, 2]. Ранее показано [3], что при разных значениях pH возможно образование окрашенных экстрагируемых соединений двух типов: $\text{CuP}_2^+\text{BFS}^-$ и $(\text{CuP}_2^+)_2\text{BFS}^{2-}$ в количествах, зависящих от относительного содержания красителя. Ассоциат двухзарядного аниона БФС и азометинового комплекса меди не был изучен ранее, но обладает более интенсивной по сравнению с CuP_2BFS окраской, что позволяет разработать высокочувствительный способ экстракционно-фотометрического определения меди. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача изучить важнейшие спектрофотометрические характеристики ионного ассоциата $(\text{CuP}_2)_2\text{BFS}$.

В качестве реагента Р использовался азометин — параметиланил хинолин-2-карбальдегида. Экспериментальная часть работы,

методика получения ионного ассоциата подробно изложена в [3].

Определение оптимального интервала pH экстракции ионного ассоциата проводили при значительных (по отношению к меди) избытках реагента и БФС; избыток восстановителя — аскорбиновой кислоты — достигал примерно 100-кратного значения. При этом содержание меди, восстановителя, БФС поддерживалось постоянным, а буферные растворы вводили в таких количествах, чтобы ионная сила водной фазы сохранялась примерно одинаковой. Для каждого значения pH (в интервале от 5 до 10 единиц) ставили по три параллельных опыта. Результаты измерений оптической плотности экстрактов показали, что наиболее интенсивная окраска



Спектры поглощения ассоциата $(\text{CuP}_2)_2$ БФС (pH = 9,1; длина кюветы 1 см; $C_{\text{Cu}} = 3,10 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при

$C_{\text{БФС}}$ (моль/л):

1 — $5,81 \cdot 10^{-6}$; 2 — $9,07 \cdot 10^{-6}$; 3 — $1,5 \times 10^{-5}$; 4 — $1,22 \cdot 10^{-4}$

наблюдается при pH водной фазы 8,6—9,2. Методом насыщения подтвержден состав экстрагируемого соединения — $(\text{CuP}_2)_2$ БФС.

На рисунке представлены спектры поглощения $(\text{CuP}_2)_2$ БФС, измеренные при различных соотношениях начальных концентраций (C) меди и красителя ($C_{\text{P}} \gg C_{\text{Cu}}$, $C_{\text{P}} \gg C_{\text{БФС}}$). При относительно небольшом содержании красителя (кривая 1) в спектре проявляется полоса поглощения комплексного катиона CuP_2^+ с максимумом 579 нм. По мере увеличения относительного содержания БФС (кривые 2, 3, 4) эта полоса вырождается в пологий участок

(540—590 нм) за счет интенсивного поглощения двухзарядного аниона красителя в соединении. Максимум (612 нм) полосы поглощения $(\text{CuP}_2)_2$ БФС остается неизменным при любом соотношении начальных концентраций меди и красителя. Таким образом, полоса поглощения $(\text{CuP}_2)_2$ БФС оказывается батохромно смещенной относительно полосы поглощения водного раствора двухзарядного аниона красителя (с максимумом 592 нм и коэффициентом молярного поглощения $8,1 \cdot 10^4$ [4]). Следовательно, как и в случае соединений CuP_2 БФС [2], соединения, экстрагирующиеся с двухзарядным анионом красителя, проявляют аддитивные свойства (с одной стороны — свойства комплексного катиона CuP_2^+ , с другой — двухзарядного аниона БФС). Принимая во внимание неравноценность Р и БФС как лигандов (в отсутствие Р экстракции окрашенных соединений не наблюдается); можно заключить, что соединения типа $(\text{CuP}_2)_2$ БФС закономерно следует отнести к ионным ассоциатам.

Как показывает простой расчет, при оптимальных значениях рН экстракции ассоциата (рН около 9) степень гидролиза купроионов составляет примерно 90 %, что должно отрицательно сказываться на процессе комплексообразования. Однако заметное уменьшение оптической плотности экстракта наблюдается в тех случаях, когда экстрагирование проводится спустя 10 минут и более после приготовления водных растворов. Этот факт говорит о том, что процесс гидролиза металло-иона определяется также и кинетическими факторами.

В условиях наших опытов при значительном избытке Р по отношению к меди можно полагать, что медь практически полностью связывается реагентом, и рассматривать образование ионного ассоциата как взаимодействие двух комплексных катионов CuP_2^+ с двухзарядным анионом БФС. Условная константа этого процесса, определяемая по аналогии с [3], оказалась равной $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$, а коэффициент молярного поглощения $(\text{CuP}_2)_2 \text{ БФС} - (4,11 \pm \pm 0,04) \cdot 10^4$, т. е. большим, чем ассоциата $\text{CuP}_2 \text{ БФС}$. Изучение выполнимости закона Бугера, проведенное в широком интервале концентраций, показало, что прямолинейная зависимость оптической плотности ассоциата от начальной концентрации меди сохраняется вплоть до $C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В условиях образования ассоциата значительные избытки ионов железа, алюминия, магния, никеля, хрома, свинца, цинка не влияют на оптическую плотность экстрактов. Оказывают влияние небольшие количества тиосульфатов и роданидов, являющиеся хорошими комплексообразователями. Высокая селективность образования ассоциата обусловлена избирательным взаимодействием ионов меди с Р. Поэтому, как и следовало ожидать, наличие в системе красителя, для которого реакции комплексообразования не характерны, не повлияло на селективность. Это обстоятельство позволяет предлагать использовать изложенные свойства ионного ассоциата для разработки методик селективного и более чувствительного по сравнению с использованием $\text{CuP}_2 \text{ БФС}$ определения малых количеств меди в ряде объектов.

Список литературы: 1. Адамович Л. П., Шаповалов С. А. Экстракционно-фотометрическое определение меди (I) в виде ассоциатов ее комплексов с бромфеноловым синим. — Журн. аналит. химии, 1982, 37, вып. 10, с. 1782—1784. 2. Гершунс А. Л., Шаповалов С. А., Адамович Л. П. Ионные ассоциаты Си (I)-комплексов азометинов хинальдинового альдегида и аналогов 2,2'-дихинолила с бромфеноловым синим. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1983, 26, вып. 4, с. 414—417. 3. Адамович Л. П., Шаповалов С. А., Гершунс А. Л. К вопросу о составе ионных ассоциатов комплексов Си(I) с 2,2'-дихинолилом. — Депон. в ОНИИТЭХИМ, X., № 963 хп—Д81, 1981, 9 ноября. 4. Индикаторы / Под общ. ред. Э. Бишоп / Пер. с англ. И. В. Матвеевой. — М.: Мир, 1976. — Т.1, 496 с.

Поступила в редколлегию 14.12.84.

Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук,
О. Г. МАСЛИЙ, Л. М. ЛЯХ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ТЕТРАФТОРБОРАТ-ИОНОВ

Реакции осаждения тетрафторборат-ионов ионами калия, оние-выми катионами нитрона, диантипирилметана (ДАМ) и его производных используются как для гравиметрического, так и для титриметрического определения бора в виде BF_4^- [1—3]. Предложенные в [1] методики титриметрического определения BF_4^- довольно трудоемки, так как в них этапу кислотно-основного титрования предшествуют операции фильтрования, промывки и растворения осадка RHF_4 , где R — ДАМ или его производные.

Наличие BF_4^- -селективных электродов позволяет осуществлять потенциометрическую индикацию конечной точки в осадительном титровании BF_4^- -ионов. При подходящем выборе условий потенциометрическое титрование обеспечивает меньшую погрешность результатов определения, чем прямая потенциометрия. В [4] описано использование BF_4^- -селективных электродов для индикации конечной точки титрования (КТТ) BF_4^- -ионов тетрафениларсонийхлоридом. В данной работе исследовалась возможность осадительного титрования BF_4^- -ионов другими, более доступными титрантами: хлоридом калия, нитроном, диантипирилметаном, диантипирилпропилметаном (ДАПМ), диантипирилфенилметаном (ДАФМ). Состав осадков, образуемых органическими осадителями: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{BF}_4$ (I) при осаждении нитроном, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2\text{BF}_4$ (II) при осаждении ДАМ, $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{BF}_4$ (III) в случае ДАПМ, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{BF}_4$ (IV) в случае ДАФМ.

Для индикации КТТ использовали электроды ЭМ— BF_4 —01 в цепи с хлоридсеребряным полуэлементом ЭВЛ—1МЗ, титруемый раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. КТТ находили по интегральным и дифференциальным кривым титрования.

На рис. 1 представлены кривые титрования 0,1 моль/л NaBF_4 раствором KCl и уксуснокислыми растворами нитрона, ДАМ, ДАПМ, ДАФМ с молярной концентрацией титранта 0,2 моль/л.

Судя по данным литературы [1, 5], растворимость осадков I, III, IV почти одинакова, однако при титровании нитроном наблюдается более резкий скачок э. д. с. Достоверность литературных данных по растворимости подлежит сомнению, так как в соответствующих исследованиях отсутствовали простые и надежные методы контроля состава растворов при насыщении, а при длительном насыщении на растворимость влиял медленный гидролиз BF_4^- -ионов. Для выяснения причины различия кривых титрования нами измерена растворимость осадков I, II, III методом прямой потенциометрии с BF_4^- -селективным электродом. Насыщение, как показал опыт,

достигалось при перемешивании раствора с осадком I в течение 50—60 мин, с осадками II и III — в течение 30 мин. За это время продукты гидролиза BF_4^- -ионов образуются в пренебрежимо малых количествах, так как скорость гидролиза мала [5]. Полученные в этих условиях данные (таблицы) позволили рассчитать произведения растворимости осадков.

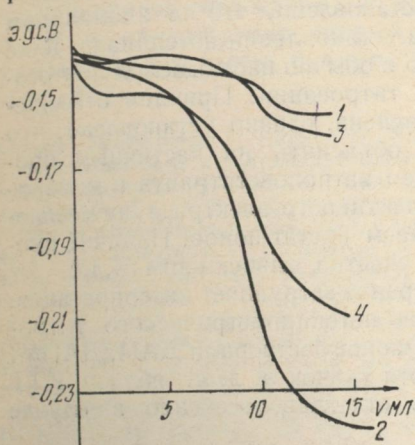


Рис. 1. Кривые титрования 20 мл 0,1 моль/л NaBF_4 0,2 моль/л KCl (1), нитроном (2), ДАМ (3), ДАПМ (4)

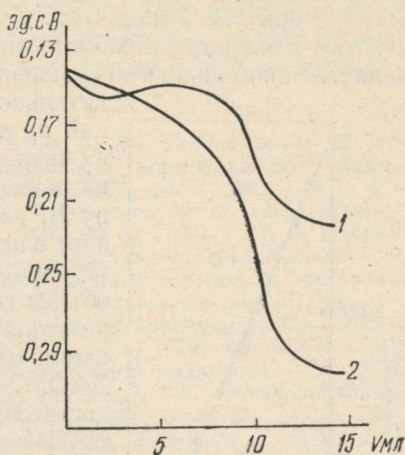


Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые титрования 20 мл 0,1 моль/л NaBF_4 0,2 моль/л ДАПМ в уксусной кислоте (1:1)

Таким образом, наличие наиболее отчетливого скачка при титровании с помощью нитрона согласуется с минимальной растворимостью осадка I. Судя по величине K_s и опытным данным по титрованию, с помощью нитрона можно титровать растворы, содержащие

Осадок	Растворимость при 25 °С, моль/л		
	Данные литературы	Наши данные	K_s , наши данные
I	$8,25 \cdot 10^{-4}$ [5]	$(4,99 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
II	—	$(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
III	$7,33 \cdot 10^{-4}$ [1]	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
IV	$6,33 \cdot 10^{-4}$ [1]	—	—

больше $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л BF_4^- -ионов, анализ более разбавленных растворов требует применения специальных расчетных методов для нахождения КТТ.

При растворении препарата нитрона ч. д. а. в растворе уксусной кислоты с массовой долей 10 % остается смолистый остаток, поэтому раствор титранта необходимо фильтровать и стандартизовать по навескам NaBF_4 или KNO_3 .

Кривые титрования BF_4^- -ионов с помощью ДАМ, ДАПМ, ДАФМ имеют аномальный характер в начале кривой и заметно отклоняются от теоретической кривой титрования (рис. 2). При построении теоретической кривой учитывалась растворимость осадка и мешающее влияние на потенциал BF_4^- -селективных электродов ацетат-ионов, содержащихся в растворе титранта ($K_{\text{BF}_4, \text{Ac}}^{\text{Pot}} = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{-4}$, при $I = 1$ моль/л [6]). Установлено, что на аномальном участке в начале кривой кинетика установления потенциала тоже является аномальной по сравнению с обычно наблюдаемой при оса-

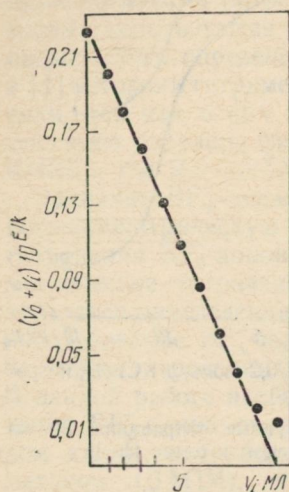


Рис. 3. Определение КТТ по методу Грана при титровании 20 мл 0,1 моль/л NaBF_4 0,2 моль/л KCl при 2°C ; $k = 0,0446$

дительном титровании. Причина отклонений не выяснена, однако установлено, что их нельзя объяснить ни частичным проникновением катионов титранта в мембрану BF_4^- -селективного электрода, ни мешающим влиянием ацетат-ионов. Наличие аномального участка зависимости э.д.с. от объема титранта затрудняет интерпретацию результатов потенциометрического титрования BF_4^- -ионов растворами ДАМ, ДАПМ, ДАФМ, хотя скачок э. д. с. вблизи КТТ достаточно отчетлив, особенно в случае ДАПМ.

Преимуществами KCl как титранта являются высокая степень чистоты исходного препарата и возможность приготовления стандартных растворов по навеске KCl . Однако растворимость KBF_4 достаточно высока: при 25°C $\lg K_s = -2,86$ [7]. Для снижения растворимости и уменьшения связанных с этим погрешностей титрование проводили при низкой температуре (при 0°C $\lg K_s = -3,79$ [7]) и в водно-этанольном растворе. Как показало сравнение ин-

тегральных и дифференциальных кривых титрования раствором KCl , при понижении температуры скачок титрования становится более отчетливым, в то время как добавки этанола практически не изменяют величину скачка, более того, кривая титрования становится более пологой.

Реакция осаждения KBF_4 при низкой температуре (2°C) использовалась также при титровании по методу Грана [8], который рекомендован для случаев повышенной растворимости осадка. Для расчета ординаты графика Грана $(v_0 + v_i) 10^{E/k}$, где v_0 — начальный объем анализируемого раствора, v_i — объем добавленного титранта, использовали экспериментальные значения угловых коэффициентов k (рис. 3).

При локализации КТТ с помощью дифференциальной кривой титрования и при титровании по методу Грана относительная погрешность определения от 0,01 до 0,1 моль/л BF_4^- -ионов составляла

около 1%, если использовали растворы титранта с молярной концентрацией, в 5—10 раз превышающей определяемую концентрацию.

Таким образом, для анализа растворов, содержащих около 0,1 моль/л BF_4 -ионов, можно применять потенциометрическое титрование уксуснокислым раствором нитрона, а также раствором KCl при низкой температуре с локализацией КТТ по дифференциальной кривой титрования и по методу Грана. При увеличении отношения концентрации титранта к определяемой концентрации удается анализировать более разбавленные (до 0,01 моль/л) растворы BF_4 .

Список литературы: 1. Акимов В. К., Бусев А. И., Анджапаридзе Д. И. Гравиметрическое и титриметрическое определение бора с помощью производных антипирина.— Журн. аналит. химии, 1971, 26, с. 2434—2436. 2. Lucchesi C. A., De Ford D. C. Gravimetric determination of boron. Precipitation as nitron fluoroborate. Anal. Chem., 1957, 29, p. 1169—1171. 3. Власенко У. С., Балясная Ж. С. Методы анализу борфтористоводневої кислоти.— Вісн. Харків. політехн. ін-ту, 1972, № 70 (технологія неорган. речовин), с. 23-25. 4. Smith M. J., Manahan S. E. Low-temperature precipitation titration of perchlorate and tetrafluoroborate with tetraphenylarsonium chloride and ion-selective electrodes.— Anal. chim. acta, 1969, 48, p. 315—319. 5. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений.— М.: Госхимиздат, 1956.—718 с. 6. Логинова Л. П., Маслий О. Г. Селективность электродов EM-BF_4 —01 в водных растворах.— Х., 1984, рукопись деп. в УкрНИИНТИ, № 1590 Ук — 84 Деп. 7. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости.— Новосибирск: Наука, 1983. 8. Grans G. Determination of the equivalent point in precipitation titration.— Acta chem. scand., 1950, 4, p. 559—577.

Поступила в редколлегию 14.12.84.

УДК 541.123.23+543.42.062

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

ОБ ИНДИКАТОРНОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТ СРЕДНЕЙ СИЛЫ. ДИССОЦИАЦИЯ HCl В АЦЕТОНОВОДНЫХ СМЕСЯХ

Индикаторный метод исследования силы кислот в органических растворителях служит дополнением к электрометрическим методам, а в ряде случаев (в средах с низкой диэлектрической проницаемостью или неблагоприятных для применения индикаторных или вспомогательных электродов) является не только более удобным, но и более надежным. В классической редакции метод основан на определении $\text{pK}_{\text{на}}$ буферной кислоты с использованием значения pK_i индикатора, найденного в буферных растворах с известным значением $\text{pK}_{\text{на}}$ [1], или методом разбавлений [2—4].

Определенное развитие получил индикаторный безбуферный метод [5], создающий возможность одновременного определения pK_i и $\text{pK}_{\text{на}}$. Однако даже учет коэффициентов активности f не

Таблица 1

Значения показателя константы диссоциации хлористого водорода в ацетоноводных смесях (25 °С, молярная шкала)

Массовая доля ацетона, %	pK_{HCl}°	Метод
70	1,10	Потенциометрия [9]
70	0,08	Индикаторный, по [5], [9]
75,9	1,27	Кондуктометрия [10]
85,1	2,00*	Потенциометрия [11]
87,6	2,52	Кондуктометрия [10]
88 (15—20 °С)	2,7	Кондуктометрия; по данным [12]
	2,57	[13]
90	2,58	Индикаторный, по [5], [8]
	3,06*	Кондуктометрия [14]
	2,96	Индикаторный; настоящая работа
94,8	3,57*	Потенциометрия [11]
97,5	3,8	Индикаторный, настоящая работа
98	3,50*	Потенциометрия [11]
98,5	4,4	Индикаторный, настоящая работа
99	2,70	Индикаторный, по [5], [8]
100**	3,8—4,1	Кондуктометрия [15], по данным [16]
	4,50—4,57*	Потенциометрия [11, 17]
	3,20	Индикаторный, по [5], [8]

* Пересчитано в молярную шкалу

** В работе [18] на основании литературных данных, в том числе [16], предполагается полная диссоциация HCl в ацетоне; в работе [19] собраны сведения, указывающие на то, что диссоциация HCl в ацетоне не подчиняется обычной схеме, а $[H^+]$ такова, как если бы $pK_{HCl} = 7-8$.

устраняет основного недостатка метода: вследствие смещения равновесия диссоциации слабой кислоты ($pK > 4-5$) за счет протонирования индикатора—основания, концентрация ее анионов может существенно превышать концентрацию ионов лиония, и расчет по [5] неверен. При правильном составлении баланса реакций в растворах с низкой равновесной концентрацией ионов лиония возникают трудности, характерные для малобufferных систем [6]. Наиболее надежно применение безбуферного метода в тех случаях, когда $[H^+] \gg C_{инд}$, т. е. для кислот средней силы*.

* Под кислотой средней силы здесь подразумевается кислота, создающая в растворе концентрацию ионов H^+ , которая может быть воспроизведена раствором сильной кислоты (т. е. не ниже $10^{-4}M$).

Далее, при одновременном определении pK_i и pK_{HCl} с учетом значений f ионов понижается точность определяемых параметров (например, pK_i метилового желтого в 90 % и 100 % ацетоне найдено равным 2,2 и 2,4 соответственно [7], а расчет совокупно с pK_{HCl} дал: 3,4 и 2,1 соответственно [8]. Целесообразно поэтому предварительно определять pK_i в растворах сильной кислоты. Такой подход позволяет проверить постоянство ионных пар типа $\text{HIn}_h^+ \cdot \text{A}^-$. Цель данной работы — проверка такого подхода на примере диссоциации HCl в ацетоноводных смесях.

Поскольку хлористый водород используется в органических растворителях для построения шкал кислотности, калибровки измерительных цепей и определения коэффициентов распределения (коэффициентов активности переноса) ионов, сведения о его диссоциации имеют несомненное значение. В смесях, богатых ацетоном, диссоциация HCl не протекает сполна (табл. 1).

Определение pK_{HCl} . В качестве сильной кислоты выбрана хлорная. Сопоставление спектров поглощения различных индикаторов в растворах HCl и HClO_4 показало, что неполнота диссоциации HCl становится бесспорной начиная с 80 % ацетона. При меньших его содержаниях различия спектров заметны (причем не всегда) лишь при концентрациях кислот свыше 0,01 М и могут быть отнесены за счет значений f ионов и молекул индикаторов. Было решено исследовать систему, содержащую 90 % ацетона. Рассмотрим данные, полученные с индикатором бромфеноловым синим.

Результаты определения pK_i равновесия $\text{H}_2\text{In} \rightleftharpoons \text{HIn}^- + \text{H}^+$ (переход окраски от бесцветной к желтой; $\lambda_{\text{макс}} 415 \text{ нм}$, $\epsilon_{\text{макс}} 2,5 \times 10^4$) представлены в табл. 2. Расчет термодинамического значения проведен по уравнению

$$pK_i^0 = pK_i + 2A\sqrt{h} (1 + B\sqrt{h})^{-1};$$

h — равновесная концентрация ионов лиония, A и B — константы в уравнении Дебая—Хюккеля. Вследствие неопределенности ионного параметра a расчет был проведен как для $a = 5(B \cdot a = 2,97)$, так и для $Ba = 1$. При $h \leq 0,0067 \text{ М}$ оба способа дают одинаковый результат ($pK_i^0 = 3,14 \pm 0,03$), принятый в качестве окончательного. Затем из серии измерений было найдено значение pK_{HCl} . Если в растворе с аналитической концентрацией HCl , равной C_{HCl} , значение $[\text{H}_2\text{In}]/[\text{HIn}^-]$ равно Q , то

$$\begin{aligned} h &= K_i^0 \cdot Q \cdot f^{-2}; \\ \lg h &= \lg(K_i^0 \cdot Q) + 2A\sqrt{h} (1 + B\sqrt{h})^{-1}; \end{aligned} \quad (1)$$

* Поскольку в органических растворителях система равновесий индикатора может отличаться от таковой в водных растворах.

Результаты определения pK_i^0 бромфенолового синегои pK_{HCl}^0 ; массовая доля ацетона: 90 %; 25 °С; $A = 3,02$; $Ba = 1$; $C_i = 6,58 \cdot 10^{-6}$ М

$10^3 \cdot C_{HClO_4}, M$	Q^1	pK_i^2	pK_i^0	$10^3 \cdot C_{HCl}, M$	Q	$10^3 \cdot h$	pK_{HCl}^0
0,107	0,1364	3,08	3,14	0,306	0,2870	0,26	2,93
0,211	0,2810	3,11	3,20	1,01	0,6701	0,69	2,98
0,4065	0,4225	3,02	3,14	2,02	1,057	1,22	2,93
1,07	0,9363	2,94	3,13	3,04	1,292	1,6	2,98
1,34	1,176	2,942	3,16	5,07	1,732	2,4	2,95
2,69	1,733	2,810	3,11	6,44	1,915	2,8	2,97
4,03	2,247	2,746	3,11	21,3	3,044	6,0	(3,06)
6,73	2,907	2,636	3,09	42,6	4,189	12,0	(2,92)
22,9	5,076	2,345	(3,14) ³	63,9	(5,549)	—	—
45,7	6,803	2,172	(3,24)	106,7	(7,776)	—	—
68,6	8,928	2,115	(3,37)	—	—	—	—

$$pK_i^0 = 3,14 \pm 0,3$$

$$pK_{HCl}^0 = 2,96 \pm 0,02$$

Примечание. 1. $Q = (\varepsilon_{HIn} - \varepsilon) / \varepsilon$. 2. $pK_i^0 = \lg Q - \lg h$; $h = [ClO_4^-] + C_i(1 + Q)^{-1}$, причем пренебрежение вторым слагаемым для h при $C_{HClO_4} \geq 4 \cdot 10^{-6}$ М не изменяет результатов. 3. Значения в скобках исключены из дальнейших расчетов.

решением трансцендентного уравнения можно найти h , а затем pK_{HCl}^0

$$pK_{HCl}^0 = -2 \lg h + \lg (C_{HCl} - h) + 2A \sqrt{h} (1 + Ba \sqrt{h})^{-1}, \quad (2)$$

причем допущение $Ba = 1$ более удачно, чем $Ba = 2,97$. При $C_{HCl} > 0,006$ М неопределенность значений h делает невозможным точный расчет. Пренебрежение концентрациями ионов индикатора при составлении баланса реакций не приводит к искажению результатов, так как $[HIn^-] \leq 5 \cdot 10^{-6}$ М.

При использовании флуоресцеина в качестве индикатора в 90 %-ном ацетоне переход происходит от окрашенной формы H_3In^+ ($\lambda_{\max} 442$ нм, $\varepsilon_{\max} 6,2 \cdot 10^4$) к практически бесцветной H_2In ($\varepsilon = 14$ при 460 нм). Значение $pK_i = 0,92 \pm 0,04$ было найдено на интервале C_{HClO_4} от 0,002 до 0,06 М; предположение $f_{H^+} \cdot f_{H_2In} \cdot f_{H_3In^+}^{-1} = 1$ позволяет найденное значение считать термодинамическим. Для расчета pK_{HCl}^0 по (2) значения h находят из соотношения $h = K_i Q$. При C_{HCl} от 0,002 до 0,02 М $pK_{HCl}^0 = 2,75$; при повышении C_{HCl} от 0,03 до 0,06 М pK_{HCl}^0 изменяется от 2,62 до 2,44 (аналогично в 91 %-ном и 94 %-ном ацетоне, но значения pK_{HCl}^0 несколько выше). Это может быть связано как с невыполнением соотношения $f_{H^+} \cdot f_{H_2In} \cdot f_{H_3In^+}^{-1} = 1$ и неподчинением f_{H^+} и f_{Cl^-} урав-

нению Дебая—Хюккеля, так и с образованием ионных пар $H_3In^+ \cdot Cl^-$ (что исключено в случае бромфенолового синего). Дополнительную ошибку вносит измерение $\epsilon_{H_3In^+}$ в концентрированном растворе HCl ($> 1M$), что может вести к дополнительным искажениям спектров (в случае бромфенолового синего кислая форма бесцветна, а ϵ_{HIn^-} измеряется в разбавленных растворах уксусной кислоты). Поэтому в 90 %-ном ацетоне результаты, полученные с бромфеноловым синим, предпочтительнее. Оценка pK_{HCl}^0 2,75, основанная на использовании флуоресцеина, в целом подтверждает этот результат; в разбавленных растворах HCl опыты с флуоресцеином в 93,8 %-ном ацетоне приводят к значению $pK_{HCl}^0 = 3,04$ (pK_i 1,28); во всех случаях неучет концентрации красителя в уравнениях баланса не ведет к погрешностям ввиду малости этой величины ($< 10^{-5}M$).

При исследовании более концентрированных растворов ацетона, например, 98,5 %, использование бромфенолового синего затруднено, так как $pK_i^0 \geq 6,0$. В этом случае применялся флуоресцеин:

C, M	0,011	0,0213	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
	($HClO_4$)	(HCl)	($HClO_4$)	($HClO_4$)	(HCl)
$10^{-4} \cdot \epsilon_{\text{макс}}$	5,64	4,00	1,59	0,305	0,313

Ввиду высокой концентрации кислот и существенности влияния погрешностей измерения $\epsilon_{H_3In^+}$ ($6,25 \cdot 10^4$ в 1,36 M HCl) использование первых двух измерений ненадежно, хотя неполнота диссоциации HCl заметна и здесь. Надежнее три последних опыта: pK_i^0 2,39, pK_{HCl}^0 4,37. Дополнительные опыты подтверждают этот результат. Аналогичные опыты в 97,5 %-ном ацетоне дают: pK_i^0 2,13, pK_{HCl}^0 3,81. Концентрация красителя такова, что ее учет в балансе реакций не изменяет результатов.

Полученный для 90 %-ного ацетона результат (pK_{HCl}^0 2,96) согласуется с данными работы [14]. Расхождения с другими данными могут быть связаны с неодинаковым учетом f . Например, в работе [8] для расчета использовалось выражение

$$K_{HCl} = K_i^0 \cdot Q^2 (C_{HCl} - K_i Q)^{-1};$$

учет f умножением правой части на f^2 ведет к повышению pK_{HCl} на 0,2—0,3 единицы, если ионная сила составляет 0,001—0,003.

Результаты, полученные для 97,5 и 98,5 % ацетона, плохо согласуются с данными [8,11] для 98 и 99 % ацетона. Тот факт, что в работе [11] значение pK_{HCl}^0 в 95 %-ном ацетоне выше, чем в 98 %-ном, говорит скорее в пользу наших данных. Резкое возрастание pK_{HCl}^0 , обнаруженное в данной работе при высоких содержаниях ацетона, можно объяснить пересольватацией протона в этой области. Отметим, что в случае образования ионных пар $H_3In^+ \cdot Cl^-$ истинное значение pK_{HCl}^0 еще выше.

Использованный в данной статье метод основан на предположении о полной диссоциации хлорной кислоты. Кондуктометрические исследования [10] показали, что в 75,9 %-ном ацетоне HClO_4 диссоциирует нацело, а данные в 87,6 %-ном ацетоне при $C_{\text{HClO}_4} (2-12) \cdot 10^{-4} \text{ М}$ неоднозначны. Определив кондуктометрически pK_{HCl} , авторы работы [10] из сопоставления спектров м-крезолового пурпурового в растворах HCl и HClO_4 (0,02—0,08 М) нашли $pK_{\text{HClO}_4} = 2,3$. Однако ионная сила такова, что f могут уже зависеть от состава раствора и любой расчет f сомнителен. Даже если принять, что результат [10] верен, то в растворах HClO_4 , использованных в 90 %-ном ацетоне в данной работе ($\leq 0,005 \text{ М}$), степень диссоциации составит не менее 73 %. Значения pK_i (табл. 2) не дают оснований предполагать неполноту диссоциации HClO_4 в этих условиях. В чистом ацетоне кондуктометрически определено $pK_{\text{HClO}_4} 2,64$ [20]. При $C_{\text{HClO}_4} 0,001 \text{ М}$ степень диссоциации с учетом f превышает 80 %, что ведет к погрешности в оценке pK_i всего 0,1 единицы. Поэтому можно считать, что в ацетоне, содержащем 1,5—20 % воды, использование разбавленных растворов позволяет применять рассмотренный в данной работе метод.

Список литературы: 1. *Kollhoff I. M., Guss L. S.* Ionization constants of Acid—Base Indicators in Methanol.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, N 10, p. 2516—2522. 2. *Комарь Н. П.* Спектрофотометрия многокомпонентных смесей, VI.— *Тр. ХИИ химии ХГУ*, 1951, 8, с. 61—64. 3. *Толмачев В. И.* Новый способ расчета констант равновесия реакций комплексообразования, имеющих значение в колориметрии.— *Тр. НИИ химии ХГУ*, 1951, 8, с. 65—69. 4. *Kollhoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik S.* Dissociation Constants of Uncharged and Monovalent Cation Acids in Dimethyl Sulfoxide.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, p. 23—28. 5. *Дулова В. И., Вострилова Н. В.* Спектрофотометрическое определение констант диссоциации кислот и оснований.— *Докл. АН УзССР*, 1948, № 12, с. 14—17. 6. *Acree S.F., Fawcett E. H.* The Problem of Dilution in Colorimetric H—Ion Measurements.— *Ind. Eng. Chem.* 1930, 2, N 1, p. 78—85. 7. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов.— *Х. Изд-во при Харьк. ун-те*, 1959.— 958 с. 8. *Александров В. В., Сивцова А. В.* Кислотно-основные равновесия в растворах хлористого водорода и диметил-аминозобензола в ацетоне.— *Вестн. Харьк. ун-та*, 1975, № 127, с. 9—12. 9. *Сивцова А. В.* Исследование протонизации диметиламиноазобензола в растворах хлористого водорода в 70 % ацетоноводной смеси.— *Вестн. Харьк. ун-та*, 1978, № 175, с. 103—106. 10. *Atkins V. M., Monk C. B.* The Dissociation Constants of Some Chlorides and Perchlorates in Aqueous Acetone.— *J. Chem. Soc.*, 1961, 4, p. 1817—1819. 11. *Сухорукова Л. С.* Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях методом электродвижущих сил. Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— *Х.*, 1972— 18 с. 12. *Cray F. M., Westrip G. M.* The Preparation of Solutions of Standard Hydrogen Ion Concentration and the Measurement of Indicator Ranges in Acetone—Waser Mixture Containing 10 Per Cent. by Volume of Water.— *Trans. Faraday Soc.*, 1925, 21, p. 326—336. 13. *Pring S.N.* *ibid.*, 1924, 19, p. 705, цит. по [7]. 14. *Нуген Тхе Хью.* Кислотность растворов в смесях ацетона с водой. Дис. ... канд. хим. наук, *Х.*, 1966. 15. *Измайлов Н. А., Забара И. Ф.* Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот. Сборник работ по физической химии, М.: Изд. АН СССР, 1947, с. 310—328. 16. *Sackur O.* Über die Bassischen Eigenschaften des Vierwertigen Sauerstoffes.— *Ber.*, 1902, s. 1242—1252. 17. *Александров В. В., Гуляева Л. С.* Термодинамика растворов HCl в ацетоне.— *Журн. физ. химии*, 1969, 43, № 5,

с. 1116. 18. Braude E. A. Acidity Functions.— J. Chem Soc. 1948, p. 1971—1975. 17. Everett D., Rasmussen S. E. The Electrochemistry of Solutions of Hydrogen Chloride in Acetone.— Journ. Chem. Soc., 1954, p. 2812—2815. 20. Coetzee J. F., Mc Guire D. K. Relative Basicities of Nitriles, Acetone and Water as Solvents.— I. Phys. Chem., 1963, 67, N 9, p. 1810—1814.

Поступила в редколлегию 14.11 84.

УДК 547.724+547.732

Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук,

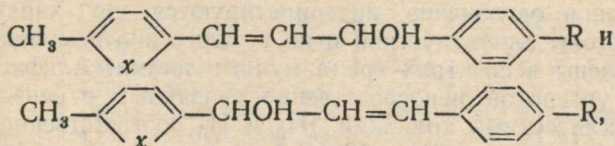
Н. Ф. ПЕДЧЕНКО, канд. хим. наук,

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АРИЛГЕТАРИЛПРОПЕНИЛКАРБОНИЕВЫХ ИОНАХ

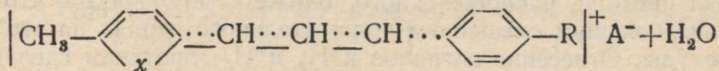
Исследование протонированных арилгетарилпропенонов показало, что эффективность взаимодействия циклических радикалов с сопряженной пропеноновой системой усиливается в ряду бензол < 2-тиенил < 2-фурил [1]. Представляет интерес исследовать взаимодействие тех же гетероциклов с сопряженной системой в карбониевых ионах.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования методом ПМР продуктов взаимодействия с серной кислотой следующих арилгетарилпропенолов:



где $x = 0, S$; $R = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$.

При растворении арилгетарилпропенолов в концентрированной серной кислоте происходит образование карбониевых ионов:



На это однозначно указывает сопоставление спектров ПМР спиртов и их продуктов взаимодействия с серной кислотой.

В спектрах ПМР изучаемых спиртов сигналы ароматических и гетероциклических протонов, протонов двойной связи и карбонильной группы образуют четыре слабо взаимодействующие между собой спиновые системы и однозначно интерпретируются по их мультиплетности.

Сигналы протонов замещенного бензольного кольца образуют характерный квартет с константой спин-спинового взаимодействия (KССВ) 8,5 Гц. Сигналы протонов фуранового или тиюфенового ко-

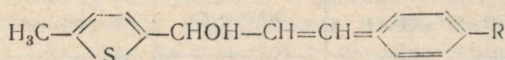
лец также образуют квартет с КССВ 3,1 Гц, что характеризует их как 3-Н и 4-Н протоны [2]. При этом компоненты дублета 4-Н протона уширены за счет дальнего спин-спинового взаимодействия с метильной группой ($^4J \approx 1$ Гц). Последнее является аналитическим признаком отнесения дублета с уширенными компонентами к 4-Н протонам гетероциклического кольца. Протоны двойной связи образуют квартет с КССВ 15,5 Гц, характерной для трансположенных протонов, причем, сигналы, относящиеся к α -протону, дополнительно расщеплены за счет спин-спинового взаимодействия с метиновым протоном у насыщенного атома углерода ($^3J' \approx 5,5$ Гц). Эта константа для 1-(5-метилгетарил)-3-(4-арил)пропен-1-олов увеличивается с ростом электронодонорных свойств заместителей, а для изомеров уменьшается в том же ряду заместителей и находится в интервале $4,5 \div 6,5$ Гц. Протон гидроксильной группы в спектре ПМР представлен дублетом ($^3J = 5$ Гц для 1-(5-метилгетарил)-3-(4-арил)пропен-1-олов и $^3J = 4$ Гц для 1-(5-метилгетарил)-3-(4-арил)-пропен-3-олов). Константа от заместителей не зависит. Метильная группа в 5-положении гетероцикла образует в спектре ПМР синглет. Величины химических сдвигов протонов исследуемых соединений приведены в табл. 1.

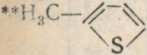
В спектрах ПМР гетероциклических спиртов, растворенных в концентрированной серной кислоте, происходит смещение сигналов всех протонов в область слабых полей и изменение мультиплетности спектра алифатических протонов. Так же, как и в случае молекулярных форм сигналы ароматических и гетероциклических протонов однозначно интерпретируются по характерным КССВ. Протоны алифатической цепи существенно неэквивалентны и представлены в спектрах тремя мультиплетами. Алифатические протоны у углеродов, непосредственно связанных с бензольными и гетероциклическими кольцами (H_β и H'_β соответственно), резонируют в виде дублетов ($^3J' = 12,6$ Гц), что связано с спин-спиновым взаимодействием с протоном у среднего углеродного атома (H_α). Последний поэтому представлен триплетом. Из двух крайних протонов алифатической цепи в более слабых полях находится сигнал протона, расположенного ближе к гетероциклу, что обусловлено большим смещением положительного заряда на эту часть молекулы. Отнесение сигналов к H_β и H'_β протонам сделано на основании сравнения спектров ПМР изучаемых соединений с ранее изученными спектрами карбониевых ионов ароматического ряда [3], ди-1,3-(гетарил)-пропенил- и ди-1,3-(5-метилгетарил)пропенилкарбониевых ионов, где в силу симметрии оба концевых протона алифатической цепи эквивалентны и образуют один дублет. Вичинальная константа спин-спинового взаимодействия α - и β -протонов алифатической цепи при переходе от спиртов к карбониевым ионам изменяется от 15,5 Гц до 12,6 Гц, в то время как при переходе от кетонов к оксикарбониевым ионам указанная константа практически не изменяется. Это может указывать на различное геометрическое и электронное строение алифатической цепи в оксикар-

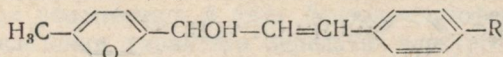
Таблица 1

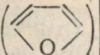
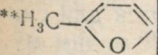
Химические сдвиги, м. д. (в дейтероацетоне)

R	ОН	СН	H _α	H _β	Бензольное кольцо		Гетероцикл		
					о-Н	м-Н	3-Н	4Н	CH ₃ -R



NO ₂	5,013	5,613	6,688	6,813	7,750	8,200	6,825	6,675	2,463
Br	4,888	5,550	6,525	6,750	7,513	7,513	6,813	6,650	2,444
Cl	4,838	5,525	6,488	6,750	7,375	7,513	6,800	6,650	2,438
H	4,800	5,525	6,475	6,738	7,375	7,375	6,800	6,650	2,438
C ₆ H ₅	4,838	5,550	6,488	6,763	7,450	7,562	6,800	6,650	2,438
CH ₃	4,763	5,506	6,400	6,713	7,363	7,163	6,788	6,638	2,425
OCH ₃	4,731	5,494	6,338	6,688	7,425	6,925	6,794	6,625	2,425
N(CH ₃) ₂	4,600	5,450	6,213	6,600	7,313	6,700	6,788	6,613	2,425
* 	5,000	5,588	6,275	6,925	7,050	7,000	7,075	7,025	7,363
** 	4,825	5,450	6,125	6,750	6,850	6,725	6,800	6,650	2,425



NO ₂	4,986	5,338	6,722	6,828	7,675	8,250	6,200	5,963	2,256
Br	4,888	5,288	6,528	7,707	7,475	7,475	6,150	5,938	2,250
Cl	4,863	5,319	6,545	6,761	7,375	7,538	6,188	5,938	2,243
CH ₃	4,763	5,256	6,423	6,671	7,325	7,113	6,138	5,925	2,218
H	4,800	5,288	6,499	6,739	7,350	7,350	6,163	5,950	2,225
OCH ₃	4,738	5,250	6,336	6,657	7,386	6,875	6,138	5,925	2,212
N(CH ₃) ₂	4,625	5,212	6,227	6,573	7,275	6,675	6,113	5,925	2,212
*** 	4,750	5,275	6,338	6,563	6,400	6,288	6,350	6,225	7,465
** 	4,625	5,200	6,225	6,464	6,188	6,000	6,100	5,900	2,213

* 1,3-ди (тиенил-2) пропен-3-ол;

** вместо -R;

*** 1,3-ди (фурил-2) пропен-3-ол.

бониевых и карбониевых ионах. Последнее должно отразиться на степени проводимости электронных эффектов заместителей, что будет рассмотрено ниже.

Благодаря линейной корреляции плотности заряда на углеродных атомах и химических сдвигов соответствующих протонов

[4] по изменению последних можно судить о степени делокализации избыточного положительного заряда по катиону. Величины применений химических сдвигов протонов в карбониевых ионах по отношению к их молекулярным формам приведены в табл. 2.

Таблица 2

Разности химических сдвигов, м. д. $\Delta\delta = \delta_{\text{катиона}} - \delta_{\text{спирта}}$									
R	CH—CH—CH			Бензольное кольцо		Гетероцикл		CH ₃	R
	H _β	H _α	H _β	о—Н	м—Н	3—Н	4—Н		
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}(\text{S})\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}\cdots\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$									
NO ₂	1,975	2,812	3,337	0,375	0,212	1,950	1,187	0,775	
Br	1,900	1,813	2,975	0,425	0,175	1,525	1,050	0,675	
Cl	1,937	1,763	2,900	0,450	0,200	1,512	1,055	0,700	
H	1,838	1,625	2,863	0,488	0,288	1,475	0,893	0,588	
CH ₃	1,712	1,525	2,887	0,500	0,250	1,400	0,776	0,538	0,245
OCH ₃	1,600	1,463	2,975	0,637	0,212	1,212	0,738	0,487	0,290
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}(\text{O})\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}\cdots\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$									
NO ₂	1,687	2,077	2,738	0,425	0,250	2,425	1,525	0,900	
Br	1,562	1,875	2,675	0,387	0,387	2,262	1,350	0,800	
Cl	1,597	1,907	2,725	0,488	0,225	2,325	1,400	0,787	
H	1,546	1,818	2,688	0,528	0,288	2,237	1,312	0,738	
CH ₃	1,502	1,773	2,663	0,550	0,313	2,100	1,225	0,663	0,237
OCH ₃	1,863	2,016	2,938	0,563	0,268	1,925	1,212	0,593	0,275

Как следует из таблицы, наблюдаемые изменения химических сдвигов свидетельствуют о неравномерной делокализации заряда. Наименьшие изменения химических сдвигов наблюдаются для сигналов протонов бензольного кольца (0,2—0,6 м.д.). По-видимому, электронное облако бензольного кольца и геометрия его в целом при переходе от спирта к карбониевому иону не изменяются. Последнее подтверждается также тем, что константы спин-спинового взаимодействия ароматических протонов в катионах практически не отличаются от таковых в спиртах.

Данные табл. 2 показывают, что сигналы гетероциклических протонов претерпевают существенные смещения в область малых полей по сравнению с ароматическими, причем в большей степени, чем в случае оксикарбониевых ионов [1]. Это указывает на еще большую делокализацию положительного заряда на атомах гетероциклов, чем в случае протонированных кетонов. Как видно из таблицы, участие гетероциклов в делокализации заряда существенно зависит

от заместителей в бензольном кольце. Так, с ростом электронодонорных свойств заместителей изменение химических сдвигов протонов H_z уменьшается. В этом же ряду химические сдвиги орто-протонов бензольного кольца возрастают, что свидетельствует об увеличении участия ароматического фрагмента в делокализации заряда. Таким образом, с ростом электронодонорных свойств заместителей в бензольном кольце участие последнего в делокализации заряда возрастает, а гетероциклов — уменьшается в том же ряду. В том же ряду уменьшается и изменение химических сдвигов алифатических протонов карбониевых ионов тиофенового ряда, указывая на уменьшение участия в делокализации заряда этого фрагмента. В фурановом ряду изменение химических сдвигов алифатических протонов в зависимости от заместителей не имеет регулярного характера.

Сравнение химических сдвигов тиенилфенил- и фурилфенилпропенилкарбониевых ионов между собой обнаруживает более значительное смещение сигналов протонов фуранового кольца (табл. 2). Это говорит о большей делокализации положительного заряда на фурановое кольцо, а, значит, и на более эффективное взаимодействие карбониевого иона с 2-фурилом по сравнению с 2-тиенилом, как и в случае оксикарбониевых ионов [1].

Таким образом, и в оксикарбониевых [1], и в карбониевых ионах взаимодействие циклических систем с сопряженными фрагментами катиона усиливается в ряду бензол < тиофен < фуран.

Для определения характера передачи электронных эффектов заместителей величины химических сдвигов 5-метильных групп гетероциклов карбониевых ионов сопоставлены с σ и σ^+ константами по уравнению $\Delta\delta = \rho\sigma$ [5]. Полученные величины ρ равны 0,200 ($r = 0,981$) и 0,221 ($r = 0,984$) в случае σ^+ — констант и 0,312 ($r = 0,923$) и 0,131 ($r = 0,932$) в случае σ — констант для тиофенового и фуранового рядов соответственно.

Из сравнения полученных величин с аналогичными для оксикарбониевых ионов обнаруживается существенное увеличение проводимости электронных эффектов заместителей в карбониевых ионах по сравнению с протонированными кетонами. Однако, следует отметить улучшение коэффициента корреляции r при использовании σ^+ — констант. Сравнение полученных величин ρ с аналогичными для карбониевых ионов ароматического ряда [3] обнаруживает увеличение проводимости электронных эффектов системами, содержащими гетероциклический радикал, причем, для фуранового ряда больше, чем для тиофенового.

Все необходимые для исследования спирты получены восстановлением борогидридом натрия соответствующих кетонов в метаноле или метанол—диоксановых (1 : 3) растворах; очищены перекристаллизацией или вакуумной перегонкой.

Спектры ПМР измерялись на спектрометре Tesla BS 487—B при комнатной температуре. Химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана, точность измерений составляет 0,005 м. д.

Список литературы: 1. *Исследование электронных взаимодействий и протонированных арилгетарилпропенонах* / Н. С. Пивненко, Н. Ф. Педченко, М. Ракотоарисоа и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах, 25—30. 2. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Морри Т.* Спектроскопическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 564 с. 3. *Спектры ПМР и передача влияния заместителей в дифенилкарбониевых ионах и их винилогах* / Н. С. Пивненко, Л. М. Грин О. В. Лаврушина и др. — Теорет. и эксперим. химия, 1975, 11, с. 625—630. 4. *Эмсли Дж., Финей Дж. Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения разрешения. — М.: Мир, 1968. — 141 с. 5. *Риче К. Ф., Феджер У. Ф.* Исследование уравнений, связывающих строение и реакционную способность органических соединений. — В кн.: Совр. пробл. физ. орган. химии / Пер. с англ. М. Е. Вольпина. — М.: Мир, 1967, с. 498—552.

Поступила в редколлегию 14.12.84.

УДК 661.1.053

А. Д. ВОЛЧЕК, канд. физ.-мат. наук,

П. А. БРАУДЕ, Л. В. БОК, Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОСВЕТЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ИНФРАКРАСНОГО БЕСКИСЛОРОДНОГО СТЕКЛА ИКС-29 И КЕРАМИКИ КО-2

При изготовлении сложных инфракрасных оптических систем на основе бескислородного стекла ИКС-29 и оптической керамики КО-2 возникает необходимость уменьшения потерь света на отражение от поверхности отдельных оптических деталей. С этой целью в оптическом производстве применяется просветление оптики (физическое, химическое). Несмотря на некоторые преимущества физического просветления, химическое просветление в большинстве случаев не требует дорогостоящего оборудования и является наиболее доступным, особенно в условиях единичного и мелкосерийного производства. В основе метода химического просветления лежат следующие способы просветления: анодирование электрическое, осаждение из газовой фазы и из растворов легко гидролизующих соединений. Последнее наиболее приемлемо для нанесения просветляющих покрытий на оптические детали систем, работающих в инфракрасной области спектра.

Для просветления оптических деталей с целью увеличения коэффициента пропускания, в данной работе применяли полимерные материалы: полиметилметакрилат, полистирол, фторорганический полимер. Осаждение растворов проводилось по известной классической технологии химического просветления. Важным условием при нанесении покрытия является зависимость скорости вращения центрифуги от диаметра деталей. На центрифугу с регулируемым числом оборотов устанавливается в цанге исследуемая деталь, на которую наносятся последовательно слои полимерного покрытия из выше перечисленных полимерных материалов в качестве просвет-

ляющего покрытия в данной работе использовали фторорганический полимер, который по области пропускания (0,6—7,5 мкм) дает лучшие результаты по коэффициенту пропускания. Особенностью химического покрытия для инфракрасной области является наличие толстой пленки, которую можно получить путем многократного нанесения химического раствора с промежуточной подсушкой. Химический раствор готовится из фторорганического полимера Ф 32Л марки «В» нужной концентрации. В качестве растворителей используется смесь ацетона с амилацетатом в соотношении 1 : 1, которые предварительно

очищены, осушены и обезвожены согласно рекомендуемой литературе [1]. Качество поверхности деталей до просветления и после должны удовлетворять требованиям ГОСТ 11141—76 и требованиям чертежа с учетом снижения чистоты поверхности на 2 класса после просветления.

Подготовку поверхности деталей проводили согласно РТМЗ-1142-78.

Окончательную чистку производили после закрепления детали в патроне центрифуги для просветления салфеткой, смоченной ацетоном, от центра поверхности к ее краю. Для удаления

пылинок пользовались беличьей кисточкой. Подбор условий нанесения просветляющего покрытия производили на опытной партии плоских деталей, близких по размеру к рабочим деталям. Основной особенностью просветляющего покрытия является правильный подбор оптической толщины, равной $1/4$ длины волны, отвечающей середине того участка спектра, в пределах которого необходимо получить минимальное отражение. Числом оборотов, количеством подачи раствора при постоянной концентрации достигнута необходимая толщина покрытия в области спектра 5—6 (мкм).

Предварительный контроль покрытия проводился оператором на рабочем месте визуально, по окраске (малиново-зеленая). Режимы просветления отрабатывались для деталей диаметром 22—23 мм. Приводим данные по отработке режимов нанесения просветляющего покрытия.

Технология нанесения химического покрытия заключается в следующем: на исследуемую деталь, закрепленную в цангу при вращении наносится первый слой раствора, после стабилизации

Частота вращения	Число слов	Коэффициент пропускания, %		%
		до просветления	после просветления	
4000	3	53	68	29
4000	3	52	64	23
4000	3	48	60	24
5000	3	53	64,5	21,6
5000	3	50	61,0	22,0
5000	3	49	62	26,5
4000	4	52	63	22
4000	4	51	64	26
4000	4	51	65	28
5000	4	56,5	71	30
5000	4	54	67	26
5000	4	53	66,5	25
6000	4	56	66	23
6000	4	53	71	30
4000	2	53	66	20
4000	2	55	66	22
4000	2	53	64	22

цвета пленки наносится следующий слой и т. д. до достижения необходимой толщины. Затем детали помещаются в термостат при температуре 100—120 °С для термостатирования пленки. Загрузка и выгрузка деталей в термостат производится при температуре 35 °С.

Таким образом, была проделана работа по отработке оптимальных режимов химического просветления керамики КО-2 и бескислородного стекла ИКС-29 на стеклах диаметром 22 мм. Итак, режимы нанесения химического покрытия следующие: число оборотов — 5000 об/мин.; количество слоев — 4; концентрация раствора постоянная (5 % р-р).

Список литературы: 1. Писаренко В. В. Справочник химика-лаборанта. — М.: Высшая шк., 1974, с. 213—214. 2. Семибратов М. Н. Технология оптических деталей. — Х.: Машиностроение, 1978, с. 225—430.

Поступила в редколлегию 07.12.84.

УДК 541.13

**Э. П. ДЕЛЕВСКАЯ, Б. Г. ЯСНИЦКИЙ,
В. А. ОРИДОРОГА, Н. И. ГУЛЯЕВА**

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО ТВИНА-80

Во многих отраслях промышленности часто появляется необходимость в создании устойчивых растворов или эмульсий веществ гидрофобной природы. Для решения этой задачи успешно применяют неионогенные поверхностно-активные вещества, в частности твин-80. Его используют прежде всего в силу практической безвредности, отсутствия раздражающего действия на ткани. Твин-80 обладает рядом ценных физико-химических свойств таких, как совместимость с подавляющим большинством лекарственных соединений, смешиваемость с различными растворителями, устойчивость к изменению рН и большим концентрациям электролитов. Он является стабильным и малолетучим соединением. Все это обуславливает повышенный спрос на него.

Отечественная промышленность выпускает твин-80 только технического достоинства, что не дает возможности использовать его в медицинской и пищевой промышленности.

По химической природе твин-80 представляет собой оксиэтильное производное моноолеата ангидросорбита (спена-80). Процесс получения спена-80 заключается во взаимодействии сорбита с олеиновой кислотой в присутствии пара-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Реакция протекает при высокой температуре и давлении, что сопровождается карамелизацией сорбита и окислением олеиновой кислоты. Это придает спену-80 темную окраску.*

* Глужман М. Х., Дашевская Б. И., Фридман Г. И. Получение моноэстров сорбитана (спенов) и продуктов их оксиэтилирования (твинов). — Журн. прикл. химии, 1965, вып. 10, с. 2319—2325.

С целью получения чистого твина-80 мы применили сорбционный метод очистки технического продукта. Были испробованы следующие сорбенты: окись алюминия, силикагель, микрокристаллическая целлюлоза, аэросил, бентонит, перлит, диатомит, уголь активный осветляющий. В качестве растворителей применяли ацетон, этилацетат, хлороформ, хлористый метилен, бутанол, этанол.

Очистку твина-80 производили в различных условиях с изменением температуры, соотношения ингредиентов, времени проведения процесса.

Как показали исследования, применение сорбентов только полярной природы или только неполярной приводило к незначительному осветлению продукта. Оптимальный эффект был достигнут лишь при использовании смеси сорбентов различной природы, что свидетельствует о наличии в техническом твине-80 примесей различного характера. Наиболее рациональным оказался способ очистки с использованием угля активного осветляющего (марки А, щелочного), бентонита асканита активированного (ОСТ 6—12—86—82) и спирта этилового как растворителя.

Экспериментальная часть. Технический твин-80 растворяют в этиловом спирте в соотношении 1:12 (массовом), добавляют 0,4 мас. части угля активного осветляющего и 0,2 мас. части бентонита асканита активированного. Смесь перемешивают в течение 1 ч. при комнатной температуре, затем фильтруют под вакуумом, предварительно нанеся слой талька на фильтр. Растворитель отгоняют под вакуумом при температуре 27—35 °С и давлении 4—5 кПа. Твин-80 фильтруют, получают светлый продукт. Выход 85 % теории.

Очищенный твин-80 по всем показателям не уступает лучшему зарубежному образцу и соответствует требованиям Фармакопеи СССР.

Разработанный метод очистки технического твина-80 проверен на полузаводской установке. Ведется работа по внедрению метода в промышленное производство.

Очищенный твин-80 может быть использован в медицинской и пищевой промышленности как солюбилизатор, эмульгатор типа масло /вода/, стабилизатор эмульсий, суспензий и растворов веществ гидрофобной природы или подвергающихся разложению в водной среде.

Поступила в редколлегию 27.12.85.

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

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЗАМЕЩЕННЫХ СЕМИКАРБАЗИДОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Нами изучены магнитные свойства комплексов замещенных семикарбазидов: 1-ацетил-4-фенилсемикарбазида (ФАСК) и 1-бензоил-4-фенилсемикарбазида (ФБСК) с ионами меди, никеля и кобальта.

Комплексные соединения ФБСК и ФАСК с ионами металлов получали сливанием концентрированных растворов лигандов в диметилформамиде с растворами ацетатов меди, никеля и кобальта в диметилформамиде [1]. Магнитную восприимчивость комплексов ФБСК и ФАСК измеряли по нулевому методу Фарадея [2]. Для каждого вещества измерения проводили несколько раз, в качестве парамагнитного стандарта применяли сульфат никеля. Магнитную восприимчивость измеряемых веществ рассчитывали по формуле

$$\chi_x = \chi_{\text{эт}} \frac{(I_x - I_a) m_{\text{эт}}}{(I_{\text{эт}} - I_a) m_x}, \quad (1)$$

где χ_x , $\chi_{\text{эт}}$ — удельные магнитные восприимчивости изучаемого образца и эталона; I_x , $I_{\text{эт}}$, I_a — токи компенсации образца, эталона и ампулы; m_x , $m_{\text{эт}}$ — навески образца и эталона.

Изучаемые комплексные соединения парамагнитны. Парамагнетизм комплексов включает в себя диамагнетизм лигандов ФБСК и ФАСК. В связи с этим в значение удельной магнитной восприимчивости комплексов вносили поправку на диамагнитный вклад лиганда, рассчитанный по инкрементам, взятым в работе [2]. Для ФБСК удельная восприимчивость равна $-10,43 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, для ФАСК $-7,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Эффективный магнитный момент комплексов рассчитывали по формуле

$$\mu_{\text{эф}} = 2,84 \sqrt{\chi'_M \cdot T}, \quad (2)$$

где χ'_M — молярная восприимчивость комплекса.

Значения молярных магнитных восприимчивостей комплексов χ'_M находили, используя процентное содержание металла в них по формуле

$$\chi'_M = \frac{100\chi'A}{C},$$

где χ' — удельная восприимчивость комплекса с учетом диамагнетизма лиганда, C — процентное содержание металла в комплексе, A — атомная масса металла. Полученные значения $\mu_{\text{эф}}$ для

каждого из веществ подвергали статистической обработке. Полученные значения χ' , χ'_M и $\mu_{\text{эф}}$ приведены в таблице.

Известно, что спин-свободные комплексы меди, содержащие один неспаренный электрон, обладают магнитным моментом, равным $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ Ам}^2$ [3]. Экспериментальные значения $\mu_{\text{эф}}$ для таких комплексов обычно лежат в интервале $(1,7-2,2) \cdot 10^{-3} \text{ Ам}^2$. Судя по полученным нами значениям, комплексы ФБСК и ФАСК с ионами меди можно отнести к спин-свободным с одним неспаренным электроном. Несколько завышенное значение для комплекса ФБСК—Cu, очевидно, можно объяснить спин-орбитальным взаимодействием.

Чисто спиновый момент двухвалентного иона кобальта равен $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ Ам}^2$. Полученные нами значения близки к этому значению, что позволяет считать изучаемые комплексы высокоспиновыми. Их парамагнетизм свидетельствует о том, что кобальт в комплексах с замещенными семикарбазидами двухвалентен.

Молярные магнитные восприимчивости и эффективные магнитные моменты комплексов ФБСК и ФАСК с ионами металлов

Вещество	$\chi' \cdot 10^3$ м ³ /кг	C, %	χ'_M м ³ /моль	$\mu_{\text{эф}} \cdot 10^{-3}$ Ам ²
ФБСК—Cu	0,752	21,24	0,225	$2,6 \pm 0,16$
ФБСК—Ni	0,543	17,49	0,182	$2,3 \pm 0,10$
ФБСК—Co	1,741	17,83	0,580	$4,10 \pm 0,05$
ФАСК—Cu	0,509	25,26	0,128	$2,00 \pm 0,13$
ФАСК—Ni	0,641	18,02	0,226	$2,60 \pm 0,04$
ФАСК—Co	1,705	18,70	0,537	$4,00 \pm 0,06$

Полученные значения $\mu_{\text{эф}}$ для комплексов ФБСК и ФАСК с Ni^{2+} меньше рассчитанных из «чисто спиновой формулы». По аналогии с комплексами никеля с замещенными гидразидами [4] заниженные значения магнитных моментов комплексов ФБСК—Ni и ФАСК—Ni можно объяснить существованием антиферромагнитного обменного взаимодействия между атомами никеля.

Таким образом, все исследованные комплексы являются парамагнитными веществами, ионы металлов в них находятся в высокоспиновом состоянии.

Список литературы: 1. Толмачев В. Н., Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А. Синтез и инфракрасные спектры поглощения комплексов фенилсемикарбазида и фенилбензоилсемикарбазида с ацетатами переходных металлов.— Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202. Вopr. физ. химии, вып. 11, с. 59—62. 2. Калинин Ю. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию: Метод статической магнитной восприимчивости в химии.— М.: Наука, 1980.— 302 с. 3. Дей К, Сельбин Д. Теоретическая неорганическая химия.— М.: Химия, 1971.— 415 с. 4. Ahmed A. D., Mandel R. K. N—Thiocarbomoyl—Hydrazino Derivatives and their Metal Complexes.— I. Inorg. Nucl. Chem. 1964, 29, p. 1491—1502.

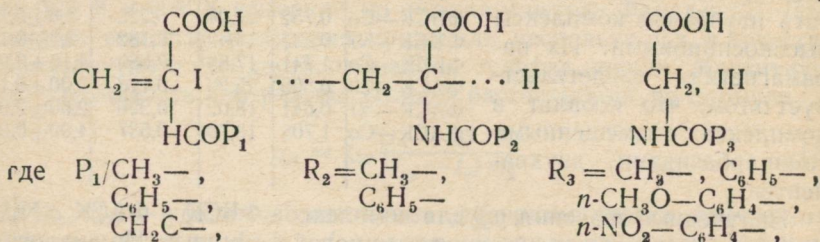
Поступила в редколлегию 26.12.84.

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук,
В. К. ЮШКО, канд. хим. наук,
М. И. БЛИЗНИКОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С РАЗЛИЧНЫМИ ПО СТРУКТУРЕ АМИДОКИСЛОТАМИ

Ранее [1, 2] описаны методы синтеза и некоторые свойства мономеров α (N -ациламино)-акриловых кислот, их полимеров и низкомолекулярных аналогов последних. В работе [3] приведены сведения о некоторых комплексах указанных соединений. Однако систематические исследования комплексообразования не проводились.

В настоящей работе изучены методы синтеза соединений I—III с ионами меди (II), их ИК-спектры, магнитные свойства и др.



Амидокислоты I—III синтезированы нами по методикам работ [1, 2], очищены и проанализированы. Для синтеза комплексов меди с различными по структуре амидокислотами применяли несколько методов:

- 1) взаимодействием лигандов I—III с карбонатом меди или основным карбонатом меди (соед. 2—3, 5—7, 9, табл. 1);
- 2) сливанием концентрированных растворов лигандов и хлорной или сернокислой меди (соед. 4, 10).

Соединение 8 получали по методике М. С. Новаковского: к водной суспензии из 2 г $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ в 30 мл воды добавляли 6 г гликокола и нагревали до образования гликолята меди.

Методика I: навеску лиганда 0,1 гмоль растворяли в минимальном количестве воды. К полученному раствору прибавляли избыток 0,15 гмоль карбоната меди. После окончания реакции отфильтровывали непрореагировавший карбонат меди, а фильтрат упаривали. После охлаждения выпадали кристаллы полученного соединения, их отфильтровывали и на фильтре промывали. Выход 45—70 %.

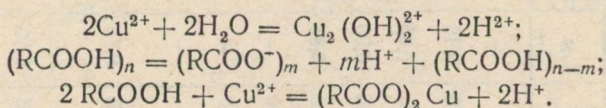
Методика II: к навеске лиганда 0,05—0,1 гмоль приливали небольшое количество воды, а затем концентрированный раствор соли меди (например, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Можно применять и более разбавленные растворы, однако концентрация раствора комплексообразователя должна быть в 3—5 раз выше. Кроме того, при более высокой

Физико-химические характеристики комплексных соединений

№№ п/п	Соединение	Т. пл., °С	Массовое содержание, %				Брутто-формула	Цвет
			Найдено		Вычислено			
			N	Cu	N	Cu		
1	(CH ₃ COO) ₂ Cu · H ₂ O	232	—	—	—	—	C ₄ H ₆ O ₂ Cu · H ₂ O	Сине-зеленый
2	(CH ₃ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	90—92	8,20; 18,35	17,50; 17,70	9,46	21,62	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₆ Cu	Синий
3	(C ₆ H ₅ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	228—230	5,99; 5,88	15,80; 15,25	6,66	15,20	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₆ Cu	Голубой
4	(<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	290—291	7,17; 7,17	12,59; 12,45	10,90	12,50	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₁₀ Cu	Синий
5	(<i>n</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ CONHCH ₂ COO) ₂ Cu	234—237	3,06; 3,01	12,70; 13,10	5,84	13,30	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₈ Cu	Светло-голубой
6	(C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂ Cu	216—218	—	19,10; 19,20	—	19,15	C ₁₆ H ₁₄ O ₄ Cu	Зеленый
7	(ClCH ₂ COO) ₂ Cu	187—188	—	24,80; 23,50	—	24,50	C ₄ H ₄ O ₄ Cl ₂ Cu	Сине-зеленый
8	(NH ₂ CH ₂ COO) ₂ Cu	215—216*	—	—	—	—	C ₄ H ₈ N ₂ O ₄ Cu	Синий
9	$\left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \dots\text{CH}_2\text{—C—}\dots \\ \\ \text{NHCOOCH}_3 \\ \\ \text{COO} \end{array} \right)_n \text{Cu}$	148—149	7,12; 7,25	16,60; 16,75	8,76	20,00	(C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₆ Cu)**	Сине-зеленый
10	$\left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \dots\text{CH}_2\text{—C—}\dots \\ \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n \text{Cu}$	212—213	6,07; 6,01	13,57; 14,23	6,30	14,41	(C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₆ Cu)**	Голубой

температуре (40 и 55 °C) избыток раствора комплексообразователя понижается, соответственно, до 2,5 и 1,5 раза. Изучение комплексообразования при различных соотношениях исходных компонентов $L : Cu = 5 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5$ показало, что состав комплексов не изменяется и равен $2 : 1 (L_2Cu)$.

Не менее важным фактором, влияющим на образование нерастворимых макрокомплексов, является рН-среды. Так, при смешении указанных компонентов рН находился в интервале 2—3. В этом случае макромолекула полимера, например, поли- α (*N*-ацетиламино)акриловой кислоты находится в сильно скрученной конфигурации, причем ионы Cu^{2+} имеют доступ лишь к незначительной части функциональных $COOH$ - и $CONH$ -групп. При добавлении 0,1 моль $NaOH$ происходит частичная ионизация $COOH$ -групп и макромолекула начинает разворачиваться. В результате ионы Cu^{2+} получают доступ к новым функциональным группам, легче проходит процесс комплексообразования, а раствор пополняется новым количеством H^+ -ионов в соответствии со схемой:



Поэтому, вначале при значительном приливании раствора едкого натра, рН изменяется мало, а приведенная вязкость резко падает. Это наблюдается до тех пор, пока макромолекула максимально не раскручивается в присутствии данной соли. Когда же все функциональные группы макромолекул исчерпали свои возможности в растворе, начинается, а точнее увеличивается, возможность межмолекулярного взаимодействия и происходит выпадение нерастворимого макрокомплекса. После образования нерастворимого осадка приливание 1—2 капель раствора $NaOH$ приводит к резкому повышению рН. Можно предположить, что процесс комплексообразования закончен и новые порции протонов в раствор не поступают. В табл. 1, 2 приведены физико-химические характеристики полученных нами комплексов. Как видно, данные элементного анализа показывают на образование комплексов одного и того же состава. Наблюдается также некоторая зависимость окраски указанных соединений от величины pK_a исходных лигандов I—III, которые в свою очередь зависят от структуры ацильного радикала.

Для установления строения и центров координации исследовали ИК-спектры, магнитные свойства полученных комплексных соединений. Для сравнения сняты в тех же условиях ИК-спектры и измерены χ_m исходных амидокислот. Спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре Specord JR-75 (таблетки KBr) в области $4000—400 \text{ см}^{-1}$. Определение магнетохимических характеристик проводили по нулевому методу Фарадея в кристаллическом состоянии. Расчет $\mu_{\text{эфф}}$ комплексов осуществлен по известным в литературе методикам. В табл. 2 приведены полученные нами данные.

Таблица 2

Растворимость и другие свойства комплексных соединений

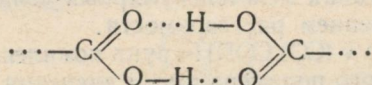
№* соединения	Вода	Спирт	Нас	Бензол	CCl ₄	pK**	$\tilde{\nu}(\text{Co})^{**}$ COOH	$\mu_{\text{эфф}} \mu\text{Б}$
1	р	—	—	—	—	4,76	—	1,39
2	р	р	р	н	н	3,64	1721	1,65
3	р	р	р	н	н	3,55	1742	1,69
4	н	—	р	н	н	3,50	1698	1,77
При нагревании								
5	р	—	р	н	н	4,77	1692	1,63
6	н	н	—	—	—	4,28	—	1,44
7	р	р	р	н	н	2,75	—	1,42
8	—	—	—	—	—	—	—	1,62
9	Чр	Чр	р	—	—	6,34	1708	1,51
10	н	н	—	н	н	6,40	1709	1,60
11	р	р	р	—	—	3,24	—	—
12	р	р	р	н	—	3,56	—	—

р — растворим н — нерастворим Чр — частично растворим; $\mu\text{Б} — 9,27 \cdot 10^{-24}$ А · м²

* Номера соединений соответствуют табл. 1. ** Для соответствующих лигандов.

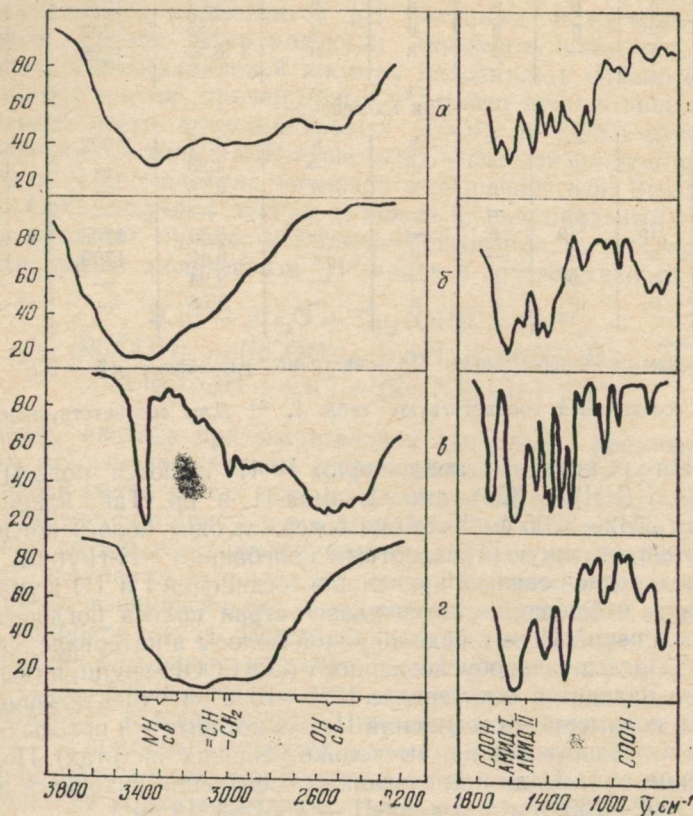
В спектрах исходных амидокислот I—III имеются полосы поглощения $\tilde{\nu}(\text{NH})$, $\tilde{\nu}(\text{CO})$, амид-I, амид-II и др. Так, например, в области 3342—3295 см⁻¹ все они содержат одну полосу поглощения, соответствующую [4] валентным колебаниям NH-группы, связанной водородной связью, причем для соединений I и III в указанной области наблюдается интенсивная острая полоса поглощения, а для соединений II — в виде широкой полосы в интервале 3390—3270 см⁻¹. Поглощение, обусловленное $\tilde{\nu}(\text{CO})$ COOH-групп, в твердом состоянии находится в интервале 1740—1690 см⁻¹ (исключение составляют полимерные соединения II, для которых эти полосы более широкие и наблюдаются при несколько меньших частотах). Полоса поглощения амид-I для исследованных соединений находится в интервале 1662—1606 см⁻¹, а амид-II — 1561—1518 см⁻¹.

Сравнение спектров соединений I—III со спектрами полученных комплексов показывает, что полоса $\tilde{\nu}(\text{CO})$ COOH-группы (1740—1690 см⁻¹) при комплексообразовании исчезает и появляется при более низких частотах. Интенсивная $\tilde{\nu}(\text{NH})$ -полоса в спектрах комплексов не разрешена. Кроме того, вследствие присоединения по карбоксильным группам ионов меди, наблюдается разрыв водородных связей лигандов I—III:



и исчезновение широкой полосы при 2700—2400 см⁻¹ (наличие этой полосы свидетельствует о том, что исследованные соединения в твер-

дом виде существуют в виде димеров или высших ассоциатов, как, например, в случае карбоновых кислот). В комплексах меди с ацетамидом и его замещенными присоединение металла, как известно, происходит по атому кислорода CONR-группы. На рисунке для примера приведены ИК-спектры некоторых соединений — лигандов и их комплексов с ионами меди. Кроме того, необходимо



ИК-спектры соединений (в таблетках с KBr): а — полимера α/N — ацетиламино/акриловой кислоты; б — его комплекс с медью; в — N -ацетилглицина; г — его комплекс с медью

иметь в виду, по всей вероятности, в образовании связей с ионами металла принимают участие функциональные группы не только одной, но и разных молекул, что приводит к частичной сшивке полимера. Наличие таких межмолекулярных связей подтверждается например, изменением растворимости.

Максимумы полос $\bar{\nu}$ (CO) CONH-групп комплексного соединения 9, (табл. 2) и исходного полимера имеют значения 1648 и 1612, т. е. произошло некоторое смещение в сторону меньших частот на 36 cm^{-1} . Значительно меньшее смещение — 1521 и 1524 cm^{-1} ($\Delta\bar{\nu} = 3 \text{ cm}^{-1}$)

наблюдается для полосы амид-II, причем в сторону больших частот. Кроме того, практически не претерпевает существенных смещений полоса валентных колебаний $\tilde{\nu}(\text{NH})$.

На основании магнетохимических измерений $\chi_{\text{уд.}}$ комплексов меди с лигандами I—III рассчитали затем $\chi_{\text{м}}$ и $\mu_{\text{эфф.}}$ (табл. 2). Найденные значения магнитных моментов для указанных соединений свидетельствуют об образовании комплексов спинсвободного типа. При этом для исследованных нами комплексов наблюдаются несколько заниженные значения $\mu_{\text{эфф.}} = 1,30\text{—}1,66 \mu\text{Б}$ /в случае амидов с медью эти величины находятся в интервале $1,60\text{—}2,08 \mu\text{Б}$ (в магнетонах Бора: $\mu\text{Б} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$), что соответствует одному неспаренному электрону). По-видимому, это связано с частичным спариванием электронов и образованием дополнительной металл—металл связи [5].

Таким образом, как следует из представленных экспериментальных данных физико-химических исследований, ионы меди (II) присоединяются по COOH-группе лигандов и, очевидно, по кислородному атому CONH-группы. При этом, значения $\mu_{\text{эфф.}}$ позволяют предположить о числе неспаренных электронов, электронной конфигурации $4s\ 4p^3$ -типа, а для макрокомплексов координационные центры различной симметрии в силу специфики макромолекул.

Список литературы: 1. Кильдишева О. В., Ростейкене Л. П., Кнунянц И. Л. Превращение меркаптоаминокислот. Сообщ. 4. α , β -дигалоидо- α -ациламинопропионовые кислоты.— Изв. АН СССР. Химия, 1955, № 2, с. 260—263. 2. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств α/N -ациламино/акриловых кислот и их полимеров.— Высокомолекуляр. соединения, 1975, А17, № 8, с. 1732—1736. 3. Гаврюченкова Л. П., Иванов С. С., Котон М. М. Термическая деструкция поли- α -ацетилдегидроаланина и его комплексов с металлами в атмосфере воздуха.— Высокомолекуляр. соединения, 1972, А14, № 1, с. 156—160. 4. Micheel F., Schleppinghoff B. Infrarotspektren von N-acetyl-d-aminosäuren und Azlactanen.— Chem. Ber., 1955, 88, N 4, p. 763—765. 5. Kato M., Jonassen H. B., Fanning J. C. Copper (II) complexes with subnormal magnetic moments.— Chem. Rem. 1964, 64, N 2, p. 98—128.

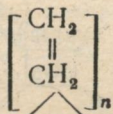
Поступила в редколлегию 12.12.84.

УДК 539.19

Е. К. МАСЛОВА

О π -ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ РАДИАЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Радиаленовые углеводороды представляют собой циклические сопряженные системы хиноидного типа; n -радиалену отвечает структурная формула



Из-за малой степени делокализации π -электронов (одна структура Кекуле) радиалены неустойчивы. Тем не менее 6-радиален все же получен в работе [1].

Необычные структурные свойства этих молекул давно привлекают внимание исследователей. Хюккелевская модель для них обсуждалась в работах [2, 3]. Изучены также электронные эффекты для триплетного уровня 6-радиаленов [4].

В данной работе проводится сравнительное исследование электронной структуры n -радиаленов для различных значений n . Для синглетного уровня использовали обычное приближение самосогласованных молекулярных орбиталей. Для триплетных и радикальных состояний применяли неограниченный метод Хартри—Фока (НХФ) по методике, разработанной в работах [5, 6]. Взята та же система π -электронных параметров, что и в работе [4].

НХФ в отличие от обычного метода МО учитывает эффекты электронной корреляции. Специфическая неустойчивость электронных конфигураций радиаленовых углеводородов приводит к так называемой хартрифовской нестабильности симметричных конфигураций [7]. В подобных случаях расчет приводит к несимметричным решениям. Для сравнения укажем усредненные данные о симметричном распределении электронной плотности. Приводим результаты расчетов.

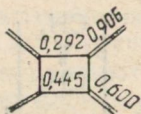
3-Радиален. Диаграммы зарядов и порядков связи для синглета S_0 и нижнего триплета (T_1) таковы:



Энергия синглет-триплетного перехода $\lambda_{ST} = 1,53$ эВ. Анион-радикал в НХФ более устойчив, чем S_0 на 2,2 эВ, а получение катион-радикалов требует энергии в 10 эВ. Средняя π -поляризуемость составляет $7,24 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ в синглете; $9,11 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ в триплете и $7,38 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ в анионе.

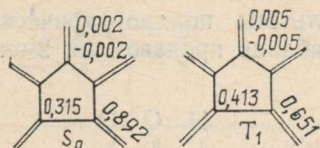
По-видимому, из-за недостаточного учета электронной корреляции в НХФ, правило о большей поляризуемости S_0 , чем T_2 в хиноидах [8] этого типа не выполняется (см. также [4]).

4-Радиален. Данная система принадлежит к классу так называемых альтернантных молекул. Поэтому остаточные — заряды в синглете и триплете здесь не появляются. Ниже на диаграмме приведены только порядки связей (вверху для синглета, внизу для триплета):



Сродство к электрону составляет 2,0 эВ, т. е. меньше, чем в 3-радиалене. Потенциал ионизации также меньше и равен 9,2 эВ. Однако энергия синглет-триплетного перехода слегка возрастает $\lambda_{ST} = 1,56$ эВ. Средняя π -поляризуемость в синглете, триплете и анионе составляет соответственно $8,38 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$; $11,48 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ и $13,53 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$.

5-Радиален. Как и в 3-радиален система является неальтернантной. Это следующим образом отражается на диаграмме остаточных зарядов и порядков связи:



Энергия перехода $\lambda_{ST} = 1,51$ эВ, т. е. несколько меньше, чем в 3-радиалене. Сродство к электрону заметно упало и составило 1,8 эВ. Средняя поляризуемость в синглете ($9,60 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$) меньше, чем в триплете ($11,13 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$). Здесь вновь нарушается правило о поляризуемости хиноидных молекул.

Из приведенных расчетов можно сделать следующие выводы. Для неальтернантных n -радиаленов ($n = 2K + 1$) с ростом n имеется тенденция к уменьшению эффектов неальтернантности и падение энергии синглет-триплетного возбуждения. Поляризуемость в радиаленах очень чувствительна к учету электронной корреляции. Имеется аномальная склонность самосогласованной процедуры приводить к несимметричным хартри-фоковским решениям, энергетически более предпочтительным, чем симметричные. Поэтому в согласии с [4], дальнейшее изучение электронных характеристик радиаленов следует проводить с более основательным включением эффектов электронной корреляции.

Список литературы: 1. Harruff L., Brown M., Bachelheide V. Hexaradialene precursors and structure. — J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, № 9, p. 2893—2894. 2. Zahradnick R. Chemika Konstituace, SPN, Praha, 1972. — 166 с. 3. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. — М.: Мир, 1979. — 504 с. 4. Лузанов А. В., Педаш Ю. Ф., Вайман Г. Ф., Смирнов С. И. Электронные свойства триплетного уровня и проблема спинового спаривания на примере 6-радиалена. — ЖСХ, 1984, 25, № 5, с. 12—35. 5. Уманский В. Э., Лузанов А. В. Программа расчета эффектов возмущения и электронных спектров для открытых оболочек в НХФ. — В кн.: Вопр. вычисл. математики и вычисл. техники. — К.: Наук. думка, 1976, с. 74—86. 6. Лузанов А. В., Уманский В. Э. Вычисление эффектов возмущения и возбужденных состояний открытых оболочек в НХФ. — ЖСХ, 1977, 18, № 1, с. 3—9. 7. Местечкин М. М. Метод матрицы плотности в теории молекул. — К.: Наук. думка, 1977. — 352 с. 8. Лузанов А. В. О некоторых тенденциях в квантовой химии электронновозбужденных молекул. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, 47, № 7, с. 1322—1327.

Поступила в редколлегию 20.12.84.

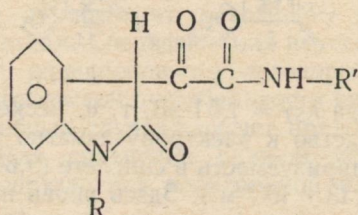
В. А. ШАПОВАЛОВ, канд. хим. наук,

Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук,

В. В. БОЛОТОВ, канд. хим. наук

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
2-ОКСИИНДОЛИН-3-ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

Сообщаются результаты полярографического восстановления представленных в таблице производных 2-оксиндолин-3-глиоксильной кислоты



При изучении замещенных амидов оксаминовой кислоты показано, что электрохимически активным центром является α -дикарбонильная группировка [1]. В ряду исследованных в работе [1] соединений не установлено взаимовлияния α -дикарбонильной группировки и остальных фрагментов.

Нами изучены соединения, у которых наряду с α -дикарбонильной группой находятся азотосодержащие группы, имеющие в своем составе подвижный атом водорода вследствие присутствия в них бензольных групп. Эти вещества, проявляющие антигипоксическую активность, впервые синтезированы на кафедре фармацевтической химии Харьковского фармацевтического института.

Полярографические измерения проводили на электронном сампирующем полярографе ППТ-1. Использовали ртутный капаящий электрод со следующими характеристиками:

$$m^{1/2} \cdot \tau^{1/2} = 7,2 \text{ мг}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2} \quad \text{при } E = -1,2 \text{ В};$$

$$m^{1/2} \cdot \tau^{1/2} = 6,1 \text{ мг}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2} \quad \text{при } E = -1,5 \text{ В};$$

$$m^{1/2} \cdot \tau^{1/2} = 5,8 \text{ мг}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2} \quad \text{при } E = -2,0 \text{ В}.$$

Растворителем служил диметилформамид (ДМФА), обеспечивающий условия селективного исследования стадий катодной реакции. Очищали его по методике [2]. Фон — 0,05 кмоль/м³ раствор (C₂H₅)₄NI. Концентрация деполяризатора была порядка 10⁻³ кмоль/м³. Перед снятием полярограмм для удаления растворенного кислорода через раствор продували очищенный водород в течение 15—20 мин. Чистоту растворителя и отсутствие кислорода в растворе

Соедине- ние	Соединение										
	R	R ^I	$-E_{1/2}^I$ В (н. к. э.)	$-E_{1/2}^{II}$ В (н. к. э.)	$-E_{1/2}^{III}$ В (н. к. э.)	K_d^I мкА мГ ^{-2/3}	K_d^{II} с ^{-1/2}	K_d^{III} ммоль ⁻¹ л	n^I	n^{II}	n^{III}
1	H	C ₆ H ₅	1,22	1,45	1,96	0,15	0,39	1,9	0,09	0,23	0,61
2	H	C ₆ H ₄ -n-Br	0,93	1,57	2,15	0,25	0,25	1,6	0,16	0,16	0,99
3	H	C ₆ H ₄ -n-Cl	1,02	1,53	1,99	0,20	0,36	0,97	0,12	0,22	0,59
4	H	C ₆ H ₄ -n-CH ₃	1,13	1,39	1,89	0,19	0,33	1,1	0,11	0,20	0,64
5	H	C ₆ H ₄ -n-OCH ₃	1,19	1,52	2,02	0,16	0,20	0,83	0,10	0,12	0,50
6	H	C ₆ H ₄ -n-OH	1,08	1,67	—	0,25	0,68	—	0,15	0,41	—
7	H	C ₆ H ₄ -n-NHCOCH ₃	1,06	1,46	1,96	0,20	0,12	0,84	0,13	0,07	0,52
8	H		1,10	2,20	—	0,32	0,62	—	0,19	0,37	—
9	H	C ₆ H ₄ -O-Cl	1,26	1,91	—	0,48	0,97	—	0,29	0,59	—
10	CH ₃	C ₆ H ₅	1,39	1,95	—	0,35	0,82	—	0,21	0,49	—
11	CH ₃	C ₆ H ₄ -n-CH ₃	1,02	1,58	2,13	0,11	0,13	0,84	0,07	0,08	0,51
12	CH ₃	C ₆ H ₄ -n-OCH ₃	1,00	1,53	2,03	0,11	0,17	0,82	0,07	0,10	0,50
13	CH ₃	C ₆ H ₄ -n-Cl	0,89	1,55	2,00	0,22	0,13	0,95	0,13	0,08	0,59

контролировали полярографически. Результаты измерений были обработаны статистически, относительная ошибка определения (при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$) составила $\sim 1\%$.

В таблице представлены некоторые полярографические характеристики изученных соединений: потенциалы полуволн $E_{1/2}$ и рассчитанные по уравнению Ильковича значения констант диффузионного тока K_d и числа электронов n , участвующих в катодной реакции. Как видим, большинство соединений образует на полярограммах три волны, однако у соединений 6, 8, 9, 10 наблюдаются две волны.

Интересно отметить, что у соединения 8 первая волна носит ассиметричный характер. Применение короткопериодного ртутного каплющего электрода позволило показать, что разница в морфологии полярограмм указанных соединений связана, по-видимому, с возможностью протекания включений электродной реакции.

С целью установления последовательности электрохимических стадий были определены K_α и n , соответствующие каждой из наблюдаемых на полярограммах волн. Из таблицы видно, что значения K_α и n для первых двух волн ниже, чем для третьей. Значения K_d и n первой и второй волн у соединений 2, 5, 7 близки между собой. Замена в R атома водорода на метильную группу не оказывает существенного влияния на параметры электрохимического восстановления. Установлено отсутствие линейной корреляции между потенциалами полуволн $E_{1/2}$ и константами заместителей Гаммета σ на всех стадиях процесса электрохимического восстановления исследованных соединений.

Приведенные данные позволяют предположить, что процесс восстановления связан с наличием дикарбонильного фрагмента в боковой цепи молекулы деполаризатора и осложняется наличием подвижного атома водорода экзоциклической NH-группы.

Список литературы: 1. Полярографическое восстановление замещенных амидов 5-алкил-1,3,4-тиадиазолил-2-оксаминовой кислоты в диметилформамиде/ Л. Д. Грицан, В. А. Шаповалов, В. П. Черных.— Вестн. Харьк.ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 79—82. 2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с.

Поступила в редколлегию 26.12.84.

И. Г. ЗУБИЛИН, д-р техн. наук

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАМЕННУГОЛЬНОГО КОКСА В РЕАКЦИЯХ КОНВЕРСИИ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Нами проведено теоретическое и экспериментальное исследование каменноугольных коксов с целью их промышленного использования как катализаторов в реакциях паровой конверсии углеводородов коксового газа: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 5\text{H}_2$.

Для выяснения природы вероятной каталитической активности коксов, следует учитывать в первую очередь принадлежность их к классу органических полупроводников и схожесть их с катализаторами, называемыми теперь органическими полупроводниками-катализаторами и прежде всего, полимерами с системой сопряженных связей [1,2]. Электронная теория катализа приближает нас к пониманию механизма катализа на основе молекулярной и электронной структуры системы сорбент—сорбат, т. е. кокс—газообразные углеводороды [3, 4]. В основе этой теории лежат электронные перемещения в полупроводниках, в том числе и органических, к которым мы относим коксы как продукты термохимической переработки органической массы коксующихся углей. Электронная теория катализа исходит из положений современной теории химической связи и теории твердого тела. Роль катализатора сводится к генерированию поверхностных радикалов — валентно ненасыщенных молекул или атомов. Катализатор — полирадикал, способствующий протеканию гетерогенного каталитического процесса.

Таким образом, каталитические свойства органических полупроводников, в том числе каменноугольных коксов, определяются двумя факторами: *молекулярным* — системой сопряженных (или ароматических) π -связей, т. е. коллективом подвижных π -электронов в основной цепи углеродных атомов, образующих плоскую двумерную гексагональную сетку, и *структурным* — характером связи и взаимного расположения этих сеток в углеродном остоле вещества кокса. Очевидно, плоская гексагональная сетка с сопряженными связями и цепь полиенового типа $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ 3 σ -связями представляют собой элементарные структурные единицы, являющиеся носителями электронов, которые относительно легко могут отрываться от нее, участвовать в процессе катализа и снова возвращаться в тело кокса. Следовательно, каталитическая активность поверхности коксов зависит от тех структурных изменений, которые сказываются на концентрации элементарных структурных единиц — носителей свободных π -электронов (плоских гексагональных сеток или цепочек с сопряженными связями), влияя на их электропроводность. Эти зависимости позволяют установить корреляцию между каталитической активностью и электропроводностью коксов.

Такая особенность открывает практические перспективы для прогноза и контроля каталитических свойств различных видов или одного и того же вида кокса, если учесть, что электрические свойства его (электропроводность или электросопротивление) изменяются в зависимости от природы исходного сырья и при его термической обработке.

Чтобы проверить нашу рабочую гипотезу электронного типа катализа на поверхности коксов и выяснить механизм элементарного акта, мы провели серию экспериментов, на резко отличающихся по электросопротивлению коксах — доменный ($\rho = 716 \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$) и пековый ($\rho = 312 \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$).

Эксперименты осуществляли на лабораторной установке проточным методом в интервале температур 700—1200 °С. Коксовый газ насыщали до заданного соотношения пар—углеводороды в термостатированном сатураторе. Полученную парогазовую смесь предварительно нагревали на кварцевой на-

садке, а затем она поступала в реакционную часть, заполненную коксовой насадкой — измельченный до 3—6 мм доменный или пековый кокс. Температуры в обеих частях реактора поддерживали на заданном уровне. Продукты паровой конверсии из реактора через расходомер выводили в накопитель для анализа компонентного состава. Результаты экспериментов показали, что при исходном содержании метана в коксовом газе около 25 %, в реакторе, заполненном доменным коксом, содержание метана в продуктах конверсии составило 5,13 %, а в реакторе с пековым коксом — около 20 %. Математическая обработка полученных данных и составленные по ним уравнения регрессии подтвердили существенно более высокую каталитическую активность металлургического кокса [5]. Аналогичные результаты получены на коксах, электропроводность которых изменяли дополнительной термической обработкой при высоких температурах.

Экспериментально установлено, что эффект активации процесса конверсии определяется не развитой поверхностью каменноугольного кокса, а каталитической способностью его веществ. Изменение поверхности (пористости) нейтральных кварцевых насадок реактора в широких пределах не приводило к активации реакций.

Серии опытов с различным содержанием минеральных веществ позволили доказать, что минеральная часть кокса, содержащая незначительные примеси веществ с нестехиометрическим составом, не определяет катализа реакций конверсии углеводородов коксового газа на раскаленном коксе; каталитически активной частью вещества кокса является его углеродная (органическая) часть.

Таким образом, для реакций конверсии углеводородсодержащих газов обнаружен и исследован новый каталитически активный углеродистый материал органический полупроводник — катализатор угольного происхождения.

На основе достижений отечественных школ гетерогенного катализа и молекулярной структуры углеродного остова кокса экспериментально подтверждена высказанная нами гипотеза о существовании каталитической активности коксов в реакциях конверсии газообразных углеводородов.

Список литературы: 1. Дулов А. А., Слинкин А. А. Органические полупроводники. — М.: Наука, 1970. — 124 с. 2. Гутман Ф., Лаионе Д. Органические полупроводники. — М.: Мир, 1970. — 320 с. 3. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1960. — 112 с. 4. Розинский С. З. Электронные явления в гетерогенном катализе. — М.: Наука, 1975. — 268 с. 5. Зубилин И. Г., Привалов В. Е. Получение восстановительных газов для металлургии в коксохимической промышленности. — Химия твердого топлива, 1984, № 3, с. 120—124.

Поступила в редколлегию 25.01.85.

УДК 622.749

И. Г. ЗУБИЛИН, д-р техн. наук,
В. Э. УМАНСКИЙ, канд. хим. наук

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ КОКСОВОГО ГАЗА

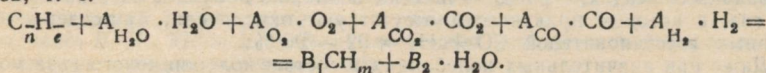
Фундаментальные исследования термодинамики процесса конверсии углеводородов природного газа для различных химических систем проводились в Институте горючих ископаемых МУП СССР и институтах АН СССР и АН УССР. Однако термодинамика конверсии углеводородов в составе коксового газа, т. е. в условиях сочетания таких факторов, как сложный, специ-

фический состав углеводородного сырья и окислителей в присутствии углеродной насадки, никем не изучалась.

Исследование термодинамических функций (изобарно-изотермического потенциала ΔZ_T^0) реакций, составляющих химическую основу нового процесса, позволило получить уравнение и исследовать характер рассчитанных по ним зависимостей изобарно-изотермического потенциала от температуры. Был установлен диапазон температур, при которых термодинамически возможно протекание желательных реакций, и сформулированы на этой основе требования к коксу как источнику тепловой энергии. Анализ полученных данных показал, что выдаваемый из промышленных коксовых печей высокотемпературный валовый кокс в основном удовлетворяет этим требованиям.

Выполненная модификация современного метода термодинамического расчета равновесных составов продуктов конверсии позволила применить его к ранее не встречавшимся специфическим химическим системам и условиям процесса, какими является конверсия углеводородов в смесях реальных промышленных газов (коксового и колошникового) в присутствии углерода и значительных количеств водорода.

Выражая смесь углеводородов, подвергающихся конверсии, одним углеводородом с молекулярной формулой C_nH_e , где $n = \sum n_i N_i$; $e = \sum e_i N_i$ (здесь n_i и e_i — числа атомов углерода и водорода в молекулах индивидуальных углеводородов, а N_i — молярные доли соответствующих углеводородов в смеси) для случая коксового газа, содержащего водород, при вычислении e условно принимали, что водород является углеводородом с нулевым содержанием углерода C_0H_2 [1]. Среди исходных реагентов в реакции конверсии углеводородов C_nH_e могут находиться CO и H_2 коксового или колошникового газов, т. е.



Здесь A_R — расходы соответствующих компонентов R в молях на 1 моль углеводородов C_nH_e . Эти величины являются заданными.

Неизвестные величины m , B_1 и B_2 определили с помощью выражений, полученных из материального баланса химической системы по углероду: водороду и кислороду:

$$m = \frac{\bar{e} - 4A_{O_2} - 4A_{CO_2} - 2A_{CO} + 2A_{H_2}}{\bar{n} + A_{CO_2} + A_{CO}}, \quad (1)$$

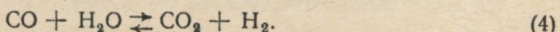
$$\alpha = \frac{B_2}{B_1} \frac{A_{H_2O} + 2A_{O_2} + 2A_{CO_2} + A_{CO}}{\bar{n} + A_{CO_2} + A_{CO}}. \quad (2)$$

Здесь m — условный водородный показатель углеводорода CH_m , α — условный расход окислителя в молях на 1 моль углеводорода CH_m .

В основу расчета равновесного состава продуктов конверсии метана положена реакция



и дополнительно



Для случая конверсии на углеродной (коксовой) насадке добавлено уравнение



В условиях равновесия концентрации всех компонентов должны удовлетворять системе алгебраических уравнений:

$$K_1 = \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}}{P_{CH_4} P_{CO_2}}; \quad K_2 = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}; \quad K_3 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}, \quad (6)$$

где K_1 , K_2 , K_3 — константы равновесия принятых реакций (3) — (5), а P_2 — парциальное давление компоненты R . Путем перехода от парциальных давлений к равновесным концентрациям получена система уравнений относительно x , y , z — чисел молей метана, оксида углерода и диоксида углерода, прореагировавших соответственно по указанным уравнениям:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{(2x - y + 2z)^2 (2x + y)^2 \cdot P^2}{(a - x)(a_1 - x + y - z)(b + 2x + z)^2}; \\ K_2 &= \frac{(a_1 - x + y - z)(2x + y)}{(2x - y + 2z)(d + y)}; \\ K_3 &= \frac{(2x - y + 2z)^2 \cdot P}{(a_1 - x + y - z)(b + 2x + z)}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $a = \frac{4+m}{8}$; $a_1 = \frac{4-m}{8}$; $b = \alpha + \frac{m}{4}$; $d = \alpha - \frac{4-m}{4}$; P — давление в атм.

Решение системы уравнений (7) осуществлялось методом Брауна с использованием стандартной программы ZF30R, разработанной в Вычислительном центре МГУ им. М. В. Ломоносова и находящейся в системе математического обеспечения ЭВМ БЭСМ-6 [2].

С помощью предложенной методики расчета выявлены отличительные особенности термодинамики процессов конверсии углеводородов в составе коксового и природного газов на нейтральной и коксовой насадках. Различия в механике их протекания показали, что на коксовой насадке, в отличие от нейтральных насадок, термодинамически возможно получить восстановительный газ, в котором практически отсутствуют окислители, при содержании активных восстановителей $\text{CO} + \text{H}_2 = 92 - 96\%$.

Даже при значительных колебаниях в составе колошникового газа можно получить практически безокислительный восстановительный газ. Изменение содержания CO_2 в колошниковом газе от 15 до 35 % по мере роста отношения окислитель : углеводороды в пределах $\alpha = 0,95 + 1,1$ не сказывается существенно на составе и качестве восстановительного газа. С точки зрения термодинамики выбранные условия ведения процесса обеспечивают удовлетворительную степень паровой конверсии углеводородов коксового газа, не допуская в то же время газификации кокса и образования сажистого углерода.

Список литературы: 1. Веселов В. В., Рафал А. Н. Состав газа конверсии углеводородов (справочник). — К.: Наук. думка. 1976. — 188 с. 2. Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. — М.: Мир, 1975. — 136 с.

Поступила в редколлегию 25.01.85.

СОДЕРЖАНИЕ

Александров В. В., Бережная Т. А., Бороденко В. И., Кабакова Е. Н., Семехина Т. И. Границы рН-функционационирования стеклянных электродов различных марок в системе метиловый спирт — вода	3
Литинская В. В., Хименко М. Т. Дипольные моменты молекул диметилсульфоксида и диметилформамида в четыреххлористом углероде	9
Литинская В. В., Хименко М. Т., Весноватая Е. М. Фактор Кирквуда для некоторых жидкостей	11
Юхно Г. Д., Красноперова А. П., Юхно В. И. Плотность и объемные свойства системы вода — тетраэтиленгликоль	14
Александров В. В., Зудочкина А. И., Гринева Н. Ф. Определение максимальной работы химической реакции между хлорным железом и йодистым калием	16
Калугин О. Н., Губский С. М. Расчет плотности разбавленных растворов электролитов в широком интервале температур	18
Вьюнник И. Н., Губский С. М. Растворимость и энергия сольватации NaI в смесях метанола и диметилформамида при 298,15 К	21
Вьюнник И. Н., Белоус С. А., Жолновач А. М. Исследование влияния температуры и свойств растворителя на электропроводность и диссоциацию перхлората лития в смесях ацетонитрила и этилацетата	25
Святская Т. Н., Суров Ю. Н., Подолько В. А. Исследование ИК-спектров бинарных смесей тетрагидрофурана с этанолом и метанолом	29
Колесников В. Н., Юдин Б. А. Изменения в поверхностном слое контактов после испытаний на электрических аппаратах	32
Колесников В. Н., Юдин Б. А. Влияние добавок кадмия на свойства материалов для электроконтактов СНЗом	35
Чмель С. В., Северченко И. В. Электронографическое определение параметра решетки малых частиц при помощи метода двух эталонов	37
Ларин В. И., Дукаров С. В., Северченко И. В., Цапко С. В. Смачивание в переохлажденных островковых конденсатах	41
Ларин В. И., Кузниченко А. В., Сухов В. Н., Самсоник А. Л., Майстренко В. И., Боровская Т. И. Изучение диаграммы состояния системы Bi—Sb в тонких пленках	45
Горбань Н. Д., Шишолки Л. А., Лапина В. А. Определение давления диссоциации основного карбоната кобальта	49
Чеканова Л. И., Грицан Л. Д., Грицан Д. Н., Ларин В. И., Власова О. М. Влияние этанола и других органических растворителей на скорость ионизации алюминия в водных растворах гидроксида натрия	52
Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Красноперова А. П., Правда А. А. Влияние природы аниона на электроосаждение меди Сообщ. 6	55
Калугин В. Д., Бородинкина А. А., Шаповалов С. А., Коваль В. Л. О химическом осаждении свинца на медь из водных растворов	60
Шаповалов С. А. Об образовании ионных ассоциатов комплексным катионом меди и бромфеноловым синим	63
Логинова Л. П., Маслий О. Г., Лях Л. М. Потенциометрическое титрование тетрафторборат-ионов	66
Мчедлов-Петросян Н. О. Об индикаторном методе исследования кислот средней силы. Диссоциация HCl в ацетоноводных смесях	69
Пивненко Н. С., Педченко Н. Ф., Ракотоарисоа М., Лаврушин В. Ф. Исследование электронных взаимодействий в арилгетарилпропенилкарбоневых ионах	75
Волчек А. Д., Брауде П. А., Бок Л. В., Суров Ю. Н. Химическое просветление деталей из инфракрасного бескислородного стекла ИКС-29 и керамики КО-2	80
Делевская Э. П., Ясницкий Б. Г., Оридорога В. А., Гуляева Н. И. К вопросу получения очищенного твина-80	82

Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А., Толмачев В. Н. Магнитные свойства комплексов замещенных семикарбазидов с ионами переходных металлов	84
Толмачев В. Н., Юшко В. К., Ближникова М. И. Синтез и исследование физико-химических комплексов меди (II) с различными по структуре аминокислотами	86
Маслова Е. К. О π -электронной структуре радиаленовых углеводов	91
Шоповалов В. А., Грицан Л. Д., Болотов В. В. Исследование электрохимического восстановления производных 2-оксоиндолин-3-глиоксиловой кислоты в диметилформамиде	94
Зубилин И. Г. О каталитической активности каменноугольного кокса в реакциях конверсии газообразных углеводов	97
Зубилин И. Г., Уманский В. Э. Особенности термодинамики процесса конверсии углеводов коксового газа	98

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 289

Физико-химия растворов.
Электрохимия

Редактор Л. Ф. Кизилова
Художественный редактор Т. П. Короленко
Технический редактор Л. Т. Ена
Корректор А. Г. Долгова

Н/К

Сдано в набор 24.03.86. Подп. в печать 13.08.86. БЦ 08687. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 2. Лит. гарн. Вьс. печать Печ. л. 6,5. Кр.-отт. 6,75. Уч.-изд. л. 7. Тираж 500 экз. Изд. № 1405. Зак. 6-133. Цена 1 р.

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

Отпечатано с матриц книжной фабрики им. М. В. Фрунзе в Харьковской городской типографии № 16, 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16. Зак. 16 11.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. Рукописи статей, направленные в редакцию сборника, должны сопровождаться разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнена данная работа.

2. Объем статьи не должен превышать 10—12 страниц машинописного текста, включая список литературы, таблицы и реферат.

3. К статье прилагается реферат объемом не более 1/2 страницы машинописного текста, зашифрованный по универсальной десятичной классификации (УДК).

4. Рукопись подается в двух экземплярах, напечатанная на машинке через два интервала только на черной ленте, включая сноски, таблицы и примечания на одной стороне стандартного листа белой бумаги. На полях рукописи необходимо карандашом указать место расположения рисунков или таблиц. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. В тексте разрешаются только общепринятые сокращения (т. е., и т. д., и т. п., и др.). Иностранный текст, если нет машинки с иностранным шрифтом, вписывается от руки.

6. Формулы должны быть разборчиво написаны от руки тушью или черными чернилами (буквы вдвое больше печатных). Следует четко разграничивать индексы и показатели степени, прописные и строчные буквы. Буквы одинакового начертания — *c, k, o, w, z, x, y, p* подчеркивать: прописные (большие) — двумя черточками снизу, строчные (малые) — двумя черточками сверху. Особенно аккуратно следует вписывать сходные по написанию буквы: *h* и *n*, *i* и *e*, *g* и *q*. Необходимо четко отличать штрихи от единиц. Все греческие буквы обводить красным карандашом. Готический шрифт редакция просит не употреблять.

7. Иллюстрированный материал (из расчета не более 5 рис. на 1 уч.-изд. л.) прилагается отдельно в двух экземплярах и выполняется на кальке, ватмане или фото. На обороте каждого рисунка указывается номер его, фамилия автора и название статьи. Подписи к рисункам следует прилагать на отдельном листе в конце статьи. На первых экземплярах рисунков буквенных и цифровых обозначений не давать.

8. Цифра в тексте, указывающая ссылку на литературу, заключается в квадратные скобки. В список литературы включаются только те работы, на которые ссылается автор статьи. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

9. В сборнике печатаются только те статьи, которые нигде не опубликованы и не переданы в редакции других журналов.

10. В конце рукописи должны быть указаны названия учреждения, в котором выполнена работа, имя, отчество, фамилия автора, домашний адрес, дата, подпись.

