

✓ К-14038
П 281987
К-14038

ВІСНИК ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ



№ 97

ХІМІЯ

ВИПУСК 4



**ВИДАВНИЦТВО
ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ**

65 коп.

V.N. Karazin Kharkiv National University



00281583

7

МІНІСТЕРСТВО ВИЩОЇ І СЕРЕДНЬОЇ СПЕЦІАЛЬНОЇ ОСВІТИ УРСР

ВІСНИК
ХАРКІВСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

№ 97

ХІМІЯ

ВИПУСК 4

ВИДАВНИЦТВО
ХАРКІВСЬКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРА
ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені О. М. ГОРЬКОГО
Харків 1973

Друкується за рішенням Вченої ради хімічного факультету (протокол № 12 від 17/XII 1971 р.).

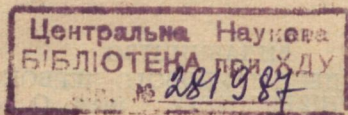
Збірник містить статті, присвячені дослідженню розчинів електролітів у неводних і змішаних середовищах, кінетики електродних процесів, визначенню констант іонізації, іонному обміну. Розглядається комплексоутворення в полімерах і квантовомеханічний розрахунок деяких систем.

Редакційна колегія:

проф. Л. П. Адамович, доц. В. П. Корнієнко, проф. В. Ф. Лаврушин, ст. наук. співроб. В. О. Подолянко (відповідальний секретар), доц. В. В. Александров, проф. А. М. Шкодін (відповідальний редактор), проф. В. М. Толмачов.

Адреса редакційної колегії:

Харків-77, пл. Дзержинського, 4, Харківський державний університет, хімічний факультет.

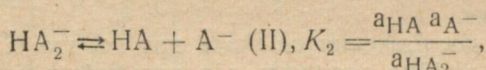
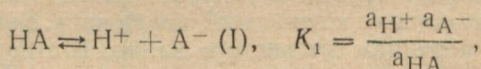


В. В. Александров, А. І. Зудочкіна, Л. К. Приступа

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСОЦІАЦІЇ САЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ В АЦЕТОНІ ТА ЙОГО СУМІШАХ З ВОДОЮ

З метою вивчення механізму дисоціації кислот у змішаних і неводних розчинниках досліджено дисоціацію саліцилової кислоти в ацетоні та його сумішах: ацетон (50%) — вода (50%), ацетон (70%) — вода (30%), ацетон (90%) — вода (10%).

Літературні [1—4], а також наші експериментальні дані свідчать про те, що у розчинах деяких слабких кислот треба враховувати два рівноважних процеси:



які характеризуються константами рівноваг K_1 , K_2 . Так звана аномальна дисоціація з утворенням кислотно-аніонного комплексу типу HA_2^- спостерігається у водних і особливо неводних розчинах кислот. Розв'язуючи рівняння для K_1 і K_2 з урахуванням матеріального балансу, одержимо вираз, що зв'яже ці константи і являє собою рівняння прямої в координатах

$$\frac{m_{\text{H}^+}^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}} - \frac{(m_0 - 2m_{\text{H}^+})^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}} : \quad \frac{m_{\text{H}^+}^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{(m_0 - 2m_{\text{H}^+})^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}}, \quad (1)$$

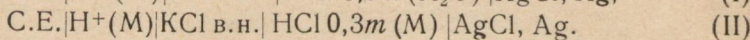
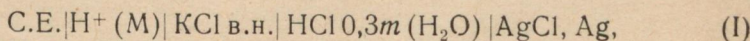
де m_0 — початкова концентрація кислоти,

m_{H^+} — концентрація іонів водню в розчинах чистої кислоти.

Рівняння (1) дещо приблизне, бо при його виведенні не враховувалися коефіцієнти активності частинок, що знаходяться у рівноважному розчині. Концентрацію іонів водню (m_{H^+}) визначили, вимірюючи рН у розчинах досліджуваної кислоти при

різних початкових концентраціях. Використовуючи значення m_{H^+} , знайшли K_1 і K_2 за рівнянням (1).

Для визначення рН використано метод е. р. с. ланцюгів з перенесенням. Вимірювання проводили в ланцюгах



Ацетон готували відповідно до методики [5]. Ступінь чистоти перевірено за температурою кипіння й густиною, чистоту саліцилової кислоти, одержаної сублімацією, за температурою плавлення. Розчини саліцилової кислоти готували ваговим методом з послідовним розбавленням. Інтервал концентрацій 0,001—0,250 *m*. Використовувався скляний електрод марки НСТ. і хлорсрібний електрод, який готували термоелектролітичним способом [6]. Вимірювання проводили компенсаційним методом, застосовуючи високоомний потенціометр ППТВ — Р-375. За нуль-інструмент правив ламповий підсилювач ЛПУ-01. Постійність температури ($25 \pm 0,2^\circ\text{C}$) підтримувалась у повітряному термостаті. Водневу функцію скляного електроду перевіряли з допомогою стандартних водних і неводних буферних розчинів. Рідинне сполучення в ланцюгах здійснювали з допомогою капілярної трубки діаметром 0,5 мм, заповненої досліджуванним розчином, кінець якої опущено в склянку з насиченим водним розчином хлористого калію. Відтворюваність результатів залежала від вмісту ацетону в суміші і змінювалась від 0,5 до 2,0 мв.

Попередні дослідження свідчать про те, що е. р. с. ланцюгів (I) і (II) лінійно залежать від логарифму початкової концентрації саліцилової кислоти ($\lg m_0$). Проте тангенси кутів нахилу, які в розчинах нормально дисоційованих слабких кислот ($\text{pK} > 5$) мали бути $1/20 \cdot \frac{1}{2} \frac{RT}{ZF} = 29 \frac{MB}{\text{pH}}$ — відрізнялися від теоретичних, починаючи з суміші, що містить 70% ацетону і більше. Цей факт підтверджує відхилення від звичайного механізму дисоціації кислот у сумішах з великим вмістом неводного розчинника.

При визначенні рН розчинів саліцилової кислоти в ацетоні та ацетонно-водних сумішах використано стандартні буферні розчини у відповідному розчиннику [7] і у воді. Розрахунки проводили за рівнянням [8]

$$\text{p}_\text{aH} = \frac{(\text{EM} - \text{E}^{\text{H}_2\text{O}})}{\theta} + \text{p}_\text{aH}^{\text{H}_2\text{O}} - \frac{\Delta}{\theta}, \quad (2)$$

де Δ являє собою суму рідинного потенціалу і первинного ефекту середовища для іону водню, а індекси M і H_2O відносяться відповідно до неводного і водного розчинників. Обидва

Значення рН розчинів саліцилової кислоти

Розчинник	50%-ний ацетон				70%-ний ацетон				90%-ний ацетон	Ацетон
	Водні буфери		Неводні буфери		Водні буфери		Неводні буфери		Водні буфери	Водні буфери
	Водний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння	Неводний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння	Неводний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння
0,001	3,76	3,61	3,60		4,20	4,09	4,02	6,08		
0,0025	3,54	3,39	3,39		3,88	3,79	3,87	5,59		
0,005	3,39	3,22	3,22		3,68	3,61	3,63	5,37	9,69	
0,010	3,25	3,06	3,06		3,54	3,46	3,34	4,99	9,38	
0,025	3,00	2,84	2,86		3,32	3,25	3,16	4,64	9,01	
0,050	2,83	2,67	2,71		3,09	3,04	3,02	4,38	8,73	
0,100	2,66	2,52	2,55		2,93	2,87	2,88	4,20		
0,250	2,52	2,29	2,34		2,72	2,67	2,65	3,81		

Значення констант дисоціації саліцилової кислоти

Розчинник	$K_{\text{дис.}}$	Водні буфери		Неводні буфери		Літературні дані
		Водні буфери	Водний ел-д порівняння	Водний ел-д порівняння	Неводний ел-д порівняння	
50% ний ацетон	K_1	$3,8 \cdot 10^{-5}$		$8,35 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$ [9]
	K_2	1,18		$7,0 \cdot 10^{-1}$	5,13	
70% ний ацетон	K_1	$0,85 \cdot 10^{-5}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-8}$ [9]
	K_2	$3,06 \cdot 10^{-1}$		$6,17 \cdot 10^{-1}$	$4,02 \cdot 10^{-5}$	
90% ний ацетон	K_1	$1,0 \cdot 10^{-9}$				$3 \cdot 10^{-10}$ [9]
	K_2	$2,8 \cdot 10^{-3}$				
Ацетон	K_1	$5 \cdot 10^{-18}$				$3 \cdot 10^{-10}$ [9]
	K_2	$4,03 \cdot 10^{-3}$				

методи дають добрий збіг величин рН. Значення величин рН наведено в табл. 1.

рН розчинів саліцилової кислоти в чистому ацетоні вимірювали з допомогою водних стандартів. Розрахунки провадили за рівнянням (2). Значення Δ для ацетону та ацетоно-водних сумішей запозичено з [8].

Для розрахунку K_1 і K_2 саліцилової кислоти в ацетоні та в суміші ацетон (90%) — вода (10%) використовувалось спрощене рівняння (I), в якому не враховували концентрацію іонів водню, тому що концентрація m_{H^+} мала в порівнянні з m_0 .

$$\frac{m_{H^+}^2}{m_0} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} m_0. \quad (Ia)$$

Таким чином, значення величин K_2 свідчать про те, що стійкість кислотно-аніонного комплексу HA_2^+ різко підвищується при переході до 90%-го й чистого ацетону. Це підтверджується різними величинами значень K_1 , одержаних нами, а також іншими авторами, які не врахували рівноваги II (табл. 2).

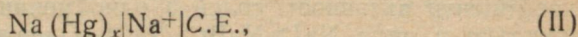
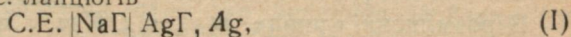
ЛІТЕРАТУРА

1. Мусайлов О. С. Протонизация тiogликолят-, о-фталат-, сукцинат- и бензоат-ионов в солевых растворах. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1967.
2. Рорувич О. Anal. Chem. **36**, 878, 1964.
3. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., J. Am. Chem. Soc., **87**, 4428, 1965.
4. Goetzee I. F. Padmanabhan G. R. J. Am. Chem. Soc., **87**, 5005, 1965; J. Phys. Chem., **69**, 3193, 1965.
5. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. ИЛ, М., 1958.
6. Taniguchi H., Janz G. J. J. Electrochem. Soc., **104**, 123, 1957.
7. Нгуен Тхе Хью. Кислотность растворов в смесях ацетона с водой. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1966.
8. Бурахович А. А. Кислотность некоторых растворов в смесях ацетон-вода, пропанол-2-вода. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1970.
9. Измайлов Н. А., Забара И. Ф. Сборник работ по физ. химии. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.

В. В. Александров, Ю. В. Сич, Л. К. Беспала

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ NaCl і NaBr В ІЗОПРОПІЛОВОМУ СПИРТІ І ЙОГО СУМІШАХ З ВОДОЮ

У даній роботі продовжуємо вивчення властивостей солей лужних металів в абсолютному ізопропіловому спирті і його спирто-водних сумішах, зокрема солей з різними аніонами. Нами виміряно е. р. с. ланцюгів



де Γ — хлорид-і бромід-іони у воді, спирто-водних сумішах і абсолютному спирті при 25°C. Із е. р. с. ланцюгів I і II розраховували е. р. с. ланцюгів $\text{Na}(\text{Hg})_x|\text{Na}\Gamma|\text{Ag}\Gamma$, Ag (III). Розрахунок стандартних потенціалів і методика експерименту описані в попередніх повідомленнях [1].

У таблиці представлені величини стандартних потенціалів ланцюга III. Відмінність у величинах E_{oi} зумовлена різними значеннями потенціалів галоїдсрібних електродів у вказаних розчинниках.

Для бромиду натрію в сумішах з вмістом спирту понад 90 ваг. % враховувалась неповна дисоціація електроліту і оцінювалися величини pK [2], наведені в таблиці.

Значення стандартних е. р. с. ланцюгів III, величини $\Delta\Sigma A_{xi}$ та величини pK

NaCl			NaBr		
E_{oi}	$\Delta\Sigma A_{xi}$		E_{oi}	$\Delta\Sigma A_{xi}$	pK
H_2O	2,057	—	H_2O	1,907	—
10,03	2,031	0,52	10,16	1,886	0,46
20,17	2,006	1,10	19,55	1,867	0,91
29,42	1,991	1,51	29,81	1,848	1,32
39,96	1,967	2,08	38,67	1,830	1,66
50,26	1,942	2,65	49,80	1,805	2,33
61,57	1,908	3,44	58,29	1,779	2,95
70,00	1,861	4,51	67,85	1,746	3,68
75,18	1,837	5,07	79,80	1,679	5,21
79,97	1,806	5,78	90,48	1,596	7,14
85,58	1,763	6,77	94,85	1,538	8,54
92,00	1,720	7,78	100,00	1,439	10,80
94,12		8,39			
97,98		9,95			
100,00		11,06			

Одержані дані про pK бромистого натрію відповідають літературним даним [3], де pK визначено методом електропровідності. Із порівняння величин (для NaBr $pK=3,0$ і NaI $pK=2,7$) видно, що дисоціація солі зростає із збільшенням радіуса аніона.

Із даних про е. р. с. і E_{oi} ланцюга III у досліджуваних розчинниках розраховано іонні коефіцієнти активності хлориду і бромиду натрію. На рис. 1 наведено залежності $\lg \gamma_{\pm}$ від $\sqrt{m}$ для хлориду, бромиду і йодиду натрію в суміші з вмістом 80 ваг. % спирту. З рис. 1 видно, що в області розведених розчинів коефіцієнти активності всіх солей майже однакові. Підвищення концентрації солей в усіх розчинниках приводить до зменшення коефіцієнтів активності.

В розміщенні кривих $\lg \gamma_{\pm}$ від $\sqrt{m}$ є певна закономірність, коефіцієнти активності солей з однойменними катіонами зменшуються в ряду $\text{NaI} > \text{NaBr} > \text{NaCl}$. Одержані значення стан-

дартних потенціалів ланцюгів у воді, неводному і змішаних розчинниках дають можливість розрахувати величини енергій пересольватації іонів і первинний ефект середовища за такими рівняннями:

$$\Delta \Sigma A_{xi} = nF(E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{M}}),$$

$$\lg \gamma_{0\pm} = \frac{zF(E_0^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{M}})}{22,3RT}.$$

Мала розчинність NaCl в ізопропіловому спирті не дала

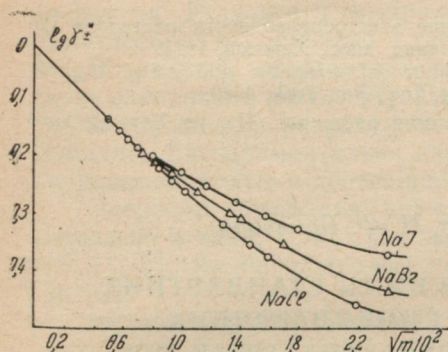


Рис. 1. Концентраційна залежність $\lg \gamma_{\pm}$ від $\sqrt{m}$ для хлориду, броміду та йодиду натрію у 80% ваг. суміші спирту з водою.

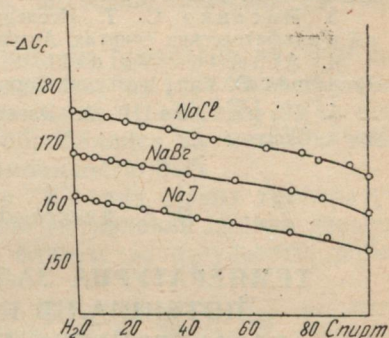


Рис. 2. Змінювання величин ΔG галогідних солей натрію при переході від води до ізотропілового спирту.

змоги провести вимірювання методом е. р. с. у сумішах з вмістом спирту понад 90 ваг. %.

Для хлориду натрію в сумішах з великим вмістом спирту величини $\Delta \Sigma A_{xi}$ і $\lg_{0\pm}$ розраховувались на основі літературних даних по розчинності [4]. Розрахунки велись за допомогою рівнянь

$$\lg \gamma_{0\pm} = \frac{\lg a_{\text{H}_2\text{O}}^* \lg S_{\text{H}_2\text{O}} \lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\lg a_{\text{M}}^* \lg S_{\text{M}}},$$

$$\Delta \Sigma A_{xi} = 2,3RT \lg \gamma_{0\pm}.$$

Величини $\Delta \Sigma A_{xi}$ наведено в таблиці. Енергії пересольватації для $\text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$. Для всіх солей $\Delta \Sigma A_{xi}$ зменшується при переході від спирту до води.

Використовуючи літературні дані про величини ізобарно-ізотермічного потенціалу гідратації хлориду і бромиду натрію [5], за рівнянням

$$\Delta G_c = \Delta G_r + \Delta \Sigma A_{xi}$$

розрахували величини ізобарно-ізотермічного потенціалу сольватації іонів.

З рис. 2 видно, що характер залежності ΔG_e від складу % ваг. при переході від води до спирту для всіх солей однаковий; відмінність величин зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу сольватації досліджених солей обумовлено різницею в енергіях сольватації аніонів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Александров В. В., Сыч Ю. В. — ЖФХ, 1972, 3.
2. Александров В. В., Бережная Т. А. Осипенко Л. К. — «Электрохимия», 6, 10, 1970.
3. Росенко С. Т. Исследование электропроводности растворов солей в алифатических спиртах. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1971.
4. Atherton Seidell. Solubility of inorganic and metal organic compounds, D. Van., Nostrand Company, Inc., New York, 1940.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд-во Харьковского ун-та, 1959.

В. В. Александров, Н. Ф. Гриньова

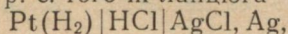
ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ СТАНДАРТНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛЬВАТАЦІЇ ІОНІВ HCl У СУМІШАХ ДІОКСАНУ З ВОДОЮ

Вивченню е. р. с. і стандартних потенціалів водневохлорсрібного ланцюга без перенесення в розчинах HCl у сумішах діоксану з водою (82 ваг. % діоксану) за різних температур присвячені роботи [1], [2]. Але дані цих робіт величинами стандартних потенціалів E_{oi} істотно різняться між собою. Задля

Значення е. р. с. ланцюга Pt (H₂) | HCl | AgCl, Ag

t°	$m \cdot 10^{+4}$		
	5,0	2,5	2,0
5	$0,3982 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4248 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,4324 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$
10	$0,3957 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4211 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,4294 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$
15	$0,3930 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,4185 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,4265 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$
20	$0,3899 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,4155 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,4227 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
25	$0,3856 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,4130 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4198 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
30	$0,3815 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4090 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4170 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$
35	$0,3771 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4046 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4126 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$
40	$0,3717 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,3993 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4067 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$
45	$0,3666 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,3941 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4017 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$
50	$0,3621 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,3894 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,3979 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$
55	$0,3567 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,3832 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,3959 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$

уточнення цих даних і розрахунку термодинамічних характеристик сольватації іонів хлористого водню (H^+ і Cl') у даній роботі досліджено е. р. с. того ж ланцюга



в розведених розчинах HCl в інтервалі температур $5-55^\circ \text{C}$ і визначено стандартні потенціали E_{oi} .

Методика експерименту описана раніше [3]. Рівновага в системі за кожної наступної зміни температури встановлювалася протягом однієї години. Достовірність перевіряли шляхом заміни досліджуваного розчину в посудині через 2—3 інтервали новою порцією, якщо збігалися значення е. р. с. для даної температури. Результати вимірювань, що були приведені до нормального тиску, показано в табл. 1.

Розрахунки стандартних потенціалів проведено за методикою, описаною в роботі [4]. Дані про густину і діелектричні сталі, необхідні для розрахунків, були взяті з робіт [5] і [1] відповідно. Експериментальні дані оброблялися за методом найменших квадратів з достовірною імовірністю 0,95.

Одержані інтервальні значення E_{oi} для різних температур наведено в табл. 1 [2]. Там же для зіставлення подано значення [1, 2]. Як бачимо, наші дані близькі до результатів роботи [2].

Використовуючи одержані дані про величини E_{oi} та літературні дані для сумішей, що містять 20, 45, 70 ваг. % діоксану [6], [7], ми розраховували енергії пересольватації іонів HCl за рівнянням

$$\Delta \Sigma A_{xi} = (E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{oi}^m) zF$$

та величини зміни ізобарного потенціалу сольватації

$$\Delta G_c = \Delta G_r + \Delta \Sigma A_{xi}.$$

Таблиця 1

А в системі діоксан (82%) — вода (18%)

$m \cdot 10^{-4}$

1,5	1,25	1,0	0,8
$0,4418 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	—	$0,4570 \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$	—
$0,4397 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,4471 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,4549 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	—
$0,4376 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4444 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,4523 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	—
$0,4340 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4220 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,4500 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	—
$0,4306 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,4384 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,4461 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,4540 \pm 2 \cdot 10^{-3}$
$0,4271 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,4342 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,4416 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,4500 \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$
$0,4228 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,4299 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,4375 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,4461 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$
$0,4174 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,4249 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$0,4325 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$0,4403 \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$
$0,4118 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$0,4189 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,4274 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4358 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$
$0,4072 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,4146 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4146 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4230 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
$0,4023 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,4098 \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$	$0,4179 \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$	—

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики сольватації системи діоксан (82%) — вода (18%)

t°	$E_0[1]$	$E_0[2]$	E_{0i}	E_0^*	pK	$\Delta \Sigma A_{xi},$ ккал/2·екв	$\Delta G_c,$ ккал/2·екв	$-\Delta S$ е. о.	$-\Delta H,$ ккал/2·екв
5	0,025	-0,0130	$-0,0057 \pm 3,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	5,53	—	—	—
10	-0,0078	-0,0246	$-0,0208 \pm 1,49 \cdot 10^{-3}$	0,199	3,91	5,82	332,91	75	354,12
15	-0,0185	-0,0370	$-0,0328 \pm 1,68 \cdot 10^{-3}$	0,193	3,95	6,03	332,53	77,7	354,85
20	-0,0295	-0,0487	$-0,0464 \pm 1,51 \cdot 10^{-3}$	0,186	4,01	6,27	332,11	80,0	355,64
25	-0,0415	-0,0614	$-0,0583 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$	0,181	4,05	6,47	331,73	82,0	356,17
30	-0,0536	-0,0738	$-0,07212 \pm 0,57 \cdot 10^{-3}$	0,172	4,06	6,72	331,30	83,3	356,54
35	-0,0658	-0,0871	$-0,0857 \pm 1,10 \cdot 10^{-3}$	0,164	4,09	6,95	330,88	84,9	357,02
40	-0,0784	-0,1012	$-0,1002 \pm 0,58 \cdot 10^{-3}$	0,155	4,11	7,20	330,44	89,5	358,45
45	-0,0925	-0,1172	$-0,1144 \pm 1,25 \cdot 10^{-3}$	0,146	4,13	7,44	330,02	96,2	360,61
50	—	—	$-0,1319 \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$	0,141	4,25	7,76	329,50	102,4	362,58
55	—	—	$-0,1522 \pm 4,10 \cdot 10^{-3}$	—	4,25	8,09	328,98	108,0	364,4

Таблиця 3

Термодинамічні характеристики сольватації систем з різним процентним вмістом діоксану

t_0 % вміс- ту	$\Delta S A_{xp}, \text{ ккал/г} \cdot \text{екв}$			$-\Delta G_c, \text{ ккал/г} \cdot \text{екв}$			$-\Delta S, \text{ е. о.}$			$-\Delta H, \text{ ккал/г} \cdot \text{екв}$		
	20%	45%	70%	20%	45%	70%	20%	45%	70%	20%	45%	70%
0	0,39	1,09	3,015	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0,40	1,14	3,144									
10	0,41	1,19	3,269	338,32	337,54	335,46	37,7	46,0	58,9	338,99	350,55	352,13
15	0,42	1,25	3,398	338,14	337,31	335,16	38,3	46,7	59,6	339,13	350,76	352,32
20	0,43	1,30	3,527	337,95	337,08	334,85	39,2	47,4	61,6	349,44	350,97	352,72
25	0,45	1,36	3,653	337,75	336,84	334,55	40,0	48,8	61,8	349,67	351,38	352,94
30	0,46	1,41	3,784	337,56	336,61	334,24	40,7	49,4	62,5	349,89	351,58	353,17
35	0,48	1,47	3,916	337,35	336,36	333,91	41,2	50,0	63,5	350,04	351,76	353,47
40	0,49	1,53	4,047	337,15	336,11	333,59	41,6	50,5	64,8	350,17	351,92	353,87
45	0,51	1,59	4,182	336,95	335,87	333,28	42,5	51,1	65,2	350,47	352,12	354,01
50	0,53	1,65	4,314	336,73	335,61	332,95	43,3	52,1	66,5	350,70	352,44	354,43

Ентропії сольватації були розраховані графічним диференціюванням у відповідності до співвідношення

$$\Delta S_c = - \frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_c).$$

Теплоту сольватації — ΔH вираховували за рівнянням

$$\Delta H_c = \Delta G_c + T \Delta S_c.$$

Величина $pK_{НСІ}$ визначалася методом, описаним у [4].

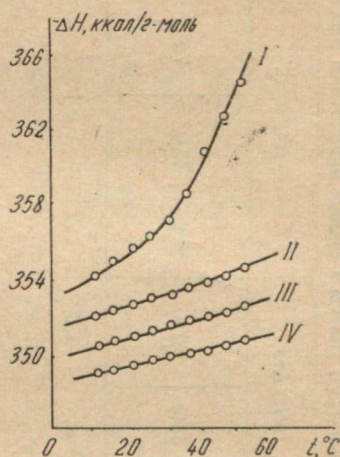
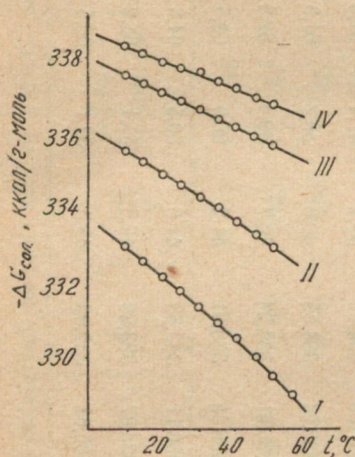


Рис. 1. Енергії сольватації НСІ за різних температур в сумішах, що містять діоксану, ваг. %:
I — 82; II — 70; III — 45; IV — 20.

Рис. 2. Температура залежності ентальпії сольватації в сумішах з різним вмістом діоксану, ваг. %:
I — 82; II — 70; III — 45; IV — 20.

В табл. 2 і 3 приведено ці величини, а на рис. 1 і 2 показано їх графічну залежність від температури.

Як видно з табл. 2, величини $\Delta \Sigma A_{xl}$ за всіх температур мають додатні значення, що свідчить про зменшення енергії сольватації при переході від води до діоксано-водних сумішей. Зростання цих величин з ростом температури говорить про зниження енергії сольватації в усіх сумішах діоксану з водою, що добре ілюструється рис. 1.

Як бачимо з рис. 2, для теплот сольватації має місце обернена залежність: зі збільшенням процентного вмісту діоксану теплоти сольватації зростають. Підвищення теплоти сольватації спостерігається також з підвищенням температури.

Таким чином, процентний вміст неводного компонента і температури справляють однакову дію, суть якої полягає в руйнуванні квазікристалічної структури води.

ЛІТЕРАТУРА

1. Harned H., Walker F., Calmon C. J. Am. Chem. Soc., **61**, 44, 1939.
2. Danyluk S., Taniguchi H., Janz G. J. J. Phys. Chem., **61**, 1679, 1957.
3. Гриньова Н. Ф., Александров В. В. «Вісник Харківського ун-ту, хімія», вип. 3, 1972.
4. Александров В. В., Бережная Т. А., Осипенко Л. К. «Электрохимия», 1970, вып. 10, 1462.
5. Harned H., Calmon C. J. Am. Chem. Soc., **60**, 334, 1938.
6. Harned H. J. Am. Chem. Soc., **60**, 336, 1938.
7. Harned H., Calmon C. J. Am. Chem. Soc., **60**, 2130, 1938.

К. Ф. Іванова, О. Т. Хименко, Ву Мау Ньєн

ОЦІНКА СЕРЕДНЬОЇ ЕНЕРГІЇ ПРИЄДНАННЯ МОЛЕКУЛИ РОЗЧИННИКА ДО ІОНА У ПЕРВИННОМУ СОЛЬВАТНОМУ ШАРІ В ОЦТОВОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ПРИ 25° С

При 25° С визначено інтегральні теплоти розчинення ацетатів натрію [1] і калію в оцтовій кислоті, густину оцтовокіслих розчинів ацетатів натрію [2] і калію та досліджено діаграми топлення систем $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COOM}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) [2].

За даними густини обчислено уявні молярні об'єми досліджених солей й за методом Васлова [3] здобуто числа загальної сольватації n цих солей. З даних фізико-хімічного аналізу за методом модельних сольватів [4] здобуто числа первинної сольватації катіонів n_1^{M+} .

Сіль ΔH° , ккал/моль	n	n^{M+}	ΔH , ккал/моль	h , ккал/моль	ε , ккал/моль
$\text{CH}_3\text{COONa} - 4,57$	32	6	-197,6	-19,5	-3,1
$\text{CH}_3\text{COOK} - 8,50$	32	6	-182,1	-16,9	-3,1

Подані у таблиці характеристики дали змогу оцінити середню енергію приєднання молекули розчинника до іона в первинному сольватному шарі за схемою, наведеною нижче.

За рівнянням Фаянса

$$\Delta H_{\text{соль}}^{(\text{MAc})} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H^0, \quad (1)$$

де $\Delta H_{\text{соль}}^{(\text{MAc})}$, $\Delta H_{\text{реш}} \Delta H^\circ$ — ентальпії сольватації, кристалічних ґраток та розчинення солі відповідно.

Величини $\Delta H_{\text{реш}}$ розраховано за формулою Капустинського [5] з термохімічним радіусом CH_3COO^- -іона, що дорівнює $1,59 \text{ \AA}$ [6].

Припустимо, що 1) енергія взаємодії між молекулами розчинника первинного й вторинного сольватних шарів іона мало відрізняється від енергії взаємодії між молекулами розчинника в об'ємі і внаслідок цього сольватація іона металу обмежена утворенням двох сольватних сфер; 2) енергія взаємодії іона ацетату з молекулою оцтової кислоти та між молекулами розчинника близькі між собою і тому сольватація ацетат-іона обмежена утворенням однієї сольватної сфери.

$$\Delta H_{\text{соль}}^{(\text{MAc})} = \Delta H_{\text{соль}}^{(\text{M}^+)} + \Delta H_{\text{соль}}^{(\text{Ac}^-)} = \Delta H_{\text{соль I}}^{(\text{M}^+)} + \Delta H_{\text{соль II}}^{(\text{M}^+)} + \Delta H_{\text{соль}}^{(\text{Ac}^-)}, \quad (2)$$

де $\Delta H_{\text{соль I}}^{(\text{M}^+)}$, $\Delta H_{\text{соль II}}^{(\text{M}^+)}$ — ентальпії сольватації при утворенні первинної та вторинної сфери катіона відповідно. З рівняння (2) маємо

$$\Delta H_{\text{соль I}}^{(\text{M}^+)} = \Delta H_{\text{соль}}^{(\text{MAc})} - \Delta H_{\text{соль II}}^{(\text{M}^+)} - \Delta H_{\text{соль}}^{(\text{Ac}^-)}. \quad (3)$$

Далі з наших припущень випливає

$$\Delta H_{\text{соль II}}^{(\text{M}^+)} + \Delta H_{\text{соль}}^{(\text{Ac}^-)} \cong [n_{\text{II}}^{(\text{M}^+)} + n^{(\text{Ac}^-)}] \varepsilon, \quad (4)$$

де $n_{\text{II}}^{(\text{M}^+)}$ і $n^{(\text{Ac}^-)}$ — числа вторинної сольватації катіона та загальної сольватації аніона відповідно, ε — енергія водневого зв'язку між молекулами розчинника [7].

Суму, що знаходиться в дужках правої частини рівняння (4), оцінімо так: $n_{\text{II}}^{(\text{M}^+)} + n^{(\text{Ac}^-)} = n - n_{\text{I}}^{(\text{M}^+)}$. (5)

Підстановка рівняння (1) та (5) у рівняння (4) дає

$$\Delta H_{\text{соль I}}^{(\text{M}^+)} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H^\circ - [n - n_{\text{I}}^{(\text{M}^+)}] \varepsilon. \quad (6)$$

Середня енергія приєднання молекули розчинника до іона у первинному сольватному шарі розраховувалась відповідно до рівняння

$$h = \frac{\Delta H_{\text{соль I}}^{(\text{M}^+)}}{n_{\text{I}}^{(\text{M}^+)}} \quad (7)$$

Величини h для іонів Na^+ , K^+ дорівнюють $-19,5$ та $-16,9$ ккал/моль відповідно і перевершують у 5–6 разів енергію водневого зв'язку між молекулами розчинника. Це свідчить про те, що молекули розчинника у первинному сольватному шарі міцно зв'язані з іоном.

Спрощений електростатичний розрахунок за моделлю Мі-щенка та Сухотіна [8] веде до значень h , що приблизно вдвічі перевершують знайдені нами експериментальні величини. Тому факт розбіжності величин h , розрахованих за електростатичною схемою і за рівнянням (7), не дає відповіді на питання про природу зв'язку у сольваті іона.

Доречно зіставити одержані значення h з результатами прямих мас-спектрометричних вимірювань ентальпій приєднання молекули розчинника до іона у вакуумі. Такі вимірювання проведено [9] лише для послідовного приєднання шести молекул води: для іона Na^+ —24,0; —19,8; —15,8; —13,8; —12,3 і —10,0 (середнє — —16,0 ккал/моль) і для іона K^+ —17,9; —16,1; —13,2; —11,8; —10,7; —10,0 (середнє — —13,3 ккал/моль) відповідно.

Зіставлення одержаних авторами значень h з результатами мас-спектрометричних визначень говорить на користь донорно-акцепторного механізму утворення первинної сольватної сфери іонів благородно-газового типу, оскільки в цьому випадку енергія взаємодії між іонами та молекулами розчинника, що містить кисень, повинна мало залежати від природи розчинника [10—13].

ЛІТЕРАТУРА

1. Ву Мау Ньен. Тезиси докладов межведомственной конференции молодых ученых химической промышленности. Харьков, 1970, 24.
2. Хименко Е. Т. Там же, 30.
3. Vaslow F.—J. Phys. Chem., **70**, 2286 (1966).
4. Дракин С. И., Курмалиева Р. Х., Карапетьянц М. Х. «Ж. теор. и эксперим. хим.», **2**, 52, (1968).
5. Капустинский А. Ф. «Ж. общ. хим.», **13**, 497 (1943).
6. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951, 36.
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964, 226.
8. Мищенко К. П., Сухотин А. М. «Ж. физ. хим.», **27**, 26 (1953).
9. Dzidic J., Kebarle P.—J. Phys. Chem., **74**, 1466 (1970).
10. Измайлов Н. А. ДАН СССР, **126**, 1033 (1959).
11. Измайлов Н. А., Кругляк Ю. А. ДАН СССР, **134**, 1390 (1960).
12. Кругляк Ю. А. «Труды хим. фак-та и н.-и. ин-та химии Харьковского госуниверситета», ч. 1, 1962, 172.
13. Михайлов В. А., Дракин С. И. «Изв. СО АН СССР», № 6, 44 (1960).

М. Т. Хименко, Н. М. Гриценко

ЗІСТАВЛЕННЯ ОБ'ЄМНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ З ДІЕЛЕКТРИЧНИМИ ПРОНИКНОСТЯМИ РОЗЧИНІВ АЦЕТОНУ У ВОДІ, МЕТАНОЛІ та CSCl_4

Для вивчення структурних особливостей розчинів важливе значення мають їх об'ємні властивості. У більшості робіт вико-

ристовували уявний молярний об'єм розчиненої речовини φ_v [1]. Вживають також діелектричні проникності ϵ . Зіставлення двох чутливих до структурних змін характеристик становить певний інтерес.

Об'єктом дослідження обрано розчини ацетону у воді, метанолі та CCl_4 . Вивчення уявних молярних об'ємів неелектролітів і вимірювання діелектричних проникностей їх розчинів мають

самостійне значення, бо систематичних даних про такі системи в літературі дуже мало. Цікавою є можливість їх зіставлення.

Густина розчинів ацетону у воді, метанолі та CCl_4 виміряно у широкому інтервалі концентрацій за методикою, описаною у [2], й вираховано уявний молярний об'єм ацетону у цих розчинниках. Діелектричні проникності визначили за допомогою приладу для вимірювання індуктивності та ємності височастотного типу Е12-1А, застосовуючи метод биття з часто-

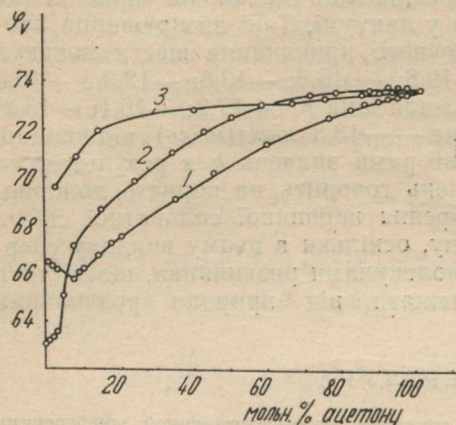


Рис. 1. Залежність уявного молярного об'єму ацетону від складу суміші у системах ацетон—вода (1), ацетон—метанол (2), ацетон— CCl_4 (3).

тою генератора 500 кГц. За нуль-інструмент правив осцилограф типу У2-2А. Вимірювальна комірка являє собою скляну посудину, що містить два платинових коаксіальних циліндри із скляним кожухом для термостатної води і захищена металевим екраном. Комірку прокалібровано за еталонними рідинами: ацетоном, бензолом, CCl_4 , метанолом, етанолом, нітрметаном, водою, ізопропіловим спиртом, відповідно підготовлених згідно з [3]. Методом найменших квадратів одержано рівняння калібрувальної прямої ємність — діелектрична проникність. Комірка працює в інтервалі діелектричних проникностей 1—60, тобто у сумішах з великим вмістом води визначення діелектричної проникності неможливе. Середня квадратична помилка вимірювання діелектричної проникності дорівнює 0,5. Температура вимірювань густини й діелектричної проникності 20°C .

На рис. 1 подано концентраційну залежність уявного молярного об'єму ацетону у системі ацетон—вода (1), ацетон—метанол (2), ацетон— CCl_4 (3). Залежність уявного молярного об'єму ацетону тільки у воді має екстремальну точку при ≈ 8 моль. % ацетону у суміші. Уявний молярний об'єм ацетону зменшується до цієї точки, що, як і у випадку спиртів [4], пов'язують

зі стабілізацією структури води. У сумішах з більшим вмістом ацетону уявний молярний об'єм зростає — явище, типове при змішуванні рідин. У сумішах ацетону з метанолом та CCl_4 його уявний молярний об'єм збільшується у всьому інтервалі концентрацій.

На рис. 2 наведено залежність уявного молярного об'єму ацетону від діелектричної проникності суміші в системах аце-

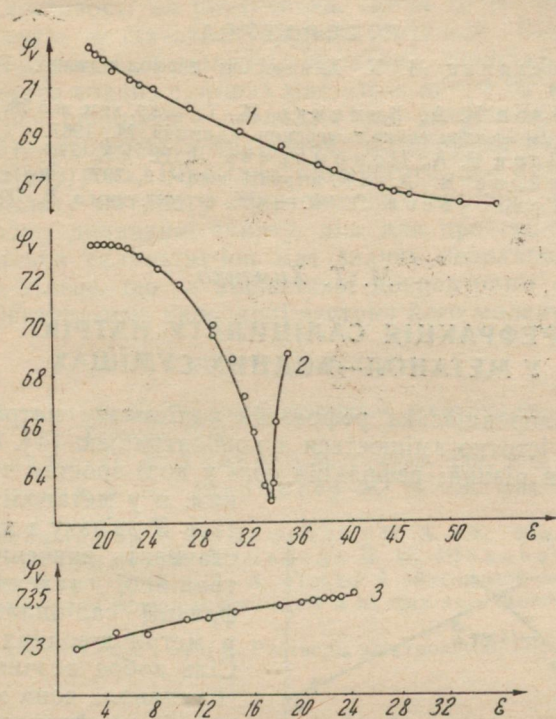


Рис. 2. Залежність уявного молярного об'єму від діелектричної проникності суміші у системах ацетон—вода (1), ацетон—метанол (2), ацетон— CCl_4 (3).

тон—вода (1), ацетон—метанол (2), ацетон— CCl_4 (3). У системі ацетон—метанол має місце мінімум при діелектричній проникності $\approx 33,5$, тобто у суміші, яка містить ≈ 2 моль. % ацетону. Слід сподіватися, що такий мінімум відстанемо і в системі ацетон—вода в області, яку пов'язують зі стабілізацією структури води як розчинника. На жаль, ця область лежить за межами можливостей нашої комірки. Дані про це відсутні і в літературі. Але літературні дані для системи метанол—вода дали змогу переконатися, що мінімуми на залежностях склад — уявний молярний об'єм і діелектрична проникність — уявний молярний

об'єм відповідають одній і тій самій суміші. Тому мінімум, що спостерігається на залежності уявного молярного об'єму ацетону від діелектричної проникності у сумішах ацетону з метанолом, слід також пов'язати зі стабілізацією структури метанолу як розчинника. Проте у метанолі ця структура менш виразна ніж у воді, і для виявлення особливостей метанолу як розчинника потрібне зіставлення двох величин, чутливих до структурних змін.

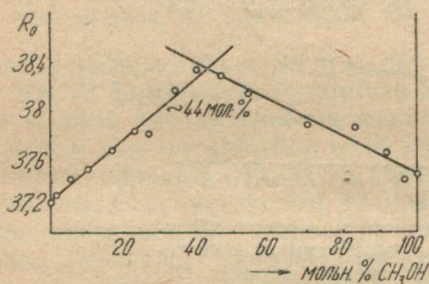
ЛІТЕРАТУРА

1. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, М.-Л., 1949, 219.
2. Измайлов Н. А., Хищенко М. Т. «Укр. хим. ж.» 30, 1266 (1964).
3. Эме Ф. Диэлектрические измерения. «Химия», М., 1967.
4. Михайлов В. А., Пономарева Л. И. «Ж. структ. хим.», 9, 12 (1968); Михайлов В. А. «Ж. структ. хим.», 9, 397 (1968); Михайлов В. А., Григорьева Э. Ф. — «Ж. структ. хим.», 9, 788 (1968).

М. Т. Хищенко

РЕФРАКЦІЯ САЛІЦИЛАТУ НАТРІЮ У МЕТАНОЛ—ВОДНИХ СУМІШАХ

Лорентц-лоренцівська рефракція саліцилату натрію у воді та метанолі істотно змінюється з концентрацією [1]. Проте характер зміни різний: рефракція солі у воді зростає з розведенням, а у метанолі зменшується.



У зв'язку з цим інтерес становить вивчення концентраційної залежності рефракції саліцилату натрію у метанол-водних сумішах. Сіль добре розчинна у воді і метанолі, вона містить великий несферичний аніон, що легко поляризується. Методику вимірювання подано в [2]. Обраховано лорентц-лоренцівську рефрак-

цію та її доданки — функції π та Φ [3].

Додавання метанолу змінює рефракцію саліцилату натрію: криві проходять вище або нижче, ніж у воді. Характер залежності рефракції солі від її концентрації у сумішах, що мають менш ніж ≈ 44 моль. % метанолу, такий, як у воді. Хід рефракції, як і у воді, визначає функція π , тобто доданок, що залежить від показника заломлення і концентрації. У сумішах з більшим вмістом метанолу характер залежності рефракції визначає метанол, тому основний вплив на цю залежність має зміна доданка Φ , що пов'язаний з об'ємними властивостями розчину.

На рисунку наведено залежність від складу розчинника граничних значень R_0 , здобутих екстраполяцією лінійних областей концентраційного ходу рефракції саліцилату натрію на нескінченне розведення. Спочатку додавання метанолу викликає лінійне збільшення R_0 , потім його зменшення. Дві прямі перетинаються у точці, що відповідає ≈ 44 моль. % спирту у суміші. При меншому додаванні спирту характер залежності визначає вода, її властивості як розчинника. Після точки перетину у сумішах починає позначатися природа метанолу. Відомо [4], що для неорганічних електролітів з простими аніонами пересольватація у спирто-водних сумішах має місце при ≈ 80 моль. % спирту. Всупереч поширеним поглядам про відсутність сольватації аніонів [5], створюється враження, що природа аніона відіграє тут відповідну роль. Вірогідно припустити, що пересольватація для саліцилату натрію у спирто-водних сумішах позначається при меншому додаванні спирту, ніж для простих неорганічних іонів, оскільки саліцилат-іон має значну неполярну частину — бензольне кільце, що за відповідної концентрації спирту переважно орієнтуватиме неполярні частини його молекул.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хименко М. Т. Рефрактометрическое исследование растворов. Автореф. канд. дисс. Харьков, 1970.
2. Измайлов Н. А., Хименко М. Т. «Укр. хим. ж.», 30, 1266 (1964).
3. Бродский А. И., Шершевер Ж. М. «Ж. физ. хим.», 5, 6, 38 (1934).
4. Александров В. В., Измайлов Н. А. «Ж. физ. хим.», 32, 404 (1958); Александров В. В., Лебедь В. И., Шихова Т. М., Панькова С. А., Борисенко Л. А. «Труды I Всесоюзной конференции по аналитической химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам». Часть II, 1968, 45.
5. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИИЛ, М., 1963, 291.

В. А. Подолянко, О. М. Михайлова

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ СУМІШІ НІТРОМЕТАН—ЕТИЛАЦЕТАТ

Останнім часом з'явилося багато робіт по дослідженню хімічної взаємодії у рідкій фазі двокомпонентних систем. Фізико-хімічні властивості системи нітрометан-етилацетат у літературі не описані. Нами проведено вимірювання температурної залежності в'язкості і густини; діелектричної проникності за 25°C сумішей нітрометан-етилацетат у широкому діапазоні співвідношення компонентів (див. табл.).

Етилацетат очищався за методикою [1]. Нітрометан кваліфікації г сушився над двічі прожареним хлористим кальцієм і переганявся під вакуумом. Чистоту розчинників перевіряли за

Склад, густина d , в'язкість η , кінематична в'язкість ν , абсолютний α_η та відносний β_η коефіцієнти, діелектрична проникність ϵ , поляризація за Кірквудом P та енергія активації в'язкої течії E -сумішей нітрометану та етилацетату

E Ac Мол. %	20°			25°			30°			35°			F _{кал/моль}	$\alpha_\eta \cdot 10^3$	β_η	ϵ	P
	d , г/см ³	η , спз	ν , сст	d , г/см ³	η , спз	ν , сст	d , г/см ³	η , спз	ν , сст	d , г/см ³	η , спз	ν , сст					
0	1,1385	0,6359	0,5585	1,1309	0,6233	0,5511	1,1246	0,5782	0,5141	1,1180	0,5493	0,4913	1924	5,78	0,1052	38,00	4495
7,15	1,1109	0,6192	0,5573	1,1037	0,5858	0,5307	1,0980	0,5548	0,5052	1,0909	0,5279	0,4839	1909	5,38	0,1012	32,31	4032
14,77	1,0860	0,6080	0,5598	1,0797	0,5956	0,5516	1,0731	0,5394	0,5026	1,0659	0,5119	0,4802	2031	5,50	0,1074	29,06	3820
22,90	1,0576	0,5902	0,5580	1,0510	0,5666	0,5391	1,0445	0,5202	0,4980	1,0377	0,4953	0,4773	2096	4,98	0,1005	24,70	3437
31,60	1,0317	0,5704	0,5528	1,0256	0,5407	0,5272	1,0191	0,5034	0,4939	1,0124	0,4797	0,4738	2074	4,88	0,1018	21,26	3127
40,94	1,0086	0,5478	0,5431	1,0023	0,5224	0,5212	0,9960	0,4885	0,4904	0,9896	0,4633	0,4681	2003	5,04	0,1087	18,10	2809
50,97	0,9844	0,5282	0,5365	0,9783	0,5077	0,5189	0,9719	0,4709	0,4845	0,9653	0,4457	0,4617	2031	5,04	0,1130	15,01	2460
61,79	0,9625	0,5063	0,5260	0,9565	0,4830	0,5049	0,9502	0,4508	0,4742	0,9438	0,4304	0,4560	1945	4,90	0,1149	12,43	2147
73,49	0,9416	0,4863	0,5164	0,9353	0,4662	0,4984	0,9292	0,4337	0,4667	0,9232	0,4106	0,4447	1848	4,62	0,1125	10,12	1840
86,18	0,9205	0,4628	0,5027	0,9145	0,4432	0,4846	0,9083	0,4155	0,4574	0,9021	0,3947	0,4375	1901	4,16	0,1053	7,70	1463
100,00	0,9001	0,4430	0,4921	0,8940	0,4217	0,4717	0,8880	0,3927	0,4422	0,8818	0,3730	0,4229	2058	3,94	0,1056	5,93	1170

даними густини, в'язкості й електропровідності, крім того відтворювалися хроматограми на приладі Хром-3.

Густина розчинів визначалася пікнометрично, в'язкість — у віскозиметрі типу Оствальда на приладі, описаному [2]; ді-

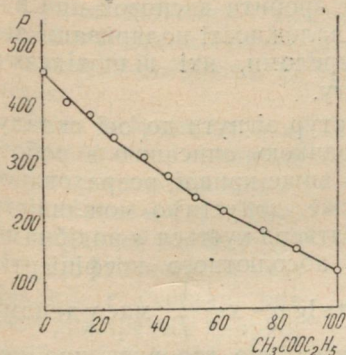
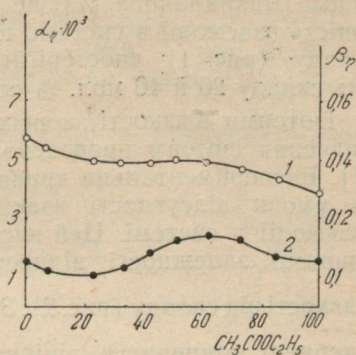


Рис. 1. Залежність поляризації P за Кірквудом від складу розчинника, вираженого у мол. % етилацетату.

Рис. 2. Залежність абсолютного α_η (1) та відносного β_η (2) коефіцієнтів в'язкості від складу розчинника, вираженого у мол. % етилацетату.



електрична проникність вимірювалася на компенсаційній схемі, наведений у [3].

У роботі подано дані про в'язкість і густину 11 сумішей нітрометану з етилацетатом за температур 20, 25, 30, 35° С і діелектричні проникності цих самих сумішей за 25° С. Розраховані парціально-мольні об'єми для чотирьох указаних температур за методом [4], кінематична в'язкість за тих же температур, абсолютний (α_η) і відносний (β_η) коефіцієнти в'язкості [5], енергія активації в'язкості течії, поляризація за Кірквудом [6].

Аналіз ізотерм парціально-мольних об'ємів дає можливість встановити позитивні відхилення від адитивності, які величиною більші за 1%, що зі значною мірою імовір-

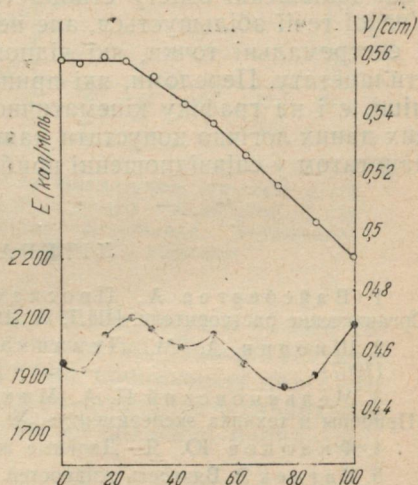


Рис. 3. Залежність кінематичної в'язкості ν (1) та енергії активації в'язкої течії E (2) від складу розчинника, вираженого у мол. % етилацетату.

ності вказує на взаємодію у системі нітрометан-етилацетат [4]. На діаграмах відхилення парціально-мольного об'єму від адитивності спостерігаються екстремальні крапки, які відповідають складу 20 й 40 мол. % етилацетату.

Ізотерма діелектричної проникності, проаналізована за методом Шахпаранова [7], не дозволяє зробити висновок про наявність взаємодії в системі, проте на залежності поляризації від складу (рис. 1) спостерігаються переломи, які відповідають складу 20 й 40 мол. % етилацетату.

Ізотерми в'язкості за всіх температур зігнуті до осі складу. Вивчення ізотерм проведено за методикою, описаною в роботі [7]. Експериментальна крива лежить вище кривої, розрахованої за умови відсутності взаємодії. Отже, допустимо можливість взаємодії в системі. Цей висновок підтверджується s -подібними кривими залежності відносного та абсолютного коефіцієнтів в'язкості від складу (рис. 2). Залежність $\lg \eta - x - \frac{1}{T}$ має у даному інтервалі температур лінійний характер, що говорить про незмінність структури розчинів за даних температур. Із температурної залежності в'язкості за рівнянням $\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$ розраховано величини енергії активації в'язкої течії.

Аналіз залежності E -склад (рис. 3) показує, що за незначних додаваннях етилацетату величина енергії активації в'язкої течії падає, що вказує на порушення структури нітрометану. При збільшенні вмісту етилацетату в суміші енергія активації в'язкої течії збільшується, але не монотонно. На кривій E -склад є екстремальні точки, які відповідають складу 25 і 50 мол. % етилацетату. Переломи, які припадають на той самий склад суміші, є і на графіку кінематичної в'язкості (рис. 3). На основі цих даних логічно допустити наявність сполук нітрометану з етилацетатом у співвідношенні приблизно 2 : 1 і 1 : 1.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауер Е., Риддчик Дт., Тупе Е. Органические растворители. ИИЛ, М., 1958.
2. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. «Ж. структ. хим.», 8, 424, (1967).
3. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Кошеченко А. А. «Приборы и техника эксперимента», № 4, 92 (1961).
4. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, «Техника», 1969.
5. Гатчек Э. Вязкость жидкостей. М.-Л., ОНТИ, 1935.
6. J. Kirkwood. J. Chem. Phys., 7, 911, (1939).
7. Фиалков Ю. Я. ЖФХ 37, 1745 (1963).

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НІТРОМЕТАН—ДІОКСАН

Суміші діоксану і діоксан широко використовуються в промисловості органічного синтезу як розчинники, а тому всебічне їх вивчення становить не тільки теоретичний, але й практичний інтерес.

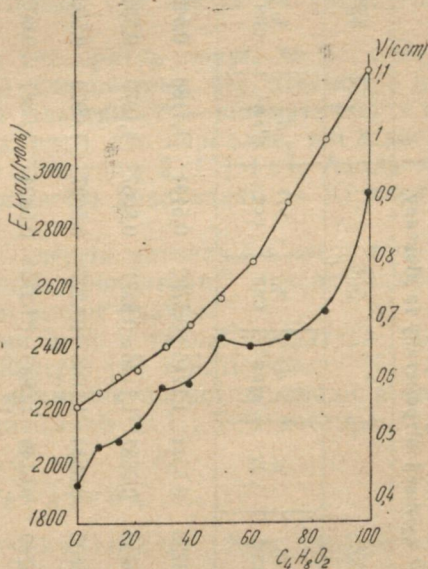
Нами вибрано систему нітрометан—діоксан, компоненти якої відрізняються полярністю і кислотно-основними властивостями [1]. Діоксан готувався за методикою [2]. Нітрометан кваліфікації г сушили над двічі прожареним хлористим кальцієм і переганяли під вакуумом. Чистота розчинників перевірялася за даними густини, в'язкості, у випадку діоксану — за температурою замерзання, а нітрометану — за електропровідністю. Крім цього знімалися хроматограми на приладі Хром-3.

Проведено вимірювання в'язкості і густини 11 сумішей нітрометану з діоксаном при 20, 25, 30, 35° С (див. табл.). Густина розчинів визначалася пікнометрично; в'язкість — вискозиметром типу Оствальда [3].

Із експериментальних даних розраховано енергію в'язкої течії, кінематичну в'язкість за всіх температур. Використовуючи літературні дані [4] щодо діелектричної проникності цих сумішей і розраховуючи на підставі наших експериментальних даних парціально-мольні об'єми, добуваємо значення поляризації за Кірквудом [5]:

$$p = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \cdot \theta.$$

Зміна логарифму в'язкості від оберненої величини абсолютної температури для всіх сумішей має лінійний характер. Лі-



Залежність кінематичної в'язкості v (1) та енергії активації в'язкої течії E (2) від складу розчинника, вираженого у мол. % діоксану.

Склад, густина d , в'язкість η , кінематична в'язкість ν , енергія активції в'язкої течії E та поляризації за Кірквудом P сумішей нітрометану та діоксану

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	20°			25°			30°			35°			$E, \text{кал/мол}$	P
	$d, \text{г/см}^3$	$\eta, \text{спз}$	$\nu, \text{сст}$	$d, \text{г/см}^3$	$\eta, \text{спз}$	$\nu, \text{сст}$	$d, \text{г/см}^3$	$\eta, \text{спз}$	$\nu, \text{сст}$	$d, \text{г/см}^3$	$\eta, \text{спз}$	$\nu, \text{сст}$		
0	1,1385	0,6359	0,5585	1,1309	0,6233	0,5511	1,1246	0,5782	0,5141	1,1180	0,5493	0,4913	1924	449,5
6,57	1,1279	0,6608	0,5858	1,1223	0,6383	0,5687	1,1146	0,5871	0,5267	1,1079	0,5555	0,5013	2066	391,6
13,67	1,1175	0,6801	0,6085	1,1111	0,6605	0,5944	1,1046	0,6227	0,5637	1,0979	0,5933	0,5403	2081	370,2
21,34	1,1072	0,6958	0,6284	1,1008	0,6769	0,6149	1,0945	0,6375	0,5824	1,0881	0,6023	0,5535	2127	324,5
29,68	1,0965	0,7317	0,6673	1,0904	0,7062	0,6476	1,0841	0,6593	0,6081	1,0779	0,6205	0,5756	2277	313,5
38,77	1,0860	0,7706	0,7095	1,0801	0,7504	0,6947	1,0739	0,6927	0,6450	1,0679	0,6627	0,6205	2261	270,4
48,71	1,0759	0,8174	0,7597	1,0699	0,7862	0,7348	1,0638	0,7288	0,6850	1,0577	0,6883	0,6507	2422	219,9
59,63	1,0654	0,8715	0,8180	1,0595	0,8408	0,7935	1,0536	0,7716	0,7323	1,0475	0,7239	0,6907	2408	185,7
71,69	1,0547	0,9909	0,9395	1,0488	0,9271	0,8839	1,0433	0,8680	0,8318	1,0376	0,8110	0,7816	2424	135,8
85,07	1,0444	1,0827	1,0366	1,0388	1,0335	0,9949	1,0330	0,9391	0,9090	1,0274	0,8824	0,8588	2505	90,1
100,00	1,0339	1,2430	1,2022	1,0281	1,1802	1,1148	1,0225	1,0787	1,0549	1,0168	0,9975	0,9810	2940	28,0

нійна залежність в координатах $\lg \eta - 1/T$ вказує, що в інтервалі вивчених температур (20—35°C) структура розчинів не змінюється. В цьому випадку температурна залежність в'язкості описується рівнянням

$$\eta = A \exp \left(\frac{E}{RT} \right),$$

де E — енергія активації в'язкої течії.

Аналіз ізотерм густини сумішей нітрометану з діоксаном показує відхилення від лінійності, при цьому у всій області концентрацій густина вище адитивної, що вказує на ущільнення в системі.

Ізотерми в'язкості за всіх температур зігнуті до осі складу і мають вигляд, характерний для системи без взаємодії. Але вивчення ізотерм чутливішої властивості — кінематичної в'язкості — дає на графіках (див. рис.) два переломи, які відповідають складу нітрометану з діоксаном 2:1 і 1:1. Аналогічні переломи є й на кривій залежності поляризації за Кірквудом від складу.

При розгляді залежності: енергія активації в'язкої течії — склад видно, що із збільшенням концентрації діоксану енергія активації в'язкої течії зростає, але не плавно.

Враховуючи одержані нами дані, а також літературні відомості про дослідження УФ-спектрів [1] і ЯМР-ефекту [6], допускаємо наявність слабкої міжмолекулярної взаємодії в співвідношеннях нітрометану з діоксаном 2:1 і 1:1 досліджуваної системи.

ЛІТЕРАТУРА

1. N. S. Bayless, C. J. Brackenridge. J. Amer. Chem. Soc., 77, 3959 (1955).
2. Шкодин А. М., Согоян Т. П., Козынык Л. И. «Укр. хим. ж.», 30, 2371 (1964).
3. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. «Ж. структ. хим.», 8, 424 (1967).
4. O. W. Kolling, D. I. McMillan. Trans. Kansas Acad. Sci., 67, 470 (1964).
5. I. Kirkwood. J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
6. I. D. Kuntz, Jr. and M. D. Jonston, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6008 (1967).

І. М. В'юник, П. Я. Галушков

ПРО ЗАКОНОМІРНОСТІ В ЗМІНІ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ Н-СПИРТІВ

В результаті досліджень розчинів у спиртах одержано ряд закономірностей: нелінійність у зміні властивостей (E^0 , ΣA_x , $\lg \gamma_0$, pK , $\lg \eta_0$), обернення ряду електропровідності, здійснення граничного закону Дебая-Хюккеля в спиртах до діелектричної проникності $\epsilon \approx 12$ приблизно за тих же концентрацій, що

і в воді [1—4]. Аналіз експериментальних даних показує, що аномалії в зміні властивостей виявляються в області діелектричних проникностей $\epsilon \approx 20$ (пропіловий спирт) і $\epsilon \approx 12$ (гексильовий-гептиловий спирти). В ряді робіт [1—4] було вказано, що знайдені зміни властивостей розчинів електролітів у ряді аліфатичних спиртів зв'язані із структурними відмінностями в будові спиртів з переходом від нижчих спиртів до вищих.

Різниця в будові спиртів, мабуть, повинна позначитися і на зміні фізико-хімічних властивостей самих розчинників. Нами

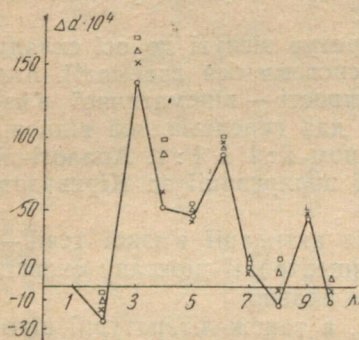


Рис. 1. Зміна густини на одну CH_2 -групу спирту за різних температур: O— 20°C , X— 40°C , Δ — 60°C , $\square$ — 80°C .

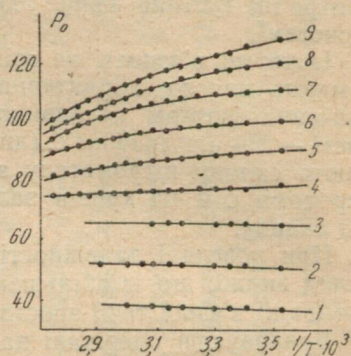


Рис. 2. Залежність орієнтаційної поляризації P_0 спиртів, розрахованої за рівнянням Клаузіуса-Моссоті, від $1/T$.

вибрано такі властивості: густина [5], температура топлення [5] і температура кипіння [5], в'язкість [5, 6], а також дані про температурну залежність діелектричної проникності, одержані здебільшого у нашій лабораторії для десяти спиртів аліфатичного ряду.

Залежність температури топлення спиртів від кількості атомів вуглецю в спирті має в області пропілового спирту мінімум, що можна пояснити найбільш щільним пакуванням молекул. Якщо розглянути гомологічну різницю в зміні фізико-хімічних властивостей (Δd , $\Delta \eta$, $\Delta T_{\text{тп}}$) в залежності від кількості атомів вуглецю, то можна побачити (рис. 1), що для перших трьох спиртів і частково для бутилового спостерігається один характер зміни, а для решти — інший. Це дозволяє умовно розділити гомологічний ряд n -спиртів на три групи:

- 1) група метанолу (метанол — пропанол),
- 2) група гексанолу (гексанол — деканол),
- 3) бутиловий і аміловий спирти є перехідними між цими групами.

Таблиця 1

Спирт	Довжина молеку- ли, см	Об'єм молекули, см ³		Кількість молекул в 1 см ³	Об'єм молекули (теор.) в 1 см ³	Об'єм дріок в 1 см ³	Кількість дріок	Об'єм дрірки, см ³
		теоретичний	експери- ментальний					
Метилловий	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$7,14 \cdot 10^{-23}$	$6,8 \cdot 10^{-23}$	$0,148 \cdot 10^{23}$	—	—	—	—
Етиловий	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-23}$	$9,8 \cdot 10^{-23}$	$0,102 \cdot 10^{23}$	0,959	0,041	$1,0 \cdot 10^{22}$	$0,33 \cdot 10^{-23}$
Пропіловий	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$11,5 \cdot 10^{-23}$	$12,5 \cdot 10^{-23}$	$0,080 \cdot 10^{23}$	0,900	0,100	$1,0 \cdot 10^{22}$	$1,00 \cdot 10^{-23}$
Бутиловий	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$12,8 \cdot 10^{-23}$	$15,0 \cdot 10^{-23}$	$0,066 \cdot 10^{23}$	0,837	0,162	$0,7 \cdot 10^{22}$	$2,23 \cdot 10^{-23}$
Аміловий	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$14,9 \cdot 10^{-23}$	$18,1 \cdot 10^{-23}$	$0,055 \cdot 10^{23}$	0,819	0,180	$0,53 \cdot 10^{22}$	$3,20 \cdot 10^{-23}$
Гексиловий	$10,2 \cdot 10^{-8}$	$16,5 \cdot 10^{-23}$	$23,7 \cdot 10^{-23}$	$0,042 \cdot 10^{23}$	0,692	0,307	$0,44 \cdot 10^{22}$	$7,22 \cdot 10^{-23}$
Гептиловий	$11,3 \cdot 10^{-8}$	$18,3 \cdot 10^{-23}$	$27,0 \cdot 10^{-23}$	$0,037 \cdot 10^{23}$	0,675	0,324	$0,37 \cdot 10^{22}$	$8,76 \cdot 10^{-23}$
Октиловий	$12,3 \cdot 10^{-8}$	$20,4 \cdot 10^{-23}$	$30,3 \cdot 10^{-23}$	$0,033 \cdot 10^{23}$	0,674	0,326	$0,33 \cdot 10^{22}$	$9,87 \cdot 10^{-23}$
Ноніловий	$13,4 \cdot 10^{-8}$	$22,3 \cdot 10^{-23}$	$33,3 \cdot 10^{-23}$	$0,030 \cdot 10^{23}$	0,668	0,332	$0,30 \cdot 10^{22}$	$11,04 \cdot 10^{-23}$
Дециловий	$14,6 \cdot 10^{-8}$	$24,2 \cdot 10^{-23}$	$35,7 \cdot 10^{-23}$	$0,028 \cdot 10^{23}$	0,679	0,321	$0,28 \cdot 10^{22}$	$11,45 \cdot 10^{-23}$

Нами розраховано на підставі даних про густину [5] експериментальні об'єми ($V_{\text{експ}}$) молекул десяти спиртів. Рентгенографічні дані [7] дали можливість визначити теоретичні об'єми ($V_{\text{теор}}$) молекул спиртів (табл. 1). Різниця ($V_{\text{експ}} - V_{\text{теор}}$) дорівнює об'єму порожнечи (дірки), який припадає на один моль спирту. Крім того, розраховано кількість молекул в одиниці об'єму (1 см^3) і об'єм, який займали б молекули при найбільш щільній укладці (без дірок) в 1 см^3 . Різниця ($1 \text{ см}^3 - \sum_{i=1}^n V_{i\text{теор}}$) дорівнює об'єму, який припадає на порожнечу. Поділивши цей об'єм на об'єм однієї дірки, визначимо кількість дірок в одиниці об'єму.

$$n = \frac{1 - \sum_{i=1}^n V_{i\text{теор}}}{V_{\text{експ}} - V_{\text{теор}}}.$$

Як видно із табл. 1, кількість порожнеч зменшується в ряду від метилового до децилового спиртів, а об'єм їх зростає. Це свідчить про те, що нижчі спирти мають щільнішу укладку (для гомологічного ряду *n*-спиртів зміна густини від метилового спирту до децилового становить 4%, в той час як для рідких парафінів того ж ряду — 70%).

Запропонована в роботі [8] плоска модель асоціатів метилового, етилового і пропілового спиртів з координаційним числом *Z*-2 дозволяє цим спиртам щільно упаковуватися, що приводить до високих значень густини і зниження температури замерзання в ряді метанол—пропанол. Але за такого щільного укладання можлива велика рухливість молекулярних асоціатів, що приводить до незначної зміни в'язкості вказаного ряду.

За даними [9], вищі спирти (починаючи з гексилового) прагнуть до гексагональної укладки, тобто кожна молекула має шість сусідів, орієнтованих паралельно. Вважаючи такі утворення («пачки») циліндрами обертання, ми розраховували радіуси «пачок» за формулою, запропонованою Равіковичем [10]. В табл. 2 наведено радіуси «пачок», розраховані на підставі даних про густину за формулою Равіковича і рентгенографічних даних [7]. Як бачимо з табл. 2, ці дані добре узгоджуються. Вказані вище результати підтверджують наявність трьох груп спиртів гомологічного ряду. З табл. 2 випливає, що утворення «пачок» для бутилового і амілового спиртів неможливе, що підтверджується і рентгенографічними дослідженнями [7].

З рис. 1 добре видно періодичність у зміні густини. Максимуми в зміні (Δd) відповідають спиртам з кількістю атомів вуглецю 3, 6, 9.

В табл. 3 наводимо теоретично розраховані значення діелектричної проникності при 25°C в порівнянні з експериментальними. Розрахунки проводили за рівнянням Кірквуда [11],

Таблиця 2

Назва спирту	$R, \text{\AA}$ за формулою Раві-ковича [10]	$R, \text{\AA}$ за даними [7]
--------------	---	----------------------------------

Бутиловий	4	—
Аміловий	6,7	—
Гексиловий	7,2	6,9
Гептиловий	7,3	6,9
Октиловий	7,4	6,9
Ноніловий	7,4	6,9
Дециловий	7,4	6,9

Таблиця 3

Спирт	ϵ теоретичне	ϵ експериментальне	$\Delta\epsilon$
-------	--------------------------	--------------------------------	------------------

Гексиловий	14,5	12,9	1,6
Гептиловий	13,0	11,0	2,0
Октиловий	11,0	9,8	1,2
Ноніловий	10,5	8,1	2,3
Дециловий	9,4	7,8	1,6

взявши $Z=6$, а середній статистичний косинус кута між молекулами в «пачці» — 1. Теоретично розраховані і експериментально здобуті дані узгоджуються.

Із даних по діелектричній проникності за різних температур розраховано орієнтаційні

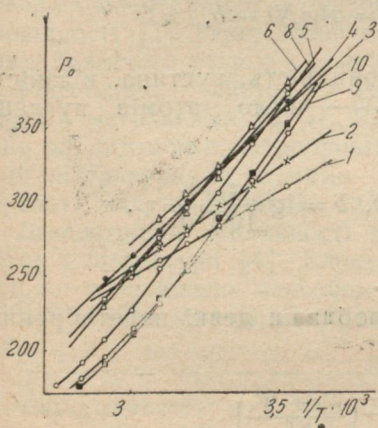
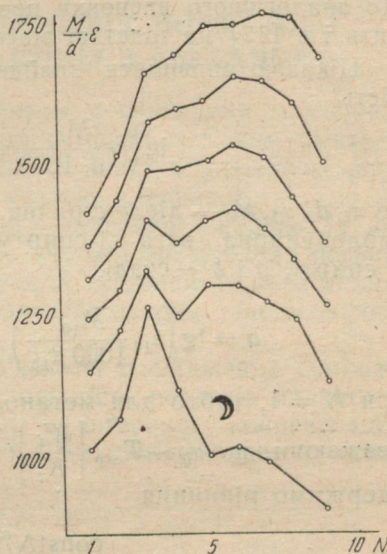


Рис. 3. Залежність орієнтаційної поляризації P_0 спиртів, розрахованої за рівнянням Кірквуда, від $1/T$.

Рис. 4. Залежність $\epsilon \frac{M}{d}$ від кількості атомів вуглецю у спирті за різних температур.



поляризації за рівняннями Клаузіуса-Моссоті [11] і Кірквуда [11]. Незважаючи на некоректність цих рівнянь, залежності в координатах $P_0 - 1/T$ виявилися дуже цікавими. Як видно з рис. 2 и 3, добре проявляються групи метанолу і гексанолу. Цікаво, що для пропанолу (рис. 2) кут нахилу в координатах

$P_0 - 1/T$ дорівнює приблизно нулю, що, певно, можна пояснити утворенням неполярних асоціатів, тобто таких, у яких сумарний дипольний момент дорівнює нулю.

Експериментально одержані діелектричні проникності для десяти одноатомних спиртів у широкому інтервалі температур виявилися пропорціональними кількості молей в одиниці об'єму

$$\varepsilon = A \frac{d}{M},$$

де A — величина стала для кожного спирту за даної температури, причому якщо відкласти залежність $A = \frac{\varepsilon M}{d}$ від кількості атомів вуглецю у спирті (рис. 4), то на кривих цієї залежності проявляються групи метанолу і гексанолу. Зі збільшенням температури максимум на кривій для пропанолу збільшується. До аналогічного висновку про існування груп спиртів приходять і в [12] на підставі маспектроскопічних досліджень.

Цікавою виявилася знайдена емпіричним шляхом залежність

$$\lg \left(\varepsilon_i \frac{M_i}{d_i 1000} \eta_i \right) = a \lg N_i - b,$$

де $\varepsilon_i, d_i, \eta_i, M_i$ — діелектрична проникність, густина, в'язкість молекулярна вага i -спирту, N — число атомів вуглецю у спирті, a і b — сталі,

$$a = \lg \left(\varepsilon_{10} \frac{M_{10}}{1000 d_{10}} \right) + b, \quad b = \lg \frac{\varepsilon_1 M_1}{1000 d_1} \eta_1,$$

при $N = 1$, тобто для метанолу.

Вважаючи, що $\eta_i \sim T_{\text{exp}} \left\{ \frac{W_i}{K_i} \right\}$ і зробивши деякі перетворення, одержимо рівняння

$$\varepsilon_i = \frac{\text{const} N_i^a}{V_i T^2} \cdot e^{-\left(\frac{W_i + W_1}{kT} \right)},$$

де $\text{const} = \frac{V^2 \cdot 10^6}{N^2 U_1 \varepsilon_1}$, V_1, V_2 — об'єми молекул i -го спирту і метилового відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шкодин А. М., Подолянко В. А. «Изв. вузов», серия хим. и хим. техн., 12, 264 (1969).
2. Шкодин А. М., Подолянко В. А. «Укр. хим. ж.», 36, 440 (1970).

3. Шкодин А. М., Садовнича Л. П., Подолянко В. А. «Электрохимия», 4, 718 (1968).
4. Шкодин А. М., Садовнича Л. П., Подолянко В. А. «Укр. хим. ж.», 35, 144 (1969).
5. Высшие жирные спирты, под. ред. С. М. Локтева. «Химия», М., 1970.
6. Bamelis P., Huyskens P., Meeussen E. J. Chim. phys. et. phys. Chim. Biol., 62, № 2, 158 (1965).
7. Warren B., Phys. Rev., 44, 969 (1933); Stewart G. W., Morgow M. Phys. Rev., 30, 232 (1927).
8. Голик О. З., Скрышевский А. Ф., Равикович С. Д. ДАН УССР, № 5, 350 (1954).
9. Ганиев Ю. А. Сб. «Теплофизические свойства жидкостей». «Наука», М., 1970.
10. Равикович С. Д. ДАН УССР, № 4, 328 (1957).
11. Браун В. Диэлектрики. ИЛ, М., 1961.
12. Field F. H., J. Amer. Chem. Soc., 92, № 9, 2672 (1970).

І. О. Сергеева, Т. Ф. Лисаченко

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЙОДИСТОГО НАТРІЮ В СУМІШАХ АЦЕТОНУ З ГЕКСАНОМ

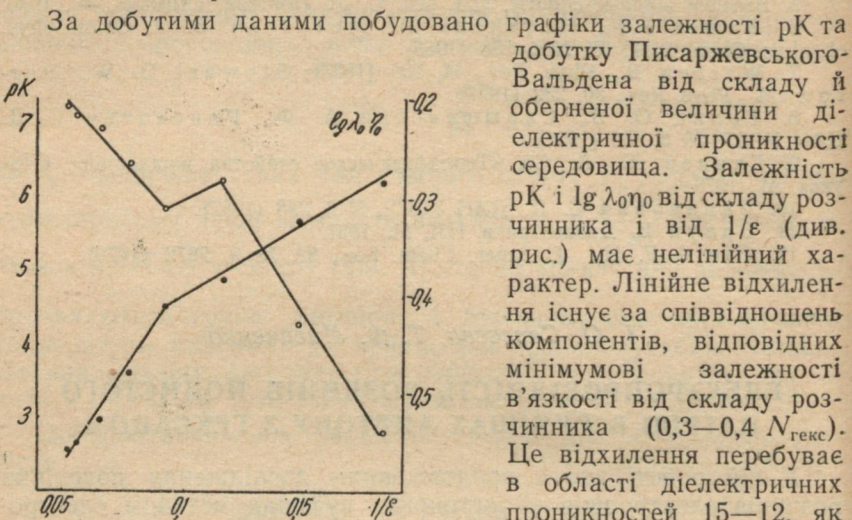
У цій роботі, що є продовженням дослідження поведінки розчинів електролітів у ацетонових сумішах методом електропровідності [1] увагу зосереджено на електропровідності розчинів йодистого натрію в сумішах ацетону з гексаном.

Розчинники — ацетон та гексан — ретельно очищено за відомими методиками [2, 3]. Рівень чистоти розчинників перевірено за питомою електропровідністю та густиною згідно з останніми літературними даними. Йодистий натрій, застосований у роботі, мав кваліфікацію «д. ч.»

Диелектричні проникності та в'язкості досліджених сумішей взято з літератури [4]. Електропровідність розчинів йодистого натрію вимірювано способом [5] в інтервалі концентрацій 0,0012–0,00005 моль/л. Досліджено вісім сумішей ацетону з гексаном.

Склад сумішей		ϵ	η_0	λ_0	pK	$\lg \lambda_0 \eta_0$
% ваг. гексану	мол. частки гексану					
5	0,0343	19,1	0,003113	198,9	2,57	—0,2082
10	0,0696	17,8	0,003144	193,6	2,65	—0,2169
20	0,1441	15,2	0,003113	188,7	3,00	—0,2311
30	0,2240	12,9	0,002984	181,8	3,64	—0,2656
40	0,3099	10,8	0,003039	181,0	4,56	—0,3130
50	0,4025	8,6	0,003043	172,4	4,92	—0,2802
60	0,5026	6,8	0,002983	125,0	5,72	—0,4285
70	0,6112	5,5	0,003047	66,7	6,65	—0,6921

На підставі одержаних значень еквівалентної електропровідності визначено величини граничної проникності та константи дисоціації досліджуваної солі за методом Шидловського. Значення λ_0 та pK наведено в таблиці.



Залежність pK та $\lg \lambda_0 \eta_0$ від оберненої величини діелектричної проникності розчинника для розчинів йодистого натрію в сумішах ацетону з гексаном.

характерною не тільки для спиртів та їх сумішей з неполярними розчинниками, але й для ацетонових сумішей [1, 6].

ЛІТЕРАТУРА

1. Шкодин А. М., Сергеева И. А. «Электрохимия», 4, 552 (1971).
2. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. ИЛ, М., 1958.
3. Шкодин А. М., Согоян Т. П., Каркузаки Л. И., Казынюк Л. И. «Укр. хим. ж.», 30, 237 (1964).
4. Guan P., Johari J. Chem. Eng. Data, 13, 4, 541 (1968).
5. Шкодин А. М., Садовнича Л. П. «Ж. физ. хим.», 36, 1826 (1962).
6. Сергеева И. О., Рой Н. О., Шкодин О. М. «Вісник Харківського ун-ту, хімія», вип. 3, 1972.

О. М. Шкоді́н, Л. Я. Шаповалова, Ж. В. Тимофе́єва,
В. І. Пожарова

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОДИСТОГО НАТРІЮ ТА ЙОДИСТОГО КАЛІЮ В СУМІШАХ АЦЕТОНУ З НЕПОЛЯРНИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Метою даної роботи було вивчення методом електропровідності розчинів йодистого натрію та йодистого калію у сумішах ацетону з діоксаном та ацетону з гексаном у межах діелектричних проникностей 19,9—10,8.

Очищення розчинників провадилося за методикою [1, 2]. Питома електропровідність ацетону за 25°C дорівнювала $4 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, d_{25} ацетону 0,4850 г/см³, d_{25} гексану 0,6545 г/см³, d_{25} діоксану 1,0270 г/см³, температура замерзання останнього 11,8°C. Йодистий натрій та йодистий калій мали кваліфікацію «особливо чистий». Склад та властивості досліджуваних розчинників наведено у таблиці. Обмежена розчинність солей не дозволила провадити дослідження у сумішах з нижчими діелектричними проникностями.

Електропровідність розчинів вимірювалась на мостовій схемі, яка описана в [5] за $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ (табл. 1, 2). Розрахунок

Таблиця 1
Значення еквівалентної електропровідності та ρ_K розчинів NaI і KI
в сумішах ацетону з діоксаном та ацетону з гексаном при 25°C

Склад розчинника, мол. частка $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Діелектрична проникність D^2	η^1 пуаз	NaI			KI		
			λ_0	$\lambda_0 \eta_0$	ρ_K	λ_0	$\lambda_0 \eta_0$	ρ_K
0	20,4	0,00302	197,2	0,5955	2,29	183,2	0,5533	2,19
0,0205	19,9	0,00312	200,2	0,6246	2,32	185,2	0,5778	2,36
0,0346	19,7	0,00319	197,4	0,6297	2,46	187,4	0,5978	2,42
0,0502	19,1	0,00324	189,6	0,6143	2,55	180,7	0,5855	2,47
0,0711	18,7	0,00329	189,4	0,6231	2,65	176,5	0,5807	2,51
0,1042	17,9	0,00346	186,2	0,6442	2,69	170,0	0,5882	2,59
0,1415	17,0	0,00362	182,3	0,6599	3,35	165,2	0,5980	2,74
0,2203	15,1	0,00397	160,2	0,6360	4,04	138,9	0,5514	2,83
0,3053	13,3	0,00435	133,7	0,5816	4,40	103,9	0,4520	3,03
0,3973	11,4	0,00474	90,1	0,4271	4,60	—	—	—

¹ Літературні дані [3].

² Дані, одержані у нашій лабораторії.

граничних еквівалентних електропровідностей λ_0 і констант дисоціації електролітів проводили за методом Шидловського.

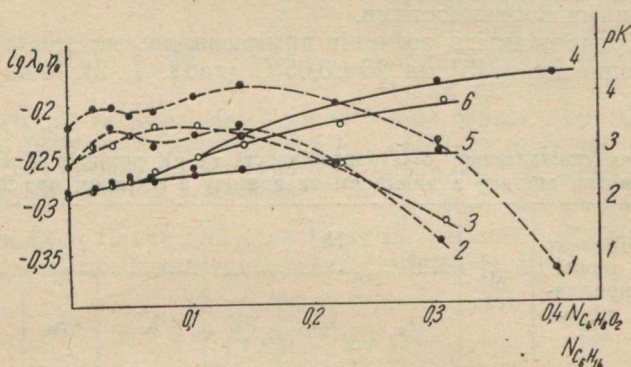
Таблиця 2

Значення еквівалентної електропровідності та pK розчинів KI у сумішах ацетону з гексаном при $25^\circ C$

Склад розчинника, мол. частка C_6H_{14}	Діелектрична проникність D^1	η^1	KI		
			λ_0	$\lambda_0 \eta_0$	pK
0,0204	19,7	0,00310	185,4	0,5747	2,27
0,0342	19,2	0,00312	185,9	0,5800	2,41
0,0482	18,6	0,00310	189,8	0,5884	2,48
0,0696	17,8	0,00314	191,2	0,6004	2,66
0,1063	16,3	0,00312	193,4	0,6034	2,97
0,1441	15,2	0,00311	186,2	0,5791	3,12
0,2240	12,8	0,00298	181,7	0,5415	3,60
0,3099	10,8	0,00304	158,8	0,4828	4,03

¹ Літературні дані [4].

У більшості випадків величини λ_0 та pK розраховувалися ме-



Залежність $\lg \lambda_0 \eta_0$ (1—3) та pK (4—6) від складу змішаного розчинника:

$\lg \lambda_0 \eta_0$ (1) та pK (4) для розчинів йодистого натрію у сумішах ацетон — діоксан;

$\lg \lambda_0 \eta_0$ (2) та pK (5) для розчинів йодистого калію у сумішах ацетон — діоксан;

$\lg \lambda_0 \eta_0$ (3) та pK (6) для розчинів йодистого калію у сумішах ацетон — гексан.

тодом найменших квадратів для розчинів NaJ у суміші, яка

$$\text{містить } 0,07 \text{ } N_{C_4H_8O_2} \left\{ \begin{array}{l} pK_{\text{екс}} = 2,66; \\ pK_{\text{роз}} = 2,77; \\ \lambda_{0 \text{ екс}} = 189,4; \\ \lambda_{0 \text{ роз}} = 189,2; \end{array} \right.$$

Для розчинів KJ у суміші, яка містить $0,03 \text{ N}_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$: $pK_{\text{екс}} = 2,42$; $pK_{\text{роз}} = 2,53$; $\lambda_{0\text{екс}} = 187,4$; $\lambda_{0\text{роз}} = 188,9$.

Залежність pK (див. рис.), як і $\lg \lambda_0 \eta_0$ (η_0 — в'язкість розчинника), від $1/D$ або складу змішаного розчинника не лінійна.

Характер залежності величин $\lg \lambda_0 \eta_0$ та pK від $1/D$ або складу змішаного розчинника у досліджених сумішах обумовлений рядом взаємодій у самих мішаних розчинниках (частково зміщенням кето-енольної рівноваги у ацетоні під впливом добавок другого компонента), а також впливом природи катіона. При цьому слід відмітити область складу суміші $N \sim 0,1$ мол. частки діоксану або гексану, $D \sim 17$), після якої спостерігається значний спад величин $K_{\text{дис}}$ — та незначні максимуми у зміні добутку правила Писаржевського-Вальдена.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Дж. Риддик, Тупс Э. Органические растворители. ИЛ, М., 1958.
2. Шкодин А. М., Согоян Т. П., Каркузаки Л. И., Козынюк Л. И. «Укр. хим. ж.», 30, 237 (1964).
3. Pistoia G., Polcaro A. M., Schiavo S. Ricerca scient, 37, 4, 309 (1967).
4. Johari Gyan P. J. Chem. Eng. Data, 13, 4, 541 (1968).
5. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. «Укр. хим. ж.», 34, 330 (1968).

О. М. Шкодин, Л. Я. Шаповалова, Ж. В. Тимофеева

СТАНДАРТНІ ПОТЕНЦІАЛИ ТА КОЕФІЦІЄНТИ АКТИВНОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОДИСТОГО НАТРІЮ У СУМІШАХ АЦЕТОН — ГЕКСАН, АЦЕТОН — ДІОКСАН

Нами досліджено залежність електрорушійної сили ланцюга без перенесення $\text{Na}(\text{Hg})_x[\text{NaJ}|\text{AgJ} - \text{Ag}]$ від концентрації розчинів йодистого натрію у 8 сумішах ацетону з діоксаном та десяти сумішах ацетону з гексаном в інтервалі діелектричних проникностей 19,9—6,8.

Розчинники очищалися за методикою [1, 2]. Фізико-хімічні властивості змішаних розчинників наведено у табл. 1, 2. Йодистий натрій мав кваліфікацію «особливо чистий». Межі концентрацій електроліту визначалися розчинністю солі та надійністю експериментальних вимірювань у області розведених розчинів.

Е. р. с. вимірювалася, як і в роботі [3] (табл. 3, 4). За одержаними даними розраховано $E' = E + 0,1183 \lg m$ та $E'' = E + 0,1183 \lg m - 0,1183 A' \sqrt{m}$. У всіх досліджених сумішах експериментальні нахили прямих $E' - f(\sqrt{m})$ не відповідали теоретичним $\text{tg } \alpha = A' \cdot 0,1183$. Вважаючи, що це пов'язано з не-

Таблиця 1

Склад, властивості розчинника і розчинів йодистого натрію у сумішах
ацетон — гексан при 25° С

Склад розчин- ника, мол. частка C_6H_{14}	Питома вага, d^*	Діелек- трична проник- ність, D	E_{ma}^0, b	$\lg \gamma_0$	ΣA_x ккал/моль
0,0204	0,7800	19,7	1,1380	4,6830	142,3
0,0342	0,7775	19,2	1,1360	4,7000	142,2
0,0482	0,7727	18,6	1,1230	4,8100	141,9
0,0696	0,7689	17,8	1,1210	4,8267	141,8
0,1063	0,7605	16,3	1,1000	5,0042	141,4
0,1441	0,7541	15,2	1,0785	5,1860	140,9
0,2240	0,7399	12,9	1,0640	5,3085	140,5
0,3099	0,7260	10,8	1,0500	5,4269	140,2
0,4025	0,7145	8,6	1,0470	5,4522	140,1
0,5026	0,7031	6,8	1,0430	5,4861	140,0

* Літературні дані [4]

Таблиця 2

Склад, властивості розчинника і розчинів йодистого натрію у сумішах
ацетон—діоксан при 25° С

Склад розчин- ника, мол. частка $C_4H_8O_2$	d^*	D	E_{ma}^0, b	$\lg \gamma_0$	ΣA_x ккал/моль
0,0205	0,7935	19,9	1,1480	4,5985	142,5
0,0346	0,7955	19,7	1,1600	4,4970	142,8
0,0502	0,7991	19,1	1,1720	4,3956	143,0
0,0711	0,8025	18,8	1,1800	4,3280	143,2
0,1042	0,8120	17,9	1,1760	4,3618	143,1
0,1415	0,8227	17,0	1,1640	4,4632	142,8
0,2203	0,8462	15,1	1,1570	4,5207	142,7
0,3053	0,8667	13,4	1,1400	4,6280	142,4

* Літературні дані [5].

повною дисоціацією солі, вводили поправку на ступінь дисоціації, одержану за даними електропровідності. Значення E_{ma}^0 подані у табл. 1, 2.

Коефіцієнти активності солі $\gamma_{\pm}$, первинний ефект середовища $\lg \gamma_0$ визначали за формулами

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E_{ma}^0 - E'}{0,1183},$$

$$\lg \gamma_0 = (E_{H_2O}^0 - E_{ma}^0)/0,1183.$$

Таблиця 3

Електрорушійні сили та коефіцієнти активності йодистого натрію
у сумішах ацетон—гексан при 25° С

Суміш № 1			Суміш № 2			Суміш № 3		
$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,2755	1,4530	0,7964	0,1931	1,4647	0,8626	0,1244	1,4702	0,9378
0,5510	1,4210	0,7439	0,3862	1,4363	0,7720	0,2488	1,4450	0,7720
1,102	1,3882	0,7031	0,7725	1,3923	0,7498	0,4975	1,4246	0,6698
2,205	1,3550	0,6645	1,545	1,3704	0,6748	0,9950	1,3791	0,5908
4,410	1,3332	0,5130	3,090	1,3473	0,5291	1,990	1,3521	0,5832
8,820	1,3063	0,4322	6,180	1,3184	0,4645	3,980	1,3410	0,3691
17,64	1,2850	0,3273	12,36	1,2951	0,3656	7,960	1,3045	0,3684
—	—	—	—	—	—	15,92	1,2810	0,3208
—	—	—	—	—	—	31,81	1,2540	0,2480

Продовження табл. 3

Суміш № 4			Суміш № 5			Суміш № 6		
$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,1676	1,4596	0,8104	0,1920	1,4360	0,4565	0,1084	1,4412	0,6880
0,3352	1,4292	0,7439	0,380	1,4002	0,4085	0,1680	1,4150	0,6581
1,341	1,3621	0,6855	0,760	1,3785	0,4079	0,4335	1,3754	0,6040
2,682	1,3336	0,5970	1,520	1,3515	0,3296	0,8670	1,3623	0,3897
5,365	1,3042	0,5291	3,040	1,3370	0,2849	1,734	1,3231	0,4181
10,73	1,2710	0,5051	6,080	1,3062	0,2595	3,468	1,3044	0,3009
21,46	1,2641	0,2889	12,16	1,2772	0,2278	6,935	1,2742	0,2709
—	—	—	24,32	1,2403	0,2336	13,87	1,2523	0,2075
—	—	—	—	—	—	—	—	—

Продовження табл. 3

Суміш № 7			Суміш № 8		
$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,1125	1,4074	0,7450	0,1520	1,3863	0,9452
0,2244	1,3930	0,7381	0,2280	1,3740	0,8007
0,4448	1,3671	0,6159	0,3040	1,3604	0,7794
0,8895	1,3375	0,4991	0,6080	1,3415	0,5653
1,779	1,3115	0,2928	0,9120	1,3195	0,5476
3,558	1,2884	0,2274	1,216	1,3090	0,4925
7,115	1,2884	0,1782	2,431	1,2963	0,3409
14,23	1,2563	0,1665	4,862	1,2733	0,2661

Суміш № 9			Суміш № 10		
$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ з}} \cdot 10^3$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ з}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,09930	1,4290	0,7120	0,1648	1,3994	0,5981
0,1986	1,3893	0,7099	0,3295	1,3630	0,5926
0,2979	1,3634	0,6428	0,4942	1,3452	0,5643
0,3972	1,3553	0,6232	0,6590	1,3311	0,5567
0,7945	1,3315	0,4952	1,318	1,3053	0,4601
1,192	1,3200	0,4537	1,977	1,2896	0,4164
1,589	1,3022	0,4381	2,636	1,2770	0,3990
3,178	1,2910	0,2725	—	—	—

Таблиця 4

Електрорушійні сили та коефіцієнти активності йодистого натрію
у сумішах ацетон—діоксан при 25° С

Суміш № 1			Суміш № 2		
$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ з}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ з}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,02550	1,4731	0,9645	0,0748	1,5547	0,9150
0,05100	1,4271	0,8592	0,1496	1,5086	0,8900
0,1020	1,3945	0,8108	0,2992	1,4676	0,8798
0,2039	1,3642	0,7295	0,5985	1,4367	0,7809
0,4078	1,3462	0,5180	1,1970	1,4048	0,7251
0,8090	1,3172	0,4591	2,3940	1,3705	0,7086
1,6190	1,2954	0,3537	4,7880	1,3421	0,6291
3,2380	1,2608	0,2729	9,5750	1,3011	0,5630
—	—	—	19,150	1,2990	0,3517

Продовження табл. 4

Суміш № 3			Суміш № 4		
$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ з}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол}}{1000 \text{ з}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,1181	1,5330	0,9450	0,1502	1,5230	0,8794
0,2362	1,4904	0,9200	0,6010	1,4570	0,7734
0,4725	1,4520	0,9110	1,2020	1,4250	0,7197
0,9450	1,4160	0,8562	2,2404	1,3930	0,6710
1,8900	1,3860	0,8215	4,8080	1,3620	0,6135
3,7800	1,3570	0,7224	9,6150	1,3340	0,5293
7,5600	1,3250	0,6736	19,250	1,3034	0,4800
15,200	1,2960	0,5889	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Суміш № 5			Суміш № 6		
$m, \frac{\text{мол.}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол.}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,1528	1,5176	0,9284	0,1510	1,5090	0,8676
0,2292	1,4923	0,9251	0,3022	1,4750	0,8410
0,3055	1,4781	0,9143	0,6045	1,4430	0,7839
0,6110	1,4443	0,8847	1,2090	1,4140	0,6882
0,9165	1,4275	0,8168	2,4180	1,3860	0,5936
1,2220	1,4150	0,8626	4,8350	1,3580	0,5119
2,4430	1,3862	0,6839	9,6700	1,3250	0,4866
4,8860	1,3593	0,5775	19,34	1,2980	0,4116

Суміш № 7			Суміш № 8		
$m, \frac{\text{мол.}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$	$m, \frac{\text{мол.}}{1000 \text{ г}} \cdot 10^2$	$E, \text{ в}$	$\gamma_{\pm}$
0,1678	1,4986	0,8360	0,2456	1,4683	0,9401
0,2516	1,4776	0,8215	0,3684	1,4412	0,9378
0,3355	1,4641	0,8009	0,4912	1,4265	0,9342
0,6710	1,4303	0,7720	0,7368	1,4064	0,9232
1,342	1,3990	0,7114	1,965	1,3638	0,7932
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Як стандарт був прийнятий стан йодистого натру в воді $E_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,6920 \text{ в}$.

За рівнянням $\Sigma A_x = \Sigma A_{x\text{H}_2\text{O}} - 2,3 \nu RT \lg \gamma_0$

розрахували сумарні вільні хімічні енергії сольватації іонів.

Залежність $E_{\text{та}}^0$ від складу змішаного розчинника або $1/D$ для розчинів йодистого натру у сумішах ацетону з діоксаном та ацетону з гексаном не лінійна, що може бути пов'язане зі структурними змінами змішаного розчинника. Перші порції діоксану зміщують keto-енольну рівновагу в ацетоні у бік енолу [6—9], підвищуючи цим сольватуєчу здатність змішаного розчинника. При цьому спостерігається зростання величин $E_{\text{та}}^0$ у сумішах ацетон—діоксан (табл. 2). Зі збільшенням вмісту діоксану понад $\sim 0,1$ мол. частки ($D \lesssim 18$) внаслідок нагромадження сольватів між ацетоном та діоксаном сольватуєча спроможність змішаного розчинника знижується, $E_{\text{та}}^0$ па-

дає, хоча падіння діелектричної проникності спостерігається вже за перших добавок другого компонента до ацетону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. ИИЛ, М., 1958.
2. Шкодин А. М., Согоян Т. П., Каркузаки Л. И., Козынюк Л. И. «Укр. хим. ж.», 30, 237 (1964).
3. Шкодин А. М., Шаповалова Л. Я. «Изв. вузов», Химия и хим. технология, 9, 563 (1966).
4. Guan P. Johari. J. Chem. and Enging Data, 13, 4, 541 (1968).
5. G. Pistoia, A. M. Polcaro, S. Schiavo. Ricerva scient, 37, 4, 309 (1967).
6. Чулановский В. М. ДАН СССР, 101, 457 (1955).
7. Фиалков Ю. Я., Гринюк А. П. «Укр. хим. ж.», 33, 1253 (1967). (1967).
8. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., ИИЛ, 1962.
9. Кольцов А. И., Хейфец Г. И. «Усп. хим.», 40, 9, 1946 (1971).

О. М. Шкодин, Т. І. Курова

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОДИСТОГО КАЛІЮ В СПИРТАХ

У даний час увагу багатьох дослідників привертає поведінка нормальних аліфатичних спиртів та розчинів електролітів у них [1, 2]. У роботах [3, 4] виявлено ряд особливостей, які потребують дальшого вивчення цих систем. У зв'язку з цим уявлялося цікавим дослідити температурну залежність електропровідності лужно-галоїдних солей у спиртах.

Нами вивчалася електропровідність розчинів йодистого калію в ряду нормальних аліфатичних спиртів — від метилового до нонілового за 15°, 35° та 45°C. Дані за 25°C подано в літературі [5]. Значення діелектричних проникностей одержано на кафедрі, в'язкість спиртів взято з [1, 6].

Провідність розчинів йодистого калію у спиртах вимірювалася на установці [7], спирти очищали за методиками [8], використовували сіль кваліфікації «особливо чиста», інтервал концентрацій $2 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На підставі експериментальних даних (табл. 1) розраховано величини граничних еквівалентних електропровідностей та констант дисоціації йодистого калію у нижчих спиртах за методом Шидловського, у вищих — за методом Фуосса-Крауса. Результати наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 2, гранична еквівалентна електропровідність KI за постійної температури зменшується в ряду спиртів,

Таблиця 1

Електропровідність розчинів йодистого калію в аліфатичних спиртах

Метилловий					Етиловий				
15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C	15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C
$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^5$		$\chi \cdot 10^5$	$\chi \cdot 10^5$	$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^5$		$\chi \cdot 10^5$	$\chi \cdot 10^5$
15,54	13,82	11,46	12,92	14,23	12,45	4,375	6,516	3,400	4,103
12,43	11,16	7,33	8,40	9,28	9,96	3,567	5,213	2,761	3,322
7,95	7,26	5,86	6,80	7,51	7,96	2,898	4,170	2,234	2,674
5,09	4,72	3,75	4,39	4,85	5,10	1,919	2,669	1,450	1,744
3,26	3,05	3,00	3,55	3,91	3,26	1,257	1,708	0,945	1,135
2,61	2,46	2,40	2,86	3,15	1,67	0,666	1,367	0,765	0,915

Пропіловий					Бутиловий				
15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C	15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C
$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^6$		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$	$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^6$		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$
9,179	14,74	5,212	15,00	18,88	13,48	10,82	5,000	7,920	9,315
5,874	9,95	3,336	9,91	12,45	5,39	5,09	2,500	4,462	5,355
3,759	6,59	2,135	6,48	8,13	4,31	4,22	1,250	2,442	2,990
2,406	4,35	1,708	5,21	6,52	3,45	3,48	1,000	1,990	2,453
1,540	2,88	1,093	3,40	4,25	2,76	2,85	0,640	1,324	1,643
0,986	1,88	0,875	2,74	3,43	2,21	2,33	0,512	1,072	1,352

Аміловий					Гексилловий				
15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C	15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C
$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^6$		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$	$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^6$		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$
19,95	7,166	11,68	6,360	6,831	12,77	2,332	12,00	3,228	3,261
9,97	4,434	5,84	4,059	4,391	6,38	1,487	6,00	2,125	2,207
6,38	3,228	2,92	2,492	2,780	4,09	1,102	3,00	1,419	1,498
5,11	2,707	1,87	1,816	2,049	2,61	0,807	1,92	1,083	1,165
3,27	1,927	1,197	1,289	1,474	1,67	0,580	1,228	0,833	0,900
2,092	1,349	0,766	0,897	1,051	1,071	0,413	0,982	0,727	0,791
1,674	1,132	0,490	0,610	0,722	0,685	0,288	0,786	0,641	0,692

Гептиловий					Октиловий				
15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C	15°C		$C \cdot 10^4$	35°C	45°C
$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^7$		$\chi \cdot 10^7$	$\chi \cdot 10^7$	$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^7$		$\chi \cdot 10^7$	$\chi \cdot 10^7$
14,10	12,16	4,964	8,811	9,141	8,530	4,301	7,855	5,909	5,667
7,05	7,91	2,482	5,654	5,928	6,824	3,773	3,927	3,572	3,654
4,51	5,98	1,986	4,897	5,187	3,494	2,498	1,963	2,331	2,354
2,89	4,48	1,271	3,538	3,793	2,236	1,889	1,570	2,028	2,045
1,85	3,40	1,017	3,000	3,229	1,431	1,423	1,005	1,541	1,547
1,182	2,47	0,814	2,515	2,742	0,916	1,064	0,804	1,330	1,339
0,757	1,81	0,521	1,762	1,933	0,586	0,790	0,515	0,977	0,997

Ноніловий									
15°C				$C \cdot 10^4$	35°C	45°C	$C \cdot 10^4$	35°C	45°C
$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^8$	$C \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^8$		$\chi \cdot 10^7$	$\chi \cdot 10^7$		$\chi \cdot 10^7$	$\chi \cdot 10^7$
5,479	11,49	2,805	8,26	5,180	1,676	1,580	2,122	1,256	1,181
4,383	11,17	1,436	4,84	3,315	1,629	1,510	1,358	0,917	0,812
3,506	9,85	0,919	3,37	2,652	1,453	1,328	1,086	0,752	0,729

Таблиця 2

Спирт	15°C		35°C		45°C		$\lg \alpha$
	λ_0	pK	λ_0	pK	λ_0	pK	
Метиловий	105,5	1,49	124,0	1,51	137,0	1,53	113,9
Етиловий	42,5	1,97	58,8	2,09	70,2	2,16	616,0
Пропіловий	20,5	2,45	33,1	2,55	41,2	2,68	658,2
Бутиловий	12,2	2,87	23,0	3,12	29,9	3,37	1468
Аміловий	8,5	3,45	15,0	3,71	20,1	3,87	1278
Гексиловий	5,6	3,80	11,0	4,09	13,0	4,20	1219
Гептиловий	3,5	4,08	6,7	4,32	7,4	4,44	1105
Октиловий	1,6	4,15	3,5	4,49	4,0	4,64	1578
Ноніловий	0,8	4,25	2,2	4,76	2,4	4,98	2093

що зумовлено падінням діелектричної проникності та збільшенням в'язкості розчинника. З підвищенням температури

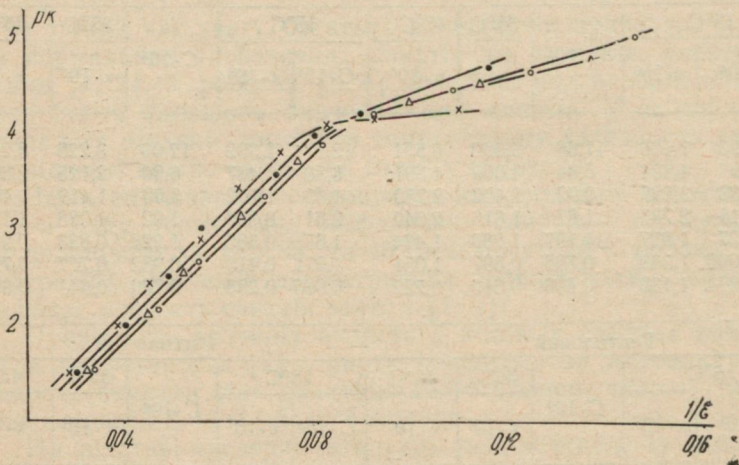


Рис. 1. Залежність pK йодистого калію від оберненої величини діелектричної проникності спирту $\frac{1}{\epsilon}$:

× — 15°C, ● — 25°C, △ — 35°C, ○ — 45°C.

електропровідність збільшується у зв'язку із зменшенням в'язкості спирту.

Сила електроліту із зростанням температури спадає. Звертає на себе увагу той факт, що в метиловому та етиловому спиртах величини pK незначно змінюються у вивченому інтервалі температур. Можливо, це зв'язано з практично повною дисоціацією електроліту в нижчих спиртах дослідженого інтервалу діелектричних проникностей [4].

Цікаво відмітити також дві ділянки з різними кутами нахилу на ізотермах залежності pK від кількості атомів вуглецю в спиртах. Якщо за 15°C злом спостерігався в ділянці гексилового спирту ($\epsilon=13,7$), то за 45°C він зміщується до амілового ($\epsilon\approx 12,2$), тобто ділянка діелектричних проникностей 12—14 залишається характерною не тільки за 25°C , а й в усьому дослідженому інтервалі температур.

Розглянемо залежність pK від температури при постійних значеннях діелектричних проникностей. Як видно з рис. 1, сила електроліту при $\epsilon=\text{const}$ з підвищенням температури в нижчих спиртах зростає. Це свідчить, на нашу думку, про істотний вплив структури розчинника на константу дисоціації електроліту. З підвищенням температури спостерігається розлагодження структури, руйнування молекулярних асоціатів, тому, природно, зростання температури сприяє сольватації іонів. Цим і пояснюється збільшення сили електроліту в зазначеному інтервалі температур за постійного значення діелектричної проникності у нижчих спиртах. У вищих гомологів, які мають високі температури кипіння, зміна температури від 15° до 45°C ще не викликає у структурі розчинника істотних змін, які б могли позначитися на силі електроліту. Таким чином, і при дослідженні залежності pK від $1/\epsilon$ за різних температур спостерігаються аномалії в поведінці електроліту при переході від нижчих спиртів до вищих.

На рис. 2 наведено залежність константи дисоціації йодистого калію від температури, яка має лінійний характер. Значення тангенса кута нахилу прямих (табл. 2), мабуть, свідчать про наявність трьох підгруп у гомологічному ряду спиртів [9, 10].

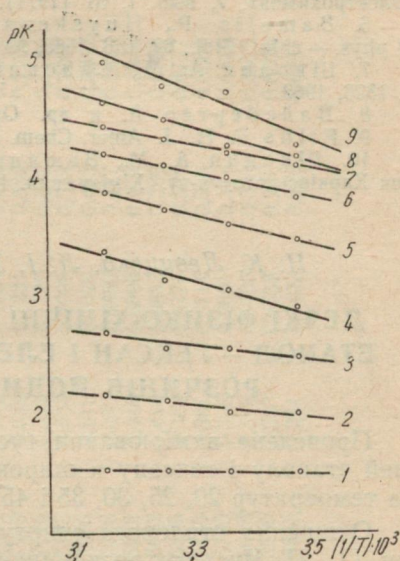


Рис. 2. Залежність pK йодистого калію від $\frac{1}{T}$ (номери відповідають кількості атомів вуглецю в молекулі спирту).

ЛІТЕРАТУРА

1. Локтев С. М. и др. Высшие жирные спирты. М., 1970.
2. Усачева Т. М., Левин В. В. Тезисы докладов всесоюзной научной конфер. «Электрические свойства молекул». Харьков, 1971.
3. Шкодин О. М., Садівнича Л. П. ДАН УРСР. 357, (1968).
4. Шкодин А. М., Подолянко В. А. «Вестник Харьковского ун-та, Химия», вып. 1, 22 (1970).
5. Шкодин А. М., Садівнича Л. П., Росенко С. Г. «Электрохимия», 7, вып. 1, 51 (1971).
6. Bamelis P., Huyskens P., Meeussen E. J. Chim. Phys. et phys. — chim. Biol., 62, 158, 1965, № 2.
7. Шкодин А. М., Садівнича Л. П. «Ж. физ. хим.», 36, вып. 8, 1826, 1962.
8. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. М., 1958.
9. Fields F. H. J. Amer. Chem. Soc., 92, № 9, 2672 (1970).
10. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н., Галушков П. А. «Вісник Харківського ун-ту, Хімія», вип. 4, 1973.

Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодин

ДЕЯКІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ЕТАНОЛ — ГЕКСАН І ЕЛЕКТРОЛІТНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОДИДУ ЦЕЗІЮ В НИХ

Проведене вимірювання густини і в'язкості двадцяти сумішей етанолу і гексану в широкому співвідношенні компонентів за температур 20, 25, 30, 35 і 45°C.

Очищення етилового спирту і гексану робили за методиками [1, 2]. Чистоту розчинників контролювали за електропровідністю і густиною. При 25°C питома електропровідність спирту відповідала $2,0 - 6,0 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, густина — $0,7849 \text{ г/см}^3$, густина гексану — $0,6546 \text{ г/см}^3$. В'язкість визначали у віскозиметрі типу Оствальда з автоматичним лічильником часу витікання розчину [3], густина — пікнометрично. Одержані дані представлено в табл. 1.

З даних про температурну залежність в'язкості обчислено енергії активації в'язкої течії. Ізотерми в'язкості сумішей етанол — гексан у залежності від складу мають вигляд плавної кривої, яка злегка провисає до вісі складів, причому хід їх не міняється з температурою. Відповідно змінюється і енергія активації в'язкої течії. Обчислення відхилень псевдомольного об'єму від адитивності показало, що в системі спостерігається незначне розширення, яке звичайно характерне для систем взаємодії [4]. Такий концентраційний хід залежностей властивість — склад свідчить про те, що у системі відбувається руйнування спиртових асоціатів.

У сумішах етанолу з гексаном в інтервалі діелектричних проникностей від 24 до 13 при 25°C визначено електропровідність розчинів CsJ за концентрацій електроліту $3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot$

Склад, густина d , в'язкість η та енергія активації в'язкої течії E сумішей етанолу та гексану

C ₆ H ₁₄ ваг. %	20°		25°		30°		35°		40°		E, кал
	d г/см ³	η , спз	d , г/см ³	η , спз	d , г/см ³	η , спз	d , г/см ³	η , спз	d , г/см ³	η , спз	
10,0	0,7743	1,041	0,7700	0,949	0,7660	0,872	0,7613	0,800	0,7570	0,735	3150
17,5	0,7622	0,939	0,7578	0,859	0,7538	0,790	0,7491	0,727	0,7445	0,668	3070
20,0	0,7581	0,915	0,7540	0,838	0,7495	0,770	0,7450	0,709	0,7405	0,653	3050
21,8	0,7559	0,887	0,7514	0,812	0,7471	0,749	0,7424	0,689	0,7380	0,635	3030
24,0	0,7529	0,857	0,7484	0,785	0,7444	0,725	0,7398	0,668	0,7355	0,618	2960
26,0	0,7496	0,835	0,7450	0,765	0,7409	0,706	0,7363	0,651	0,7318	0,602	2940
30,0	0,7437	0,793	0,7390	0,726	0,7351	0,672	0,7304	0,620	0,7258	0,574	2920
35,0	0,7365	0,738	0,7317	0,680	0,7279	0,629	0,7231	0,582	0,7186	0,540	2830
40,0	0,7306	0,695	0,7260	0,640	0,7216	0,593	0,7170	0,549	0,7126	0,509	2820
45,0	0,7235	0,649	0,7188	0,598	0,7145	0,554	0,7098	0,513	0,7053	0,478	2790
50,0	0,7165	0,604	0,7120	0,558	0,7076	0,518	0,7029	0,482	0,6982	0,448	2690
55,0	0,7096	0,556	0,7050	0,515	0,7008	0,479	0,6959	0,447	0,6914	0,415	2640
60,0	0,7032	0,515	0,6985	0,478	0,6942	0,446	0,6896	0,416	0,6846	0,388	2560
65,0	0,6972	0,480	0,6923	0,446	0,6882	0,416	0,6833	0,389	0,6786	0,363	2530
70,0	0,6914	0,445	0,6866	0,416	0,6825	0,388	0,6774	0,364	0,6727	0,341	2420
75,0	0,6854	0,412	0,6806	0,386	0,6763	0,361	0,6714	0,339	0,6666	0,319	2330
80,0	0,6798	0,382	0,6750	0,359	0,6700	0,336	0,6651	0,318	0,6610	0,300	2190
85,0	0,6740	0,357	0,6692	0,337	0,6646	0,318	0,6595	0,301	0,6552	0,285	2050
90,0	0,6684	0,338	0,6637	0,320	0,6589	0,303	0,6538	0,286	0,6497	0,272	1980
95,5	0,6641	0,324	0,6584	0,307	0,6543	0,291	0,6497	0,276	0,6497	0,263	1900

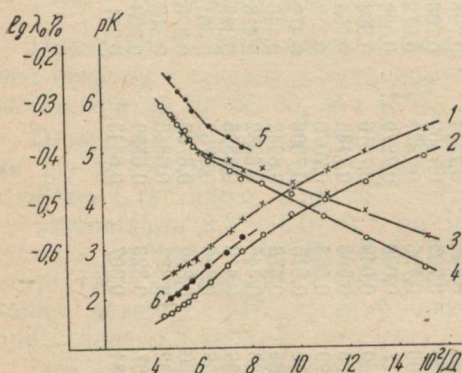
$\cdot 10^{-5}$ г.екв/л. Методом Шидловського [5] обчислено константи дисоціації і граничні еквівалентні електропровідності, що представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Склад і властивості сумішей етанол—гексан
і властивості розчинів CsI в цих сумішах

C_6H_{14} мол. частка	D	η , спз	λ_0 $ом^{-1}г.екв^{-1}.см^2$	$\lambda_0\eta$	pK
0,058	21,2	0,949	59,0	0,560	2,09
0,084	20,0	0,888	59,4	0,527	2,15
0,117	18,7	0,838	59,9	0,502	2,29
0,145	17,7	0,785	61,0	0,478	2,41
0,187	15,9	0,726	62,1	0,450	2,68
0,225	14,1	0,680	62,9	0,428	3,02
0,261	13,1	0,640	63,3	0,405	3,27

В міру розведення спирту неполярним компонентом граничні еквівалентні електропровідності для CsJ збільшуються.



Залежність pK (1, 2, 6) і $lg \lambda_0 \eta_0$ (3, 4, 5) в сумішах етанол—гексан для $(C_4H_9)_4$: NJ— $\times$, NaJ— $\circ$, CsJ— $\bullet$.

Як відомо, гранична еквівалентна електропровідність залежить від таких фізичних характеристик середовища, як діелектрична проникність D і в'язкість η : зменшення D сприяє зниженню λ_0 , а зменшення η — підвищенню. Накладанням цих двох протилежно спрямованих факторів визначається величина λ_0 .

Діелектрична проникність сумішей етанол—гексан із зниженням вмісту спирту в них падає, при цьому значно зменшу-

ється в'язкість. Величини pN в цих сумішах закономірно зростають із зменшенням діелектричної проникності розчинника, тобто із зменшенням D ступінь дисоціації електроліту падає.

Порівняння аналогічних даних для NaJ і $(C_4H_9)_4NJ$ (див. рисунок) показало, що NaJ в одних і тих же сумішах найбільш дисоційований, $(C_4H_9)_4NJ$ — менш дисоційований, Cs займає проміжне становище. В ізодіелектричних сумішах найбільш рухливий катіон Cs^+ , тоді як рухливість Na^+ і $(C_4H_9)_4N^+$ в цій області діелектричних проникностей менша і практично одна-

кова. З дальшим зниженням D рухливості $(C_4H_9)_4N^+$ і Na^+ різняться.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гаррисон Д., Лорд Л., Лифбуров Д. Практическая спектроскопия. ИЛ., М., 1950.
2. Лабораторная техника органической химии, под ред. Б. Кейла. «Мир», 1966.
3. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. «Ж. структ. хим.», 8, 424 (1967).
4. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. «Техника», 1969.
5. Shedlovsky T. J. Franklin Inst., 225, 739 (1938).

Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. П. Керн

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВПЛИВУ ДИБУТИЛНАФТАЛІНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КАДМІЮ

В [1] було показано, що введення добавок дибутилнафталінсульфонату натрію $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na^*$ в розчини $Cd(NO_3)_2$ дозволяє електролітично виділити кадмій на катоді у вигляді щільного дрібнокристалічного осаду. Наводимо результати дослідження системи $Cd(NO_3)_2-NaA-H_2O$ методом фізико-хімічного аналізу задля одержання даних, потрібних для в'яснення механізму впливу NaA на електроосадження кадмію.

Добуті результати показують, що в цій системі, як і в системі $Pb(NO_3)_2-NaA-H_2O$, має місце хімічна взаємодія між Cd^{2+} і A^- -іонами з утворенням малорозчинної сполуки. На рис. 1 наведено залежність кількості осаду від співвідношення компонентів системи. Кількість осаду визначалася ваговим і нефелометричним методами. Як видно з рис. 1, кількість осаду залежить від вихідних концентрацій $Cd(NO_3)_2$ і NaA . При незмінній концентрації $Cd(NO_3)_2$ (рис. 1, а) його кількість зростає до певної межі, після чого різко зменшується. Така межа спостерігається і в ізомольарних серіях (рис. 1 в, г). Максимум осаду в цьому випадку утворюється за співвідношення концентрацій

$$\frac{[Cd(NO_3)_2]}{[NaA]} = \frac{6}{4},$$

яке лишається постійним, як і при зміні ізомольарної концентрації. При постійній концентрації NaA кількість осаду зростає до певної межі і після цього залишається постійною (рис. 1, б). Процес утворення осаду проходить у часі і залежить від рН розчину. Визначення його складу проводилось за тим же принципом, що і у випадку PbA_2 [2]. Дані хімічного

* Надалі аніон дибутилнафталінсульфокислоти позначається символом A^- , а її сіль NaA .

аналізу показують, що в результаті взаємодії Cd^{2+} - і A^- -іонів утворюється дибутилнафталінсульфонат кадмію CdA_2 . Останній, як і PbA_2 , розчинюється в надлишку NaA . При підкисленні розчину NaA помітно зростають швидкість розчинення і кількість розчиненого осаду CdA_2 . Процес розчинення підпорядкований правилу Буцага—Оствальда (рис. 2). CdA_2 розчинюється знач-

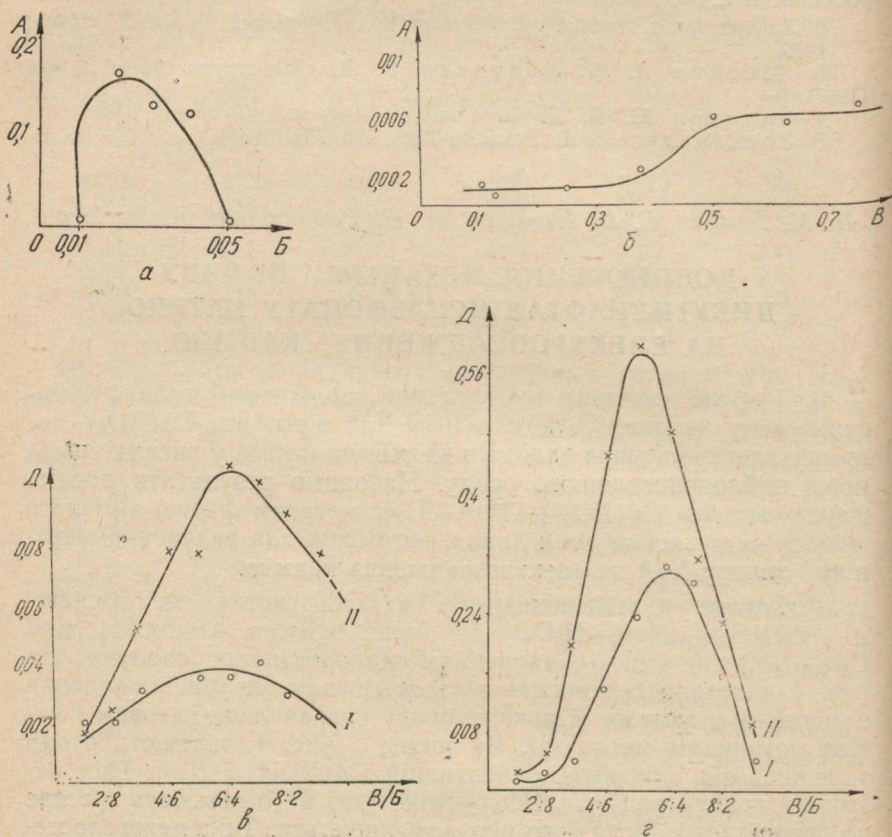


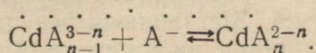
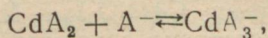
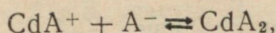
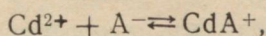
Рис. 1. Залежність кількості осаду від співвідношення компонентів. A — вага осаду, г; B — вихідна концентрація $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$, М/л; B — вихідна концентрація $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, М/л; D — оптична густина розчину.

$a, б$ — ваговий метод, a — 0,05 М/л $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $б$ — 0,05 М/л $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$;

$в, г$ — нефелометричний метод. Ізомоларні серії, $в$ — 0,0025 М/л, $г$ — 0,0075 М/л. I — через 2 години, II — 24 години.

но швидше, ніж PbA_2 і за менших концентрацій NaA . І у випадку CdA_2 можна припустити, що розчинення його є наслідком солюбілізації або пептизації. Очевидно, певною мірою взаємо-

дію Cd^{2+} - та A^- -іонів можна розглядати як ступінчасте комплексоутворення:



Комплексоутворення у досліджуваній системі підтверджується зсувом рівноважного потенціалу із збільшенням концентрації NaA . Змінення концентрації NaA від 0,1 до 0,8 М приводить до зміщення потенціалу приблизно на 100 мВ.

Дибутілнафталінсульфонат кадмію погано розчиняється у воді і добре в органічних розчинниках. Випадання осаду у воді виключало можливість спектрофотометричного дослідження водних розчинів. Спектрофотометричне вивчення системи проводилось методом бензольних витяжок.

Добуті результати показують, що оптична густина розчинів залежно від

співвідношення $\frac{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{NaA}]}$

проходить через максимум. Вивчення системи цим методом ускладнюється тим, що за певних співвідношень $\frac{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{NaA}]}$ у бензольному розчині утво-

рюються два шари з різною інтенсивністю забарвлення: шар значно забарвлений у вигляді вузького кільця на межі розподілу і дуже мало забарвлений — великий шар. Можливо, розшарування бензольної витяжки зв'язане з утворенням комплексних сполук різноманітного складу, бензольні розчини яких мають різну питому вагу або ж у цьому випадку утворюється максимальна кількість комплексу, що приводить до розшарування розчину, як початку випадання комплексу.

Величина оптичної густини розчинів, як ширина і кількість кілець, що утворюються в ізомольних розчинах, залежить від концентрації ізомольної серії. Із збільшенням концентрації за однакових співвідношень $\frac{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{NaA}]}$ оптична густина зро-

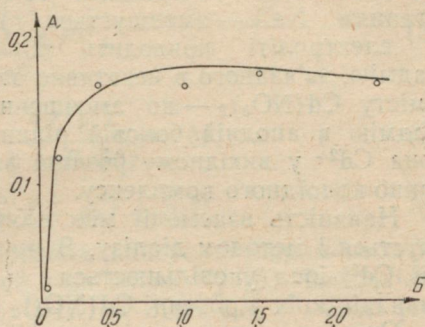


Рис. 2. Залежність кількості розчиненого осаду від взятої кількості його, г.

A — кількість осаду, що розчинився;
B — кількість взятого осаду.

стає, збільшується ширина і кількість кілець. Утворення кілець і максимуми у розчинах ізомольної серії спостерігаються при $\frac{[NaA]}{Cd(NO_3)_2} > 1$, тобто для утворення найбільшої кількості комплексу треба мати надлишок NaA.

Електрофорез системи: $Cd(NO_3)_2 - NaA - H_2O$ показує, що в ній утворюються негативно заряджені агрегати, до складу яких входить кадмій. Зіставляючи результати аналізу катодної і анодної бокових рідин на вміст кадмію, можна сказати, що кількість кадмію у них залежить від вихідних концентрацій $Cd(NO_3)_2$ і NaA. Із збільшенням концентрації $Cd(NO_3)_2$ вміст кадмію у катодній боковій рідині зростає, із зростанням NaA — зменшується. Підвищення концентрації NaA в електроліті приводить до збільшення кількостей іона кадмію, зв'язаного в негативно заряджений комплекс, зростання вмісту $Cd(NO_3)_2$ — до зменшення. Можливо, падіння вмісту кадмію в анодній боковій рідині при збільшенні концентрації іона Cd^{2+} у вихідному розчині зв'язане зі зниженням міцності іонно-колоїдного комплексу.

Наявність взаємодії між компонентами в системі підтверджується і методом діалізу. В присутності NaA швидкість дифузії Cd^{2+} -іона уповільнюється в 1,5—2 рази в порівнянні із швидкістю їх у розчині $Cd(NO_3)_2$ без добавки.

Отже, при поясненні модифікуючої дії NaA на електроосадження кадмію треба враховувати не тільки поверхневу активність аніона A^- , тобто здатність адсорбуватися на межі розподілу електрод — розчин, але і здатність утворювати колоїдні системи та координаційні сполуки кадмію, відновлення яких забезпечує одержання щільних, рівномірно розподілених по всій поверхні осадів кадмію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Керн А. П. Матеріали всесоюзної конференції по електрохімії. Секція теорії електроосадження і електрорастворення металлов». Днепропетровск, 1967.
2. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В. ДАН УРСР. Серія Б, № 10, 321, 1967.

*В. В. Мельник, М. П. Комарь, Л. Д. Слишова,
С. М. Щербань*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОНІЗАЦІЇ АДИПІНАТ-ІОНА В РОЗЧИНАХ KNO_3

Адипінова кислота H_2A є основною речовиною для стандартизації лугів [1], використовується як селективний реагент для гравіметричного визначення Hd^{2+} -іона, входить у склад

багатьох буферних розчинів [3], утворює комплекси з Cd^{2+} , Si^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} [2], La^{3+} [4], Ca^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} [5].

В літературі немає відомостей про коефіцієнти активності молекул і іонів адипінової кислоти, потрібних для розрахунку кислотно-лужних рівноваг з її участю. Для їх знаходження ми скористалися методом, детально описаним у [6].

Термодинамічні константи оцінювалися як вільні члени рівнянь. Задля цього випробовано рівняння

$$y = \sum_{t=0}^n a_t I^t, \quad (1)$$

$$y = \sum_{t=0}^n a_t I^{t/2}, \quad (2)$$

$$y = y_0 + \frac{AZ_t^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI, \quad (3)$$

$$y = y_0 + a_1 \sqrt[3]{I} + a_2 I + a_3 I^2. \quad (4)$$

Виявилось, що найкращим способом описує експериментальні дані рівняння (4), що збігається з висновком у [8]. Коефіцієнти цих рівнянь знаходили за СНК на ЕЦВМ М-20. Самі рівняння мають вигляд

$$\lg(\sigma_1)^* = (5,416 \pm 0,007) - 0,5762 \sqrt[3]{I} + 0,1530 I + 0,0030 I^2,$$

$$\lg(\sigma_2)^* = (9,827 \pm 0,008) - 0,8815 \sqrt[3]{I} + 0,3112 I - 0,0173 I^2.$$

Вони забезпечили одержання інтервальних значень $\lg \sigma_j^*$ і розрахунок значень σ_j^* за будь-яких I на інтервалі $0,1 \leq I \leq 3,0$.

Незважаючи на те, що (3) виражає залежність $(\lg \sigma, I)$ менш точно, воно дає більш ясне уявлення про природу взаємодій, що відбуваються у системі і викликають зміни σ_j^* .

У зв'язку з цим використано рівняння (5) і (6), одержані з (3). В них виділено додатки, що характеризують іон-іонну взаємодію і взаємодію іонів і молекул.

$$\begin{aligned} \lg(\sigma_1)^* = \lg \sigma_1 + \frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba_{\text{HA}}\sqrt{I}} - \frac{4A\sqrt{I}}{1 + Ba_A\sqrt{I}} + \\ + (b_A - b_{\text{HA}})_{I_{\text{при}} a_A = a_{\text{HA}}} = \lg \sigma_1 - \frac{3A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + b'I. \end{aligned} \quad (5)$$

$$\lg(\sigma_2)^* = \lg \sigma_2 - \frac{4A\sqrt{I}}{1 + Ba_A\sqrt{I}} + (b_A - b_{\text{H}_2\text{A}})I. \quad (6)$$

Значення членів рівнянь (5) і (6), що характеризують іон-іонну та іон-молекулярну взаємодії

I	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0
$b_A - b_{HA}$	0,020	0,040	0,060	0,080	0,100	0,159	0,199	0,239	0,299	0,359	0,398	0,498	0,598
$\frac{3A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$	0,340	0,428	0,483	0,523	0,554	0,621	0,652	0,677	0,708	0,732	0,745	0,773	0,795
$b_A - b_{H_2A}$	0,041	0,083	0,124	0,166	0,207	0,332	0,415	0,497	0,622	0,746	0,829	1,036	1,244
$\frac{4A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$	0,506	0,655	0,754	0,828	0,889	1,021	1,085	1,137	1,201	1,255	1,284	1,347	1,398

Числові значення цих додатків наведено в таблиці, з якої видно, що при малих іонних силах вирішальний вплив на зміну $\lg \sigma^*$ справляє іон-іонна взаємодія, що описується виразом $\frac{3A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$ для $\lg \sigma_1^*$ і $\frac{4A\sqrt{I}}{1 + Ba_A\sqrt{I}}$ для $\lg \sigma_2^*$. При більших іонних силах, починаючи з 1, 5, значний вплив робить взаємодія між іонами та молекулами, що характеризується виразом $(b_A - b_{H_2A})$ для $\lg \sigma_1^*$ і $(\theta_A - \theta_{H_2A})$ для $\lg \sigma_2^*$.

Для обчислення величин, обернених коефіцієнтам активності молекул, використовувалися значення розчинності H_2A у солевих розчинах, а також у чистій воді. Вимірювання і розрахунки проводились за [9].

Одержані значення коефіцієнтів активності при різних іонних силах дали змогу розрахувати за СНК коефіцієнти рівнянь, які добре описують експериментальні дані. В цьому випадку також були випробовані різні види рівнянь і найбільш придатними виявились

$$\lg (\varphi_{H_2A})_I = 0,01118\sqrt[3]{I} + 0,0135 I - 0,0031 I^2, \quad (7)$$

$$\lg (\varphi_{HA^-})_I = 0,3142\sqrt[3]{I} - 0,1419 I + 0,0165 I^2, \quad (8)$$

$$\lg (\varphi_{A^{2-}})_I = 0,8746\sqrt[3]{I} - 0,2931 I + 0,0144 I^2. \quad (9)$$

Відхилення обчислених за цими рівняннями значень від експериментальних не перевищували 0,002.

Апаратура, реанти. В роботі використовувалась двічі перегнана вода, очищена від CO_2 кип'ятінням [9]. H_2A очищали багаторазовою перекристалізацією з п'ятикратної кількості води й висушували за $130^\circ C$. Чистоту кислоти перевіряли за температурою топлення ($T_{\text{топ}} = 153^\circ C$) і шляхом титрування їдким натром, розчини якого готувались з $NaOH$ марки х. ч., насиченого відносно $NaOH \cdot H_2O$. Концентрацію розчину $NaOH$ визначали по о-гідрофталату калію, бензойній, соляній і адипіновій кислотах.

Використовували KNO_3 марки х. ч. Нейтральність перевіряли за феноловим червоним [9]. Розчини солі готували з точних наважок. Вимірювання е. р. с. і розчинності проводилися у водяному термостаті за $25,0 \pm 0,1^\circ C$, за методом, детально описаним у [9].

Таким чином, вивчено протонізацію адипінат-іона на фоні KNO_3 при 25 іонних силах. Одержано значення логарифмів констант протонізації

$$\lg \sigma_1 = 5,416 \pm 0,007, \lg \sigma_2 = 9,827 \pm 0,008,$$

вимірено коефіцієнти активності молекул, гідроадипінат- і ади-

іонат-іонів. Одержано інтерполяційні формули для розрахунку всіх вимірюваних величин.

ЛІТЕРАТУРА

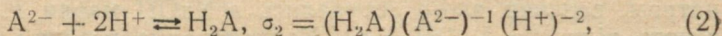
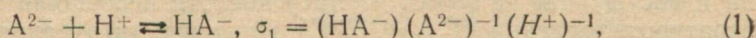
1. Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ, т. 2. Госхимиздат, 1952.
2. Uasuda M., Gamosaki K. and Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1067 (1960).
3. Plank I., Acta. Chim. Acad. Scihung, 3, 3387 (1953).
4. Peacock I. M. and James J. C. J. Amer. Chem. Soc. 73, 2233 (1951).
5. Торр N. E., Davies C. W. J. Chem. Soc. 87, (1940).
6. Комарь Н. П., Нгуен тинь Зунг. ЖНХ, 12, 12696 (1967).
7. Speakman I. C. J. Chem. Soc., 855 (1940).
8. Bjerrum N., Unmack A. Det. Kgl. Danske Videskabernes Sebskab. Mathematisk — fysiske Meddelelser, IX, 1 (1929), Kopenhagen, A. F. Hsta, S.
9. Комарь Н. П., Мусаилов О. С. и ТЫ Вьет Шанг. «Ж. анал. хим.», 22, 973, (1967).

В. А. Чернуха, О. А. Бугаєвський

ВПЛИВ ПЕРХЛОРАТУ НАТРІЮ НА АКТИВНІСТЬ ФУМАРОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ІОНІВ У ВОДЯНИХ РОЗЧИНАХ

З метою вивчення впливу солі NaClO_4 на коефіцієнти активності фумарової кислоти та її іонів застосовано метод Комаря — Зунга — Мусаїлова [1]. Досі фумарову кислоту вивчали на інших іонних фонах або використовували під час потенціометричних вимірювань сольовий міст, який мав змогу утворювати нерозчинні сполуки в розчині NaClO_4 [2].

Фумарова кислота H_2A бере участь у рівновагах



де формули у круглих дужках — активності відповідних часток, а σ_1, σ_2 — термодинамічні константи протонізації.

За результатами вимірювань розчинності S_i фумарової кислоти на сольових фонах з іонною силою I обчислено коефіцієнти активності її молекул [3].

$$\lg j_{\text{H}_2\text{A}} = \lg S_0 S_f^{-1}, \quad (3)$$

де S_0 — розчинність без сольового фону. Залежність коефіцієнтів активності молекул фумарової кислоти від іонної сили сольового фону задовільно описується рівнянням [4]:

$$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = 0,058 I - 0,05 I^{3/2}, \quad s = 4,4 \cdot 10^{-3}, \quad \nu = 10, \quad (4)$$

де поряд з формулою наведено значення середньої квадратичної помилки s на інтервалі $0,5 < I < 6$ з числом ступенів свободи ν .

Коефіцієнти активності іонів водню визначено методом Комаря — Зунга в ланцюгу [5]

$$\begin{aligned} & \left. \begin{array}{l} \text{скляний} \\ \text{електрод} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{розчин NaClO}_4 \\ \text{(концентрація} \\ I \text{ моль/л)} \end{array} \right\} + \\ & + \left\{ \begin{array}{l} \text{HCl на фоні NaClO}_4 \\ \text{(концентрація} \\ I \text{ моль/л)} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} \\ \text{(наси-} \\ \text{чений)} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{електрод} \\ \text{порівняння} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Результати вимірювань, обчислені методом найменших квадратів, відповідають рівнянню

$$\lg f_{\text{H}^+} = - \frac{0,5115 \sqrt{I}}{I + 6,2933 \sqrt{I}} - 0,2268 I - 0,021 I^{3/2}, s = 2,6 \cdot 10^{-4}, \quad \nu = 10. \quad (5)$$

Змішані константи протонізації σ_1^* , σ_2^* визначали потенціометричними вимірами в ланцюгу

$$\begin{aligned} & \left. \begin{array}{l} \text{скляний} \\ \text{електрод} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{досліджуваний} \\ \text{розчин на фоні} \\ \text{NaClO}_4 \\ \text{(концентрація} \\ I \text{ моль/л)} \end{array} \right\} + \\ & + \left\{ \begin{array}{l} \text{NaOH на фоні} \\ \text{NaClO}_4 \\ \text{(концентрація} \\ I \text{ моль/л)} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} \\ \text{(наси-} \\ \text{чений)} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{електрод} \\ \text{порівняння} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Із зв'язку між змішаними та термодинамічними константами впливають рівняння (6) та (7):

$$\lg \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \left(- \frac{0,5115 \sqrt{I}}{1 + \beta_1 \sqrt{I}} + c_1 I \right) = \lg \frac{\sigma_2^*}{\sigma_1^*} + \lg f_{\text{H}_2\text{A}}, \quad (6)$$

$$\lg \sigma_2 + \left(- \frac{0,5115 \sqrt{I}}{1 + \beta_2 \sqrt{I}} + c_2 I \right) = \lg \sigma_2^* + \lg f_{\text{H}_2\text{A}}, \quad (7)$$

де вирази в дужках — логарифми коефіцієнтів активності часток HA^- та A^{2-} , а $\lg f_{\text{H}_2\text{A}}$ — обчислено з рівняння (4). Розрахунки методом найменших квадратів дали

$$1q\sigma_2\sigma_1^{-1} = 3,003, \beta_1 = 0,883, c_1 = 0,090, s = 1 \cdot 10^{-3}, \nu = 9,$$

$$1q\sigma_2 = 7,425, \beta_2 = 1,050, c_2 = 0,097, s = 1,5 \cdot 10^{-3}, \nu = 9.$$

Вимірювання проводили у водяних термостатах за температури 25°C. Е. р. с. ланцюга вимірювали високоомним потенціометром Р-307 з рН — вимірювачем ЛПМ-61 як нуль-індикатором. Складні електроди мали марку ЕСЛ-41Г-05. Використовувані реактиви ретельно очищали.

Розрахунки на електронній обчислювальній машині проведено Б. А. Дунаєм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг, Мусаилов О. С. Пром. хим. реактивов и особо чистых веществ, вып. 12/18. М., 1968, 357.
2. Нгуен Мау Тхует. Протонизация ацетат- и фумарат-ионов в солевых растворах. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1970.
3. Long F. A., Mc Devit W. F. Chem. Rews, 1952, 51, 119.
4. Бугаевський О. А., Сумська Н. Р., Болбат Л. В. «Вісник Харківського ун-ту», серія хімічна, вип. 2, 1970, 72.
5. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. ДАН УССР, 1965, 622.

Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін

ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА ПОЛЯРИЗОВАНИХ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Повідомлення VI

Досліджено систему $Pt|H_2SO_4, H_2O|Pt$ в інтервалі концентрацій H_2SO_4 від 0,001 до 35 н. Конструкція комірки і електродів з датчиками були такими ж, як у [1]; поверхня електродів без урахування шорсткості була близько 0,7 см². Досліди проводились без перемішування в гальвано- і потенціодинамічному режимах з лінійною розгорткою i і ϕ , які задавалися від потенціостата П-5827; швидкість зміни i і ϕ була відповідно 2 ма/хв і 0,2 в/хв. Початкова температура дослідів 25°C ± 0,1.

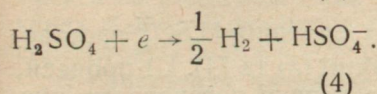
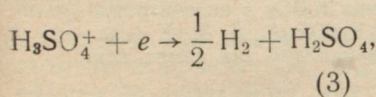
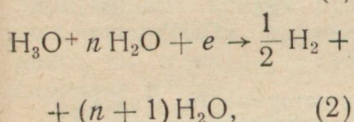
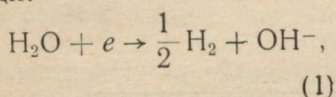
Перед кожним виміром Pt-електроди оброблялись у концентрованій HNO_3 , промивались у лузі, дистильованій воді і досліджуваному розчині. Потім протягом 10 хв електроди оброблялися в досліджуваному розчині трикутними імпульсами з амплітудою від 0,25 до 1,0 в відносно н. к. е., тобто в області між потенціалами виділення водню і кисню. Після установлення практично незмінних електродних потенціалів на комірку подавався поляризуючий струм.

На рис. 1 приведено дані, добуті при електролізі розчинів H_2SO_4 в гальванодинамічному режимі і побудовані в координатах $\Delta T - \lg C_{H_2SO_4}$ (рис. 1, а) і $\Delta \phi - \lg C_{H_2SO_4}$ (рис. 1, б)

графіки. Тут же (рис. 1, в) наведено залежність концентрації різних частинок у розчині сірчаної кислоти від $\lg C_{H_2SO_4}$ [2,3].

Як видно з рисунка, при електролізі розчинів H_2SO_4 в значній області концентрацій (0,1 ÷ 28 н.) на катоді спостерігаються $\Delta T_{\text{км}} < 0$. З цього виходить, що реакція виділення водню на платиновому катоді супроводиться поглинанням тепла. Ендотермічний характер катодної сумарної реакції обумовлений, очевидно, затратою енергії на дегідратацію H_3O^+ .

Розглядаючи результати вимірювань на катоді ΔT і $\Delta \Phi$ (рис. 1 а, б) і враховуючи дані рис. 1 в, можна припустити, що при електролізі розчинів H_2SO_4 на катоді відбуваються в залежності від концентрації H_2SO_4 реакції:



При концентраціях сірчаної кислоти в інтервалі 0,1 н. > $C_{H_2SO_4}$ 28 н., як видно з рис. 1, $\Delta T_{\text{км}} > 0$. Зміна знака $\Delta T_{\text{км}}$

в розведених розчинах обумовлена, очевидно, тим, що при електролізі їх водень виділяється головним чином в результаті реакції (1), яка супроводиться значною перенапругою. Позитивне значення величини $\Delta T_{\text{км}}$ свідчить про те, що при проходженні струму через високополяризований катод тепла

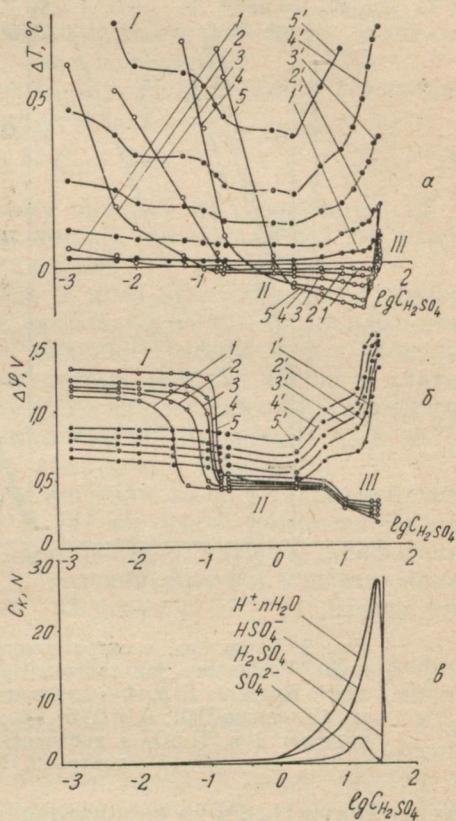


Рис. 1. Залежність ΔT (а), $\Delta \Phi$ (б) і C_k (в) від $\lg C_{H_2SO_4}$. Поляризувальний струм (ма): 1, 1' — 2,5; 2, 2' — 5; 3, 3' — 10; 4, 4' — 20; 5, 5' — 40 (криві 1 ÷ 5 для катодного процесу, 1' ÷ 5' — для анодного процесу).

виділяється більше, ніж затрачується на розрив хімічних зв'язків при електродній реакції.

Не зовсім зрозуміла причина виникнення позитивних температурних ефектів на катоді при електролізі концентрованих розчинів H_2SO_4 . При $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 28$ н, як відомо [2], вміст H_3O^+ -іонів різко зменшується, а концентрація недисоційова-

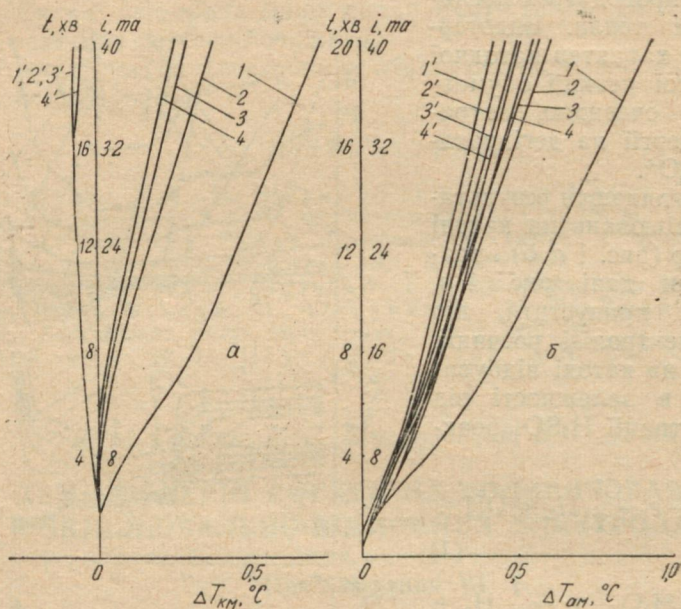


Рис. 2. Характерні електротермограми катодного (а) і анодного (б) процесу при електролізі в гальванодинамічному режимі. Криві 1, 2, 3, 4 — для розчинів K_2SO_4 з концентраціями відповідно 0,01; 0,1; 0,25; 0,5 н. K_2SO_4 ; 1', 2', 3', 4' — для розчинів 2 н. H_2SO_4 з добавкою відповідно тих самих концентрацій K_2SO_4 .

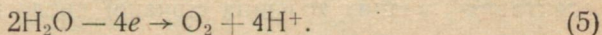
них молекул H_2SO_4 та сольватованих протонів H_3SO_4^+ зростає. Тому на катоді йдуть переважно реакції (3) та (4). Ці процеси, як видно з рис. 1, потребують значно меншої перенапруги, ніж (2). Отже, якщо врахувати, що розрив хімічних зв'язків при катодних реакціях (3) та (4) також потребує затрати енергії, залишається неясним джерело тепла, яке обумовлює позитивні $\Delta T_{\text{кн}}$. Не виключена можливість, що таким джерелом може бути взаємодія між продуктами реакції (3) та молекулами води: цей процес, як відомо, супроводжується значним тепловим ефектом.

Таким чином, аналізуючи одержані результати вимірювань на катоді ΔT і $\Delta \phi$, слід відзначити, що, хоч $\Delta T_{\text{кн}}$ і $\Delta \phi_{\text{к}}$ зміню-

ються несимбатно, все ж на рис. 1 а, б можна виділити 3 характерні області I, II, III, які, на наш погляд, відповідають електродним реакціям (1), (2), (3, 4). Причому, дані електро-термографічного дослідження дають повнішу характеристику енергетики електродних процесів, ніж поляризаційні вимірювання.

Розглядаючи дані вимірювань ΔT і $\Delta \varphi$ на аноді (рис. 1 а, б), можна відзначити, що $\Delta T_{ам}$, як і $\Delta \varphi_a$, з ростом $C_{H_2SO_4}$ спочатку, зменшується, а потім збільшується; найменші значення $\Delta T_{ам}$, в протилежність $\Delta T_{км}$, завжди позитивні.

Зменшення $\Delta T_{ам}$ з ростом $C_{H_2SO_4}$ до 2 н. H_2SO_4 відповідає електродній реакції виділення кисню:



Електродний потенціал в цьому випадку не перевищує 1,5 в відносно н. в. е., адсорбція аніонів ще незначна і на аноді утворюються окисні сполуки платини.

Від концентрації приблизно 5 н. H_2SO_4 і більше спостерігається підвищення $\Delta T_{ам}$. Це викликано не тільки збільшенням $\Delta \varphi_a$, а й різким зростанням адсорбції сульфат- та гідросульфат-іонів. Це не заважає зміцненню зв'язків кисню з платиною, утворенню окисних сполук Pt вищого порядку. Можливо, ці переходи і спричиняють ступінчастий характер зміни $\Delta T_{ам}$ з ростом $C_{H_2SO_4}$ і густини поляризуючого струму.

Значний інтерес становить вивчення впливу індиферентного електроліту на величину ΔT . В [4] на основі вимірювання поляризаційних кривих було показано, що катіони індиферентного електроліту, доданого в розчини сірчаної кислоти, впливають на перенапругу кисню, збільшуючи її; найбільшу дію справляє K^+ -іон.

На рис. 2 наведено дані, здобуті при електротермографічному дослідженні в гальванодинамічному режимі. Як видно з рис. 2 б, при додаванні K_2SO_4 до 2 н. розчину H_2SO_4 $\Delta T_{ам}$ помітно підвищується. В суміші $H_2SO_4 + K_2SO_4$ температурні ефекти на аноді вищі, ніж у розчині H_2SO_4 , і нижчі, ніж у розчинах K_2SO_4 . Причому, в останньому випадку із зростанням концентрації солі $\Delta T_{ам}$ знижується.

З приведених на рис. 2 а електротермограм катодного процесу видно, що $\Delta T_{км}$ в розчинах K_2SO_4 зменшуються з ростом $C_{K_2SO_4}$ в розчинах H_2SO_4 з домішкою K_2SO_4 в дослідженому інтервалі густин струму і співвідношення концентрацій H_2SO_4 та K_2SO_4 K^+ -іон майже не впливає на величину $\Delta T_{км}$. Так и чином, негативні $\Delta T_{км}$ мають місце тільки в розчинах сірчаної кислоти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грицан Д. М., Шатровський Г. Л., Ларін В. І. «Вісник Харківського ун-ту, Хімія», вип. 3, 1972.
2. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, М., 1963.

3. Миндюк А. К., Гутман Э. М. «Укр. хим. ж.», 33, вып. 7, 698, 1967.

4. Эрдей—Груз Т., Шафарик И. «Труды IV совещания по электрохимии». Изд-во АН СССР, М., 1959, 263.

Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін

ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА ПОЛЯРИЗОВАНИХ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Повідомлення VII

Результати електротермографічного дослідження процесу електролізу водних розчинів сірчаної кислоти [1] дали можли-

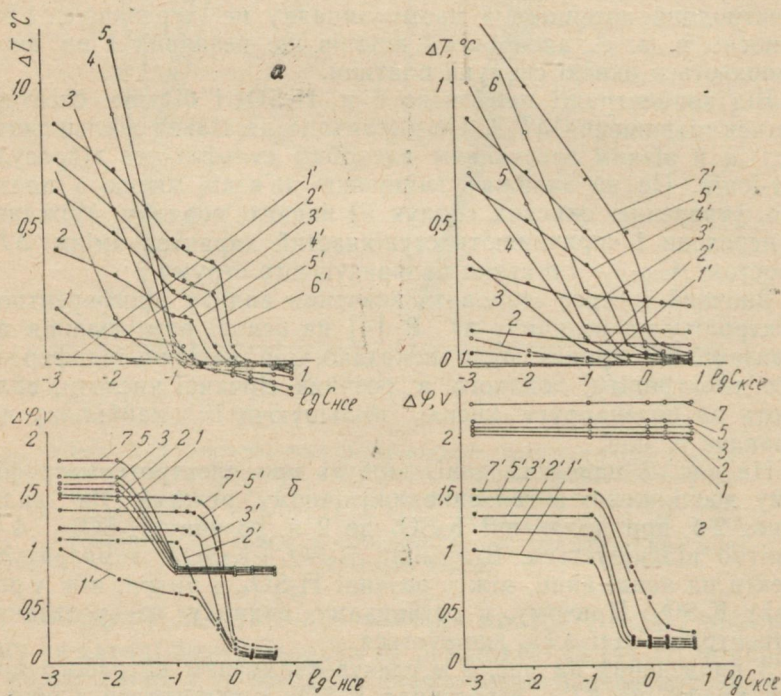


Рис. 1. Залежність ΔT (а, в) і $\Delta \varphi$ (б, г) від логарифму концентрації розчинів HCl (а, б) і KCl (в, г). Поляризуючий струм (ма): 1, 1'—2,5; 2, 2'—5; 3, 3'—10; 4, 4'—15; 5, 5'—20; 6, 6'—30; 7, 7'—40 (криві 1÷7—для катодного процесу; 1'÷7'—для анодного процесу).

вість підтвердити висловлене раніше припущення про те, що негативні температурні ефекти на катоді обумовлені дегідратацією протона. Щодо анодного ΔT , то він за усіх умов елект-

ролізу був завжди більшим за нуль. Але це мало відношення до анодного процесу, в якому аніон брав участь тільки в перенесенні заряду; будь-яка нова фаза за участю цього аніона не утворювалась.

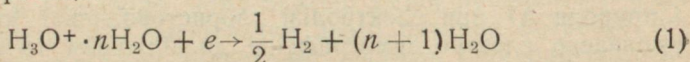
Перші ж спроби вимірювання ΔT на Pt-електродах при електролізі хлористоводневої кислоти, де за певних умов Cl^- іон утворює нову газоподібну фазу, показали, що на обох електродах $\Delta T < 0$, тобто і на катоді і на аноді електродний процес протікає з витратою енергії за рахунок теплоти приелектродних шарів. Ці спроби також показали необхідність більш детального і глибокого дослідження електролізу хлористоводневої кислоти.

Підготовка кожного досліду та вимірювання ΔT були такими ж, як у [1]. Автоматичний запис електротермограм здійснювався на самописному потенціометрі типу ЕПП-09, переробленому за описаним в [2] на багатоточковий самопис з нижньою межею 10 мкв на всю шкалу.

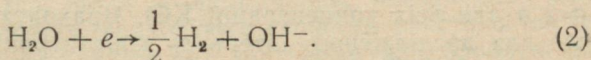
Дані електротермографічного дослідження та вимірювання поляризаційних кривих при електролізі хлористоводневої кислоти в гальванодинамічному режимі наведено на рис. 1.

Зіставлення ΔT і $\Delta \phi$ катодного процесу (рис. 1 а, б) показує, що в розведених розчинах до концентрації приблизно 0,1 н. HCl $\Delta T_{\text{км}} > 0$, а $\Delta \phi_{\text{к}} > 1$ в. З підвищенням концентрації HCl абсолютна величина негативних $\Delta T_{\text{км}}$ збільшується; одночасно $\Delta \phi_{\text{к}} = \text{const} \approx 1,0$ в.

Негативні $\Delta T_{\text{км}}$, як і в [1], пояснюються протіканням реакції дегідратації при розряді $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -іонів. Ця реакція незалежно від концентрації HCl і густини поляризуючого струму протікає на катоді першою. Але в розведених розчинах HCl до концентрації приблизно 0,1 н. HCl через нестачу $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -іонів реакція



протікає занадто мало часу, щоб зробити помітний внесок у прикатодний тепловий баланс. Для цих розчинів майже відразу починається реакція



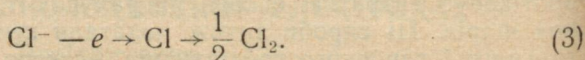
Протікання реакції (2), яка характеризується значними стрибками катодної поляризації $\Delta \phi_{\text{к}}$, приводить до $\Delta T_{\text{км}} > 0$.

Для концентрацій $\text{HCl} > 0,1$ н. досліджуваний інтервал струму забезпечується достатньою кількістю гідратованих протонів і тому граничний струм для (1) не досягається; реакція (2) в концентрованих розчинах HCl не відбувається.

Зазначена послідовність протікання (1) і (2) добре спостерігається на $\phi - t$ -кривих (кривих вмикання), а також на $\phi -$

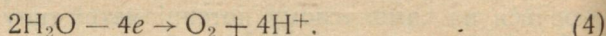
i -кривих, на основі яких побудовано графіки залежності $\Delta\phi$ — $\lg C_{\text{HCl}}$ (рис. 1 б).

Розглядаючи характер зміни $\Delta T_{\text{ам}}$, $\Delta\phi_a$ з підвищенням $\lg C_{\text{HCl}}$ (рис. 1 а, б) можна на обох кривих відзначити дві характерні області, яким відповідають різні електродні процеси. Так, у концентрованих розчинах HCl, де $\Delta\phi_a$ наближається до нуля, йде майже обернено анодний процес окислення Cl-іонів [3].



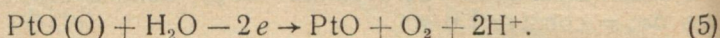
Температурний ефект на аноді при цьому негативний.

З переходом до більш розведених розчинів паралельно з (3) починається також процес (4)

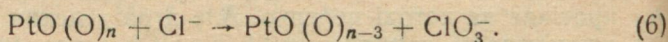


В цьому випадку $\Delta\phi_a$ збільшується, а $\Delta T_{\text{ам}}$ переходить до області позитивних значень. Кисень, який адсорбується на поверхні Pt, поступово витискує Cl-іон і заповнює поверхню електрода, що приводить до ще більшого підвищення $\Delta\phi_a$ і протікання на аноді переважно (4).

Паралельно з (4) в анодному процесі, як показано в [4, 5], можуть брати також участь поверхневі окисні сполуки платини за реакцією (5)



Дальше підвищення $\Delta\phi$ приводить до утворення на поверхні Pt хлористокисневих сполук



Для глибшого вивчення механізму електродних реакцій і природи ΔT при електролізі хлористоводневої кислоти було проведено електротермографічне дослідження та вимірювання поляризаційних кривих при електролізі розчинів KCl тих же концентрацій, що і HCl. Результати вимірювань ΔT , $\Delta\phi$ для розчинів KCl наведено на рис. 1.

Як видно з рис. 1 в, г, на катоді $\Delta T_{\text{км}} > 0$, а $\Delta\phi_k = \text{const} \approx \approx 2$ в для всіх концентрацій KCl. Враховуючи це, а також те, що для дослідженого інтервалу концентрацій розчинів KCl pH близько 6 ÷ 6,5, можна припустити, що навіть у найконцентрованіших розчинах KCl майже відразу починається електродний процес за реакцією (2), а (1) практично не має місця.

Але зробленого припущення явно недостатньо, щоб пояснити, чому в такому випадку для однієї реакції (2), яка протікає на катоді, $\Delta T_{\text{км}}$ змінюються в області концентрацій до 0,1 н. та більше 0,1 н. KCl з різною швидкістю, тобто чому концентрація 0,1 н. KCl являє собою точку перетину на кривих $\Delta T_{\text{км}} - \lg C_{\text{KCl}}$. Дані вимірювань $\Delta\phi_k$ в розчинах KCl не від-

повідують на це питання. Проте, зіставивши криві $\Delta T_{\text{км}} - \lg C$ в розчинах KCl і HCl, можна зробити спробу пояснити також і причину зміни форми вищезазначених кривих.

Насправді те, що для обох розчинів KCl і HCl спостерігається збіг у характері залежності кривих $\Delta T_{\text{км}}$ від логарифму концентрації, причому збігаються також і області концентрацій, де змінюється форма кривих $\Delta T_{\text{км}} - \lg C$, вказує на логічність припущення якісних змін у розчинах, які, на наш погляд, обу-

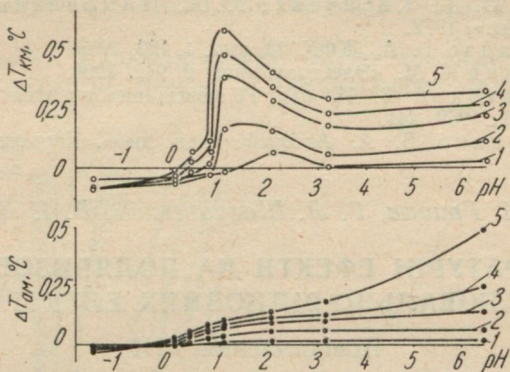


Рис. 2. Залежність $\Delta T_{\text{км}}$, $\Delta T_{\text{ам}}$ від pH розчину для поляризуючого струму (ма):
1—10, 2—20, 3—30, 4—35, 5—40.

мовлені структурними змінами розчинника — води. Цілком зрозуміло, що ці зміни проявляються не тільки у зміні деяких фізико-хімічних властивостей розчину, особливо в його приелектродних шарах, а в першу чергу на зміні енергетики електродної реакції, що й відбивається на вимірюваних ΔT . Правда, не зовсім зрозуміло, чому вказані зміни проходять в області 0,1 н. розчинів, і висвітлення цього питання потребує, мабуть, чималої кількості додаткових дослідів і накопичення нових експериментальних даних. Але вже зараз можна, як приклад, навести результати електротермографічного дослідження розчинів HCl і KCl у метанолі, де залежність $\Delta T_{\text{км}}$ від $\lg C$ має той же характер, що й у воді. Отже, вимірювані $\Delta T_{\text{км}}$ у метанольних розчинах, враховуючи схожість властивостей води і метанолу як розчинників [6], підтверджують зроблені вище припущення.

Зіставляючи анодні ΔT в обох розчинах, можна відзначити, що $\Delta T_{\text{ам}} \geq 0$ навіть у найконцентрованіших розчинах KCl, де можна було чекати для реакції (3) на негативні ΔT . Причину відсутності $\Delta T_{\text{ам}} < 0$ у розчинах KCl, мабуть, слід віднести до нестачі H^+ -іонів, які беруть участь в утворенні подвійного електричного шару поблизу анода, активуючи його поверхню. Сказане можна підтвердити даними рис. 2, де показано залежність

ΔT від рН розчину 1 н. КСІ з домішкою НСІ для зміни рН. Як видно, $\Delta T_{\text{ам}} < 0$ в залежності від i спостерігаються тільки за дуже низьких рН. Попереднє насичення прианодної зони воднем також приводить до $\Delta T < 0$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грицан Д. М., Шатровський Г. Л., Ларін В. І. «Вісник Харківського ун-ту, Хімія», вип. 3, 1972; вип. 4, 1973.
2. Комир Ю. Д., Кириченко Ю. А., Тимонькин В. М. «Измерительная техника», 1972.
3. Тедорадзе Г. А. ЖФХ, 33, вип. 1, 129, 1959.
4. Флиссский М. М. «Электрохимия», 2, 942, 1966.
5. Веселовский В. И. «Тр. IV совещания по электрохимии». Изд-во АН СССР, М., 1959, 241.
6. Подолянко В. А. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1969.

Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін

ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА ПОЛЯРИЗОВАНИХ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Повідомлення VIII

Електротермографічне дослідження температурних ефектів на електродах при електролізі розчинів H_2SO_4 та НСІ показало, що для обох кислот у значній області концентрацій на катоді спостерігається $\Delta T_{\text{км}} < 0$. Абсолютна величина негативних ΔT залежить від концентрації розчину й густини струму. Для названих кислот температурні стрибки $\Delta T_{\text{км}} < 0$ починаються з концентрації близько 0,1 н. і вище. Тим часом анодні температурні ефекти для цих же кислот можуть істотно відрізнятися. Так, якщо при електролізі розчинів НСІ за певних умов спостерігаються негативні значення $\Delta T_{\text{ам}}$, то для розчинів H_2SO_4 мають місце лише $\Delta T_{\text{ам}} > 0$.

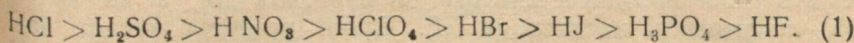
З метою подальшого вивчення механізму виникнення локальних температурних стрибків і впливу на величину їх природи аніона було проведено електротермографічне дослідження ΔT на електродах при електролізі ряду кислот: НСІ, НВr, НІ, НF, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HClO_4 — у гальванодинамічному режимі. Розчини готувались із реагентів марки х. ч. з дальшим очищенням; концентрація розчинів 2 н; техніка експерименту була такою ж, як і раніше.

Дані вимірювань ΔT на електродах наведено на рисунку. Як бачимо, для всіх кислот спостерігаються $\Delta T_{\text{км}} < 0$. Для НF негативні значення $\Delta T_{\text{км}}$ мають місце тільки за дуже малих густин струму.

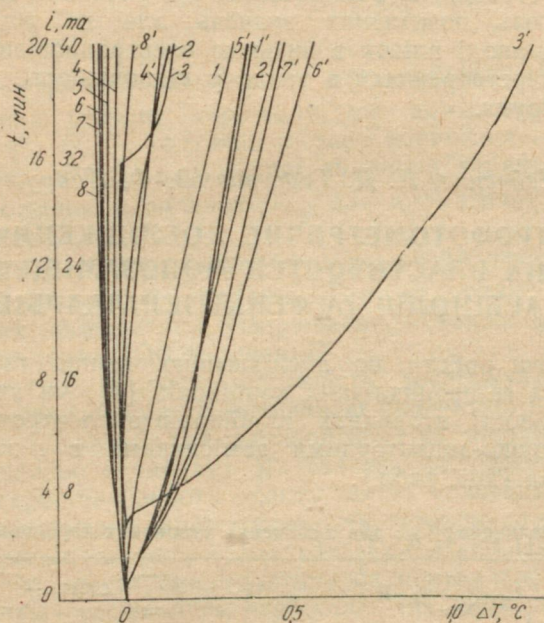
Як уже відмічалось раніше, негативні температурні ефекти на катоді зумовлені, очевидно, протіканням реакції дегідратації при розряді іонів водню. Величина $\Delta T_{\text{км}}$ залежить від

активності H^+ -іонів, яка в свою чергу визначається концентрацією й природою кислоти. Крім того, слід ураховувати ще й теплоти адсорбції, які також впливають на енергетику електродного процесу.

На основі добутих даних досліджені кислоти розташовуються в ряд за зменшенням абсолютної величини негативних значень $\Delta T_{\text{км}}$:



Така послідовність в розташуванні кислот зберігається лише в певній області густин струму. З підвищенням поляризуючого



Електротермограми катодного (1—8) і анодного (1'—8') процесів при електролізі в гальванодинамічному режимі кислот:
1—1' — HF; 2—2' — H_3PO_4 ; 3—3' — HI; 4—4' — HBr; 5—5' — $HClO_4$; 6—6' — HNO_3 ; 7—7' — H_2SO_4 ; 8—8' — HCl.

струму ця послідовність може змінюватися. Підвищення i призводить до зменшення абсолютної величини негативних $\Delta T_{\text{км}}$ і переходу їх до області позитивних значень. Перехід від негативних $\Delta T_{\text{км}}$ до позитивних (зміна знака $\Delta T_{\text{км}}$) для досліджених кислот відбувається за різних густин струму, причому « i інверсії» зростає в послідовності (1) від HF до HCl.

Температурні ефекти на аноді, як видно з рисунка, змінюються у ширшому діапазоні значень, ніж $\Delta T_{\text{км}}$, і можуть бути як негативними, так і більшими за нуль. За характером зміни $\Delta T_{\text{ам}}$ можна досліджені кислоти розподілити на 2 групи: перша група — це кислоти, при електролізі яких спостерігається негативний $\Delta T_{\text{ам}}$, друга — в яких $\Delta T_{\text{ам}} > 0$. Аналіз добутих результатів вимірювання ΔT показує, що до першої групи належать галогеноводневі кислоти, за винятком HF, а до другої — кисневмісні кислоти та HF. Такий розподіл кислот за групами дозволяє зробити припущення, що поява негативних анодних температурних стрибків може бути в тому випадку, коли в процесі анодного окислення аніона утворюється на аноді нова фаза. Правда, із збільшенням i в розчинах HBr і HI $\Delta T_{\text{ам}}$ набирають позитивних значень, але це обумовлено утворенням на аноді плівок з низькою електропровідністю, на яких енергія перетворюється в тепло у відповідності із законом Ленца-Джоуля.

Н. Ф. Педченко, Н. Д. Трусевич, В. Ф. Лаврушин

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОЗАМІЩЕНИХ ДИФЕНІЛКАРБІНОЛІВ ТА ФЕНІЛТІЕНІЛКАРБІНОЛІВ

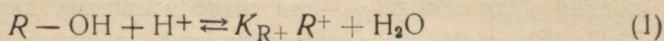
Продовжуючи роботи по дослідженню явища галохромії ароматичних та гетероциклічних карбінолів [1], ми визначали основні властивості вторинних карбінолів з електроно-донорними та електроно-акцепторними замісниками в п-положенні фенільного ядра (див. табл.).

Величини pK_{R^+} для заміщених вторинних карбінолів

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$						$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$					
№	R	λ_{max}	$\lg \epsilon$	$-pK_{R^+}$	% H ₂ SO ₄	№	λ_{max}	$\lg \epsilon$	$-pK_{R^+}$	% H ₂ SO ₄	
1.	—OCH ₃	505	4,80	4,30	39,40	9.	466	4,76	8,4	58,4	
2.	—CH ₃	490	4,68	7,50	54,80	10.	456	4,85	12,4	72,2	
3.	—C ₆ H ₅	545	4,61	7,90	56,20	11.	525	4,74	13,0	73,4	
4.	—H	455	4,43	9,90	61,20	12.	442	4,64	13,7	74,5	
5.	—Cl	472	4,55	0,20	65,60	13.	468	4,74	14,0	77,1	
6.	—Br	480	4,55	10,60	66,80	14.	470	4,81	14,3	77,6	
7.	—NO ₂	515		15,20	78,40	15.	425	4,43	19,0	94,5	
8.	*	486	4,52	4,41	40,60						

* дитієнілкарбінол.

Кислотно-основна взаємодія карбінолів



характеризується константою рівноваги

$$K_{R^+} = \frac{a_{R^+} a_{H^+}}{a_{R-OH} a_{H_2O}}, \quad (2)$$

яка є оцінкою їх основних властивостей.

При вимірюванні спектрофотометричним методом можна користуватися загальновідомим рівнянням [2]

$$H_{R^+} = pK_{R^+} - \lg \frac{D}{D_\infty - D}, \quad (3)$$

де H_{R^+} — функція кислотності для карбінолів [3], D — оптична густина розчину карбінолу, що вимірюється експериментально, а D_∞ — «оптична густина насичення», розрахована із залежності $D=f(H_{R^+})$, Криві вбирання характеризуються досить постійною величиною $\lambda_{\max}$ для ароматичних та гетероциклічних карбінолів.

Одержані нами величини pK_{R^+} , розраховані з надійністю $\alpha=0,95$, приведено в таблиці. Там же подано величини $\lambda_{\max}$, при яких проводилися вимірювання, а також $\lg \epsilon$, розраховані з експериментальних величин D_∞ .

Крім того, відносну основність досліджуваних карбінолів ми намагалися оцінити величиною процентного вмісту сірчаної кислоти, потрібної для напівіонізації карбінолу [4]. Ці дані теж наведено в таблиці. Як бачимо, досліджувані нами вторинні карбіноли мають досить великі константи іонізації. Основні властивості ароматичних та гетероциклічних карбінолів посилюються в ряду: $Br < Cl < H < C_6H_5 < CH_3 < OCH_3$, тобто підвищення електронної густини на центральному атомі вуглецю збільшує основність карбінолів та сприяє стабільності катіонів.

Слід зазначити, що одержані нами дані для дитієнілкарбінолу ($pK_{R^+} = -4,41$) підтверджують електронно-донорний вплив тієнільних циклів, який ми спостерігали раніше при вивченні спектрів ПМР тієфенових аналогів бензгідролу [5].

Далі проведено кореляційний аналіз одержаних величин pK_{R^+} з σ^+ — константами Брауна і Окамото [6] (табл., № 1—8, $\rho = -6,54$, $r = 0,95$; № 9—15, $\rho = -7,12$, $r = 0,96$). Великі абсолютні значення реакційних констант свідчать про високу чутливість центрального атома вуглецю до впливу замісників у бензольних ядрах, тобто про значну спряженість карбонієвого центру із системою ароматичних та гетероциклічних колець.

За наведеним кореляційним рівнянням $\rho K_{R+} = f(\sigma^+)$ розраховано величини ρK_{R+} для нітрозаміщених карбінолів (табл. № 7, 15), у зв'язку з неможливістю одержати їх спектрофотометричним методом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. «Изв. вузов, Хим. и хим. технология», 15, 1532 (1972).
2. Шкляев В. С., Чекрышкин Ю. С., Чупина Ю. М. ЖФХ, 43, 1867, 1969.
3. Johnson C. D., Katritzky A. R. and Shapiro S. A. J. Amer. Chem. Soc., 91, 6654 (1966).
4. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. «Мир», 1970.
5. Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. «Материалы Всесоюзной конф. по иссл. строения орг. соед. физ. методами». Казань, 1971, 21.
6. Совр. проблемы физической органической химии. «Мир». 1967, 498.

В. Ф. Лаврушин, З. М. Тарахно

ПРО ГАЛОХРОМІЮ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ ДИФЕНІЛМЕТАНУ

Досліджено поведінку в сірчаній кислоті ряду похідних дифенілметану: 4—ОН; 4,4'—(ОН)₂; 4—ОСН₃; 4,4'—(ОСН₃)₂; 4—Cl; 4,4'—Cl₂; 4—Br; 4,4'—Br₂; 4—Br—4'—ОН. Всі ці речовини безбарвні, але в концентрованій сірчаній кислоті утворюють забарвлені розчини, які знебарвлюються при додаванні води або спирту. Причому, окси- та метокси-похідні значно легше дають галохромне забарвлення, ніж хлор- та бромпохідні. Ми дослідили спектри поглинання розчинів у сірчаній кислоті цих сполук (див. таблицю).

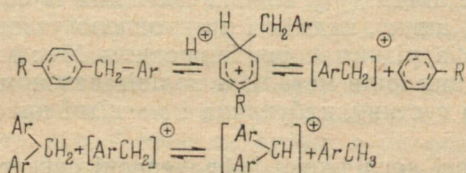
Виявилось, що всі вони мають добре виражену довгохвильову смугу поглинання з максимумом у області 450—500 нм невеликої інтенсивності. Порівняння спектрів поглинання сірчано-кислих розчинів сполук 3—8 (див. табл.) і відповідних похідних бензгідролу показало, що вони близькі між собою. Але низьке значення величин $\lg \epsilon_i$ довгохвильової смуги в спектрах діарилметанів у порівнянні з $\lg \epsilon$ діарилкарбонієвих іонів свідчить про невеликий ступінь утворення цих іонів при взаємодії із сірчаною кислотою діарилметанів.

Проведене раніше [6—11] дослідження спектрів поглинання і виділення продуктів реакції показує, що явище галохромії в разі ароматичних похідних метану, які мають третинний та четвертинний метановий атом вуглицю, пов'язане з утворенням карбонієвих іонів за рахунок розщеплення С—С-зв'язку. Ми припускаємо аналогічний хід процесів і у випадку діарилметанів. Це підтверджується тим, що при кип'ятінні 4,4'-діоксидифе-

№	Діарилметан	Довгохвильова смуга в спектрі діарилметанів у сірчаній кислоті		Довгохвильова смуга в спектрі похідних бензгідролу в сірчаній кислоті	
		$\lambda_{\text{макс. нм}}$	$\lg \varepsilon_i^1$	$\lambda_{\text{макс. нм}}$	$\lg \varepsilon^1$
1	4—НО—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₅	460	2,80	—	—
2	4—НО—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₄ —ОН—4	493	2,05	—	—
3	4—CH ₃ O—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₅	465	1,60	464 [4]	4,79 [4]
4	4—CH ₃ O—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₄ —OCH ₃ —4	507	2,65	507 [3]	5,04 [3]
5	4—Cl—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₅	466	2,40	466	4,74
6	4—Cl—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₄ —Cl—4	485	3,25	485 [3]	5,14 [3]
7	4—Br—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₅	470	2,45	470 ²	4,81 ²
8	4—Br—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₄ —Br—4	503	3,30	504 [5]	5,04 [5]
9	4—Br—С ₆ H ₄ —CH ₂ —С ₆ H ₄ —ОН—4	498	2,60	—	—

нілметану з 90%-ною трихлороцтовою кислотою, а також із фосфорною в розчині оцтової кислоти нами виділено фенол з виходом 18%. Але в разі 4-оксидифенілметану фенол ми не виявили. Ташіро та ін. [1] при розщепленні 4-оксидифенілметану та 4-метоксидифенілметану в присутності хлористого алюмінію виділили фенол та анізол з виходом відповідно 25,7% і 39,2%, а також бензол з виходом відповідно 17,5% та 26,6%. 4-хлорид-фенілметан за їх даними розщеплюється з утворенням хлорбензолу (з виходом 40,7%) та бензолу (з виходом 16,5%). Одним із продуктів такого розщеплення повинен бути сам бензильний катіон або його похідні. Але ці іони нестійкі [2] і легко зазнають різних перетворень, вступаючи в реакції поліконденсації, гідридного переміщення та ін. Тому їх ідентифікація спектральним шляхом утруднена.

Появу в спектрах поглинання розчинів діарилметанів у сірчаній кислоті смуг, характерних для діарилкарбонійових іонів, ми пояснюємо у такий спосіб:



¹ Тут і в тексті ε_i — уявний коефіцієнт молярного поглинання, розрахований з допущення про повне перетворення діарилметану в карбоній-іон; ε — коефіцієнт молярного поглинання діарилкарбонійового іону за умов повної іонізації відповідних діарилкарбінолів.

² Виміряно і передано нам Н. Ф. Педченко, за що ми висловлюємо їй подяку.

Спочатку відбувається розщеплення діарилметану з утворенням бензильного катіону внаслідок руйнування проміжного комплексу за рівнянням (1), що виник через протонізацію діарилметану, як це показано нами при дослідженні кінетики реакції у випадку похідних тетрафенілметану [12].

Очевидно, через малу основність досліджуваних речовин за умов наших дослідів завжди є непротонізований діарилметан, що може виступати як донор гідрид-іонів. Тому надалі нестійкий бензильний катіон, що утворився в ступені (1), відщеплює від непротонізованого діарилметану гідрид-іон, утворюючи більш стійкий діарилкарбоній-іон у ступені (2).

ЛІТЕРАТУРА

1. Tsuge O., Tashiro M., Bull. chem. Soc. Japan, 38, 184 (1965).
2. Hanazaki J., Nagakura S. Tetrahedron, 21, 2441, (1965).
3. Deno N. C., Jaruzelsky, Schriesheim A. J. Am. Chem. Soc., 77, 3044 (1955).
4. Шкляев В. С., Чекрышкин Ю. С., Чупина Ю. М. ЖФХ, 43, 1867, (1969).
5. Deno N. C., William L., Evans. J. Am. Chem. Soc., 79, 5804 (1957).
6. Лаврушин В. Ф. ДАН СССР, нов. серия, 86, 309, (1952).
7. Лаврушин В. Ф. «Изв. АН СССР, серия физ.», 17, 729, (1953).
8. Лаврушин В. Ф. ДАН СССР, нов. серия, 95, 809 (1954).
9. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. М. ЖОХ, 33, 1137, (1963).
10. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. М. ЖОХ, 35, 90, (1965).
11. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. М. ЖОХ, 1, 1642, (1965).
12. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. М. ДАН СССР, 200, 122, (1971).

І. К. Іщенко, Л. А. Ломако, В. М. Толмачов

ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ КОМПЛЕКСІВ ПОЛІВІНІЛАМІНУ З ДЕЯКИМИ СОЛЯМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Здатність полівініламіну (ПВА) і його похідних до реакцій комплексування відома [1—6]. У роботах [7, 8] досліджено взаємодію полівініламіну у водних розчинах із солями міді, нікелю, кобальту, цинку, кадмію і встановлено утворення координаційних вузлів з різним співвідношенням $Me:N$. Вивчено також взаємодію цих іонів металів з полівініламіном сітчастої будови: визначено густину, набухання і магнітні властивості одержаних сполук.

У даній роботі досліджено інфрачервоні спектри ПВА лінійної будови (ПВА-I) і сітчастої будови (ПВА-II), а також продуктів їх взаємодії з указаними вище іонами перехідних металів задля уточнення їх будови у конденсованому стані.

Спектри одержано на приладі ИКС-14А в області 3800 — 690 cm^{-1} для 12 сполук при пресуванні з KBr за відомою методикою [9]. Результати вимірювань показано на рис. 1 і 2 для

ПВА-I і ПВА-II відповідно. В таблиці наведено значення максимумів смуг поглинання всіх вивчених сполук.

У літературі немає даних по вивченню інфрачервоних спектрів продуктів взаємодії полівініламіну лінійної і сітчастої будови з іонами Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} і Cd^{++} .

Полівініламін є первинний амін, тому в ІЧ-спектрі слід чекати появи двох смуг поглинання в області валентних коливань

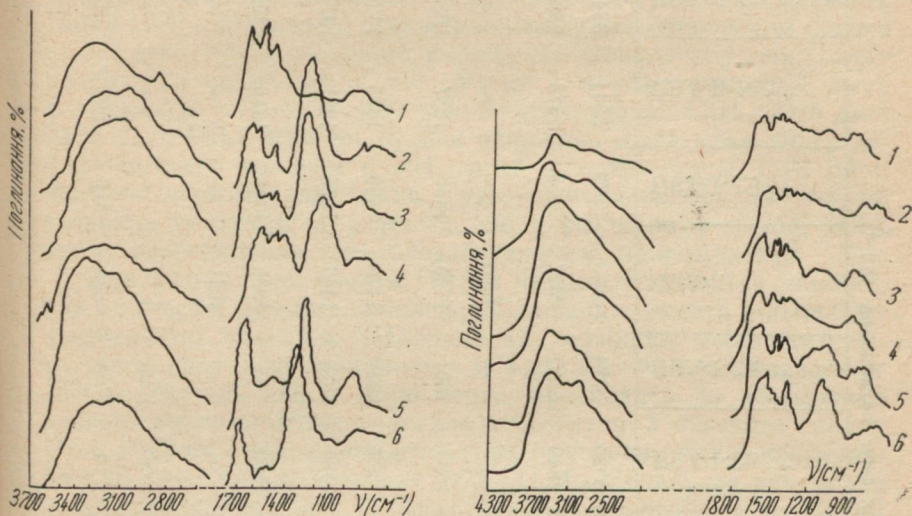


Рис. 1. ІЧ спектри поглинання: 1 — полівініламіну (ПВА I), 2 — ПВА I · Zn^{++} ; 3 — ПВА I · Ni^{++} ; 4 — ПВА I · Cd^{++} ; 5 — ПВА I · Co^{++} ; 6 — ПВА I · Cu^{++} .

Рис. 2. ІЧ спектри поглинання: 1 — полівініламіну (ПВА II), 2 — ПВА II · Cd^{++} ; 3 — ПВА II · Ni^{++} ; 4 — ПВА II · Co^{++} ; 5 — ПВА II · Cu^{++} ; 6 — ПВА II · Zn^{++} .

N—H ($3500\text{—}3300\text{ см}^{-1}$), зумовлених симетричними і антисиметричними коливаннями атомів водню [10]. Перша з цих смуг виникає внаслідок антисиметричних валентних коливань і знаходиться вона при 3500 см^{-1} . Друга смуга викликана симетричними коливаннями і знаходиться при 3400 см^{-1} . Утворення внутрімолекулярних водневих зв'язків приводить до зменшення частот цих смуг. Відносно частоти деформаційних коливань NH_2 -групи вважають, що у простих амінів вона розташована при $1650\text{—}1590\text{ см}^{-1}$. У літературі є дані про деформаційні коливання NH_2 -групи в різних сполуках, але число досліджених сполук ще невелике [10].

Вивчення інфрачервоних спектрів полімерних комплексів на основі ПВА, розчинного у воді, а також сітчастого ПВА, насиченого іонами різних металів, показало, що ці сполуки подібні своєю будовою. Так, в ІЧ-спектрі сітчастого ПВА спостеріга-

Максимуми основних смуг поглинання (см^{-1})

Віднесення	ПВА-I	ПВА-I·Cu ⁺⁺	ПВА-I·Ni ⁺⁺	ПВА-I·Co ⁺⁺	ПВА-I·Zn ⁺⁺	ПВА-I·Cd ⁺⁺	ПВА-II	ПВА-II·Cd ⁺⁺	ПВА-II·Ni ⁺⁺	ПВА-II·Co ⁺⁺	ПВА-II·Cu ⁺⁺	ПВА-II·Zn ⁺⁺
ν (NH ₂)	3322	3360	3230	3364	3330	3374	3353	3379	3344	3344	3387	3361
ν (CH ₂)	2852	2822	2902	2903	2840	2822	2827	2869	2876	2853	2899	2878
з'єднані β (NH ₂)	—	—	—	—	—	—	1660	—	—	—	—	—
внутрішні β (NH ₂)	1595	1599	1601	1603	1603	1601	1630	1640	1637	1633	1644	1641
β (CH ₂)	1435	1437	1466	—	1503	1439	1476	1439	1435	1439	1444	—
	1387	1374	1433	1437	1435	1378	1446	1375	1381	1371	1400	1392
ν (CN)	—	—	1366	1370	1390	—	1356	1319	1316	1322	1377	1347
	—	—	—	—	—	—	1031	—	—	—	1052	1051
ν (SO ₄)	—	1104	1108	1104	1098	1093	—	—	—	—	—	—
зовнішні β (NH ₂)	828	856	734	726	716	768	836	816	822	822	777	743

лися смуги поглинання, характерні для валентних коливань NH_2 -групи з максимумами 3353 см^{-1} і 2827 см^{-1} . Для лінійного ПВА смуги поглинання, зумовлені валентними коливаннями NH_2 -групи, знаходяться в інтервалі $3322\text{—}3272 \text{ см}^{-1}$; в області $2980\text{—}2858 \text{ см}^{-1}$ лежать смуги поглинання валентних коливань CH_2 -груп.

У ПВА сітчастої будови знайдено дві смуги поглинання, викликані деформаційними коливаннями аміногрупи з максимумами 1600 і 1630 см^{-1} : перша відповідає з'єднаній водневими зв'язками аміногрупі, друга — вільній аміногрупі. Виявлено також смугу валентного коливання C—N зв'язку з максимумом 1031 см^{-1} . В літературі для цієї групи наводиться інтервал $1220\text{—}1020 \text{ см}^{-1}$ [10]. Для ПВА лінійної будови одержано лише одну смугу деформаційного коливання NH_2 -групи з максимумом 1595 см^{-1} . Мабуть, в цьому разі, якщо і утворюються водневі зв'язки, то кількість їх невелика через те, що у розчинному в воді ПВА цьому перешкоджає закрублений характер макромолекул.

При розгляданні сполук ПВА з іонами металів (як лінійної, так і сітчастої будови) виявлено збільшення частоти вільних деформаційних коливань NH_2 -групи. Це, можливо, можна пояснити утворенням координаційного зв'язку Me—N , який послаблює зв'язок Me—H , що, в свою чергу, призводить до збільшення частоти деформаційних коливань аміногрупи. У спектрах сполук ПВА лінійної будови знайдено дуже інтенсивну смугу поглинання з максимумом в інтервалі $1093\text{—}1110 \text{ см}^{-1}$, яку ми приписали валентним коливанням сульфат-іона, що перебуває у зовнішній сфері комплексу. Ці результати відповідають літературним даним [11]. Велика інтенсивність цієї смуги поглинання зв'язана з накладанням на неї смуги поглинання деформаційних коливань CH_2 -груп, інтенсивність якої збільшується в результаті введення в макромолекулу іона металу, що порушує її симетричність. Це також може свідчити про утворення координаційного зв'язку Me—N . Нами ідентифіковано смуги валентних коливань групи O—H кристалізаційної води з максимумом 3570 см^{-1} , що відповідає літературним даним [11].

Таким чином, вивчені інфрачервоні спектри, поряд із раніш проведеними дослідженнями, свідчать про участь функціональних груп ПВА в утворенні координаційних зв'язків з іонами металів. Полівініламін поводить себе як типовий амін і утворює координаційні зв'язки через атоми азоту.

ЛІТЕРАТУРА

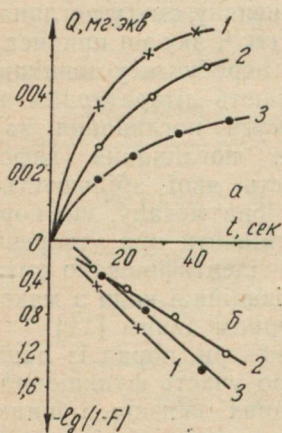
1. Бондаренко В. М., Николаев А. Ф. «Высокомолек. соед.», 7, 2105, 1965.
2. Teyssie M. T., Teyssie P. J. Polymer Sci., 50, 253, 1961.
3. Teyssie P. Makromolek. Chem., 66, 133, 1963.
4. Teyssie P., Decoene C., Teyssie M. Makromolek. Chem., 84, 51, 1965.
5. Teyssie P. Chimia, 20, 45, 1966.

6. Storek W., Maneske G. Makromolek. Chem., 121, 129, 1969.
7. Толмачев В. Н., Ломако Л. А., Динь-Суан-Динь. «Высокомолек. соед.», 9Б, 211, 1967.
8. Толмачев В. Н., Ломако Л. А. «Высокомолек. соед.», 13 Б, 49, 1971.
9. Болдин А. А., Васильев Р. Ф. «Заводская лаборатория», 7, 819, 1961.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИИЛ, М., 1963.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. «Мир», 1966.

Н. В. Дробницька, В. М. Толмачов

ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ОБМІНУ ІОНІВ КАДМІЮ ТА МІДІ НА ПРИВИТОМУ СОПОЛІМЕРІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА ПОЛІАКРИЛГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ

Раніше нами вивчалися кислотно-основні властивості приви- того сополімеру целюлози та поліакрилгідроксамової кислоти— комплексу ЦАГ [1]. У даній роботі досліджено швидкість об- міну іонів кадмію та міді на цьому полімері. Використано два методи — метод потоку та метод обме- женого об'єму розчину.



Залежність Q_t від часу $t-a$; залежність $-\lg(1-F)=f(t)-б$; системи:
 1 — R — H⁺ + Cd²⁺;
 2 — R — Na⁺ + Cu²⁺;
 3 — R — Na⁺ + Cd²⁺;

Для вивчення кінетики іонного об- міну при застосуванні статичного ме- тоду в ряд колб вміщували наважки комплексу і при перемішуванні до- давали по 10 мл розчину хлориду від- повідного металу (концентрації 0,1 та 0,01 н, рН-6,0, буфер ацетатний). Через означені проміжки часу розчини відо- кремлювали від волокна на воронці Бюхнера та аналізували на прису- тність непоглинутих іонів металів ком- плексонометричним методом.

За другим методом (метод потоку або «тонкого шару» в варіанті Пан- ченкова і Горшкова [2]) наважка во- локна 0,1 г, подрібненого до розмірів 5—10 мм, вкладалась у комірку рівним шаром товщиною 2,5 мм. Діаметр ко- мірки (з пористим дном) 27 мм. Ко- мірка щільно закривалася корком зі скляним фільтром і відвідною трубкою з краном для відбирання проб розчину хлориду досліджуваного металу, що протікав знизу. Швидкості потоку розчину були 50 та ~10 мл/хв. Волокно використовова-

Таблиця значень кінетичних параметрів обміну іонів

Водневий розчин, $c = 0,01$ н.					Водневий розчин, $c = 0,1$ н.					рН = 6,0, $c = 0,1$ н				
V , мл/хв	t , сек	$Q_t \cdot 10^3$, мг·екв	$R \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	V , мл/хв	t , сек	$Q_t \cdot 10^3$, мг·екв	$R \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	V , мл/хв	t , сек	$Q_t \cdot 10^3$, мг·екв	$R \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$
Система $R-NH^+ + Cd^{2+}$														
25	1,25	1,7	1,41	9,4	21	9,4	4,4	28,7	145	2,5	0,4	2,9	0,4	2,9
61	1,80	1,2	8,3	13,1	49	13,1	3,7	17,1	275	3,6	0,4	2,2	0,4	2,2
97	2,25	1,0	6,5	14,8	67	14,8	4,4	14,2	453	4,8	0,4	1,8	0,4	1,8
130	2,60	1,0	5,6						585	5,5	0,5	1,6	0,5	1,6
165	2,95	1,1	5,0						705	5,7	0,5	1,4	0,5	1,4
197	3,30	1,3	4,7											
9,6					26									
10					11,5									
Система $R-Na^+ + Cd^{2+}$														
105	12,6	1,3	6,9	30	14,7	2,9	19,4	140	4,4	0,5	3,8	3,7	1,58	2,3
145	14,1	1,2	5,7	58	21,5	3,3	14,7	280	6,3	0,5	2,7	65	2,13	2,2
175	15,1	1,2	5,0	87	24,1	3,3	11,0	4,0	7,3	0,5	2,1	97	2,47	2,3
207	15,8	1,2	4,5						8,0	0,5	1,6	123	2,66	2,5
238	16,4	1,3	4,0						615	0,6	1,3			
269	16,7	1,3	3,6						757					
11,2					10,3									
Система $R-Na^+ + Cu^{2+}$														
66	7,7	0,8	6,0	76	30,1	3,0	13,0	56	3,9	0,7	5,7	69	2,62	1,1
126	12,8	0,8	5,2	144	33,8	2,9	7,6	112	6,2	0,6	4,5	123	3,54	1,1
183	15,0	0,8	4,2					166	7,9	0,6	3,9	179	4,00	1,0
239	16,5	0,8	3,5					225	9,3	0,6	3,4	238	4,29	0,9
292	17,5	0,8	3,1					277	10,4	0,7	3,0	295	4,48	0,9
342	18,4	0,8	2,7					330	11,5	0,8	2,8	353	4,62	0,9
392	19,1	1,0	2,5					387	12,3	1,0	2,6	412	4,73	1,0

ли в натрієвій та водневій формах, розчин пропускали до встановлення рівноваги ($\sim 100\text{--}150$ мл).

На підставі дослідних даних розраховано: кількість іонів, поглинутих до часу $t(Q_t)$, величини $F = Q_t/Q_\infty$, а також константи дифузії B і R , що фігурують у формулах, наведених у [3]. Залежність Q_t від часу подано на рисунку. Там же приведено залежності $-\lg(1-F) = f(t)$. Вони приблизно описуються прямими лініями. Це говорить про те, що лімітуючою стадією швидкості обміну іонів на волокнистому комплекситі є плівкова дифузія. Підтвердженням цьому є той факт, що розраховані константи R (див. табл.) достатньо постійні, тоді як параметри B мають тенденцію до зменшення. Величини R зростають при збільшенні швидкості потоку розчину, що може бути пов'язане зі зменшенням товщини рідинної плівки при збільшенні швидкості потоку. Це приводить до прискорення процесу дифузії іонів, що обмінюються, і, отже, до збільшення R .

З таблиці видно, що одержані значення R для іонів кадмію та міді приблизно однакові, що імовірно і має бути, якщо переважає плівкова дифузія, а процеси комплексоутворення та дифузії в товщі волокна відіграють другорядну роль. Слід відзначити, що для зернистих іонітів переважне значення, як правило, має внутрішня, гелева, дифузія.

Досліди показали, що час встановлення рівноваги при обміні іонів у системі $R - H^+ + Cd^{2+}$ (в 0,1 н. водному розчині) менший, ніж за тих же умов при обміні в системі $R - Na^+ + Cd^{2+}$, що може бути зв'язане зі значно більшою рухливістю іонів водню (коефіцієнти дифузії іонів водню і натрію відповідно дорівнюють $1 \cdot 10^{-4}$ та $1,3 \cdot 10^{-5}$). Така картина спостерігається і при використанні буферних розчинів ($pH=6,0$) за однакових швидкостей. При обміні іонів у системі $R - H^+ + Cd^{2+}$ час встановлення рівноваги для 0,1 н. розчинів менший, ніж за концентрації 0,01 н. Така сама закономірність спостерігається для забуферованих систем. Ці дані підтверджують плівково-дифузійний механізм кінетики обміну вказаних іонів на комплекситі ЦАГ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Владимірова Т. В., Гальбрайх Л. С., Роговин З. А., Габрієлян Г. А. «Изв. вузов, Химия и хим. технология», 5, 11, 1968, 594.
2. Панченков Г. М., Горшков В. И., Словецкий В. И. «Кинетика и катализ», 4, 1, 1963, 82.
3. Бойд, Адамсон, Майерс. Сб. «Хроматографический метод разделения ионов». ИИЛ, 1949, 333.

**ДИНАМІКА ОБМІНУ ІОНІВ У СИСТЕМАХ $R-H^{+} + Cd^{2+}$
ТА $R-Na^{+} + Cd^{2+}$ НА КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ
ПОХІДНИХ ЦЕЛЮЛОЗИ, ЩО МАЮТЬ
ГІДРОКСАМОВОКИСЛІ ГРУПИ**

Ця робота присвячена дослідженню обміну іонів на комплексуючому іоніті (комплекситі ЦАГ), що являє собою привитий сополімер целюлози та поліакрилгідроксамової кислоти [1].

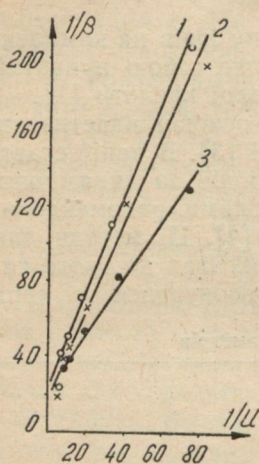
Раніше нами досліджено його кислотно-основні властивості [2] та кінетика обміну іонів на цій речовині [3]. В даній статті викладено результати дослідження обміну іонів за динамічних умов. Результати досліду оброблено за методами, рекомендованими О. М. Тодесом та В. В. Рачинським [4]. Ці методи для аналізу обміну іонів на волокнистих комплекситах до цього часу не використовувалися. Комплексит застосовувався у двох

Таблиця основних динамічних параметрів

№	$\dot{V}$, мл/хв	u , мл/сек	δV , мл	δx , см	u/β , см	β , сек ⁻¹	β'	α	D^*
Система $R-H^{+} + Cd^{2+}$ (0,1 н. CH_3COONa), $K=0,60$; $B=0,0466$; $h=0,0703$									
1	0,47	0,012	38	3,86	2,36	0,0051			0,027
2	0,96	0,025	48	4,88	2,98	0,0083			0,067
3	1,93	0,050	51	5,18	3,16	0,0157	0,050	2,27	0,113
4	3,44	0,089	61	6,20	3,78	0,0235			0,202
5	4,36	0,112	68	6,91	4,22	0,0267			0,254
6	10,03	0,258	77	7,82	4,77	0,0541			0,586
Система $R-Na^{+} + Cd^{2+}$ (0,1 н. CH_3COONa), $K=0,65$; $B=0,0635$; $h=0,0986$									
1	0,46	0,013	28	4,44	2,76	0,0049			0,035
2	1,03	0,030	33	5,23	3,25	0,0093			0,080
3	2,05	0,060	43	6,82	4,23	0,0143	0,067	2,67	0,160
4	3,50	0,103	51	8,09	5,02	0,0205			0,275
5	5,02	0,148	59	9,36	5,81	0,0255			0,400
6	9,98	0,294	66	10,47	6,50	0,0453			0,674
Система $R-Na^{+} + Cd^{2+}$ (1,0 н. CH_3COONa), $K=0,65$; $B=0,0536$; $h=0,0833$									
1	0,50	0,013	22	2,74	1,69	0,0077			0,019
2	1,00	0,027	28	3,49	2,15	0,0126			0,039
3	2,05	0,055	37	4,61	2,83	0,0195	0,045	1,45	0,080
4	3,46	0,093	43	5,35	3,29	0,0282			0,135
5	4,96	0,134	56	6,97	4,29	0,0312			0,194
6	10,00	0,270	60	7,47	4,60	0,0587			0,391

формах — натрієвій та водневій. Перед роботою волокно роздрібнювалося до розмірів 0,5—1,0 см та гомогенізувалося.

Насамперед за даними спеціальних дослідів визначено константи іонного обміну за формулою Б. П. Никольського, модифікованою А. Т. Давидовим та Р. Ф. Скобліюком [5]. Вони виявилися рівними 0,60 та 0,65 для обміну іонів у системах $R-H^++Cd^{2+}$



Залежність $\frac{1}{\beta} = f\left(\frac{1}{u}\right)$ для

систем:

- 1 — $R-Na^++Cd^{2+}$
(0,1 н. CH_3COONa);
- 2 — $R-H^++Cd^{2+}$
(0,1 н. CH_3COONa);
- 3 — $R-Na^++Cd^{2+}$
(31,0 н. CH_3COONa).

та $R-Na^++Cd^{2+}$ відповідно. Потім знайдено значення іонного співвідношення (h) для водневої та натрієвої форм комплексу з концентрацією ацетату натрію 0,1 і 1,0 н. (табл.). Оскільки нами розглядався випадок обміну різновалентних іонів, то були розраховані параметри B , які визначають форму ізотерми сорбції [6]. Як показав розрахунок, вони значно менші одиниці, в зв'язку з чим можна було чекати утворення стаціонарного фронту та його паралельного перенесення.

Для одержання вихідних кривих через шар волокна висотою 0,9 та 9,7 см відповідно для водневої та натрієвої форм (наважка 0,5 г наперед підлягала набуханню) у колонці з поперечним перетином 0,664 см² пропускали 0,01 н. розчин хлориду кадмію на ацетатному буфері. Концентрація солі у буферному розчині була 0,1 та 1,0 н.; швидкість пропускання розчину $V=0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0$ та 10 мл/хв. Вихідні розчини відбирали порціями по 10 мл і визначали в них концентрацію іонів кадмію. Обробка вихідних кривих проводилася за формулами,

наведеними у роботах В. В. Рачинського та С. М. Рустамова [6]. Для перевірки утворення стаціонарного фронту були одержані вихідні криві для різних наважок волокнистого комплексу, тобто для різних висот шару сорбенту. Досліди підтвердили паралельне переміщення фронту сорбції.

Добута залежність ширини фронту сорбції (δ_v) від швидкості (V) має лінійний характер, причому у випадку меншої концентрації солі в ацетатному буфері фронт сорбції розмивається більше. В той же час вихідні криві, одержані для порівняння в безбуферних системах ($C_{\text{соли}}=0$), мають малу ширину робочого фронту ($\delta_v=10$ мл для системи $R-H^++Cd^{2+}$ та $\delta_v=13$ мл для системи $R-Na^++Cd^{2+}$).

З таблиці видно, що із збільшенням швидкості потоку динамічні константи u/β та кінетичні коефіцієнти β зростають. Як відомо [4], параметр β залежить від коефіцієнта зовнішньої

(β^*) та внутрішньої (β^{**}) дифузії, а також від ефективного коефіцієнта поздовжнього перенесення D^* :

$$1/\beta = 1/\beta' + D^*/u^2, \text{ де } 1/\beta' = 1/\beta^* + 1/\beta^{**}, \text{ а } D^* \approx \alpha u.$$

Одержані нами залежності $1/\beta = f(1/u)$, як видно з рисунка, мають лінійний характер. За їх допомогою визначено коефіцієнти β' для досліджуваних систем, а також коефіцієнти поздовжньої дифузії α та ефективні коефіцієнти поздовжнього перенесення D^* . Як видно, значення D^* зростають із збільшенням швидкості потоку. Імовірно, що розмиття має місце, в основному, за рахунок поздовжньої дифузії, тому що коефіцієнти α досить великі. Цікаво відзначити, що ці коефіцієнти помітно вищі від значень α , які спостерігаються для обміну іонів на звичайних зернистих іонообмінних смолах.

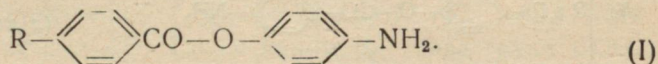
ЛІТЕРАТУРА

1. Владимірова Т. В., Гальбрайт Л. С., Роговин З. А., Габрієлян Г. А. «Изв. вузов, Химия и хим. технология», 5, 11, 1968, 594.
2. Толмачев В. Н., Дробницькая Н. В. «Высокомол. соед.», Б14, 6, 1972.
3. Дробницька Н. В., Толмачов В. Н. «Вісник ХДУ», хімія, 4, 1973.
4. Тодес О. М., Рачинский В. В. ЖФХ, 29, 1991, 1955.
5. Давыдов А. Т., Скоблионок Р. Ф. «Труды ин-та химии ХГУ», сер. хим., 10, 195, 1953.
6. Рачинский В. В., Рустамов С. М. ЖФХ, 38, 3, 1964, 664.
7. Толмачева Ю. А., Давыдов А. Т., Дробницькая Н. В. ЖФХ, 44, 1, 1970, 194.

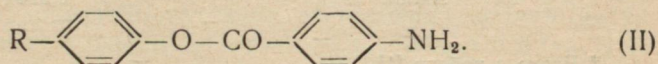
Н. І. Титаренко, Л. С. Федорова

ПРО ВЗАЄМОДІЮ ВІДДАЛЕНИХ ОДНА ВІД ОДНОЇ АТОМНИХ ГРУП ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЙ ПОХІДНИХ ФЕНІЛ-П-АМІНОБЕНЗОАТУ З ПІКРИЛХЛОРИДОМ

З метою вивчення електронної провідності молекулярної системи фенілбензоату раніше проводилися кінетичні вимірювання реакцій з пікрілхлоридом похідних фенілбензоату (I) в нітробензолі при 25° С [1].



У даній роботі представлено результати вивчення швидкості реакцій амінів ряду фенілбензоату, що є ізомерами раніше вивчених за аналогічних умов (II).



Експериментальна частина. Приготування та очищення речовин. Пікрилхлорид, нітробензол очищали, як раніше [1]. Феніл-п-амінобензоат приготували за [2]. п-Нітрофеніл-п-амінобензоат синтезували за методикою: 7,5 г нітрофенолу розчиняли в 10 мл сухого піридину при нагріванні і в розчин вносили свіжоприготований амінобензоїлхлорид, одержаний з 10 г п-амінобензойної кислоти за [3]. Розплав нагрівали ще 10 хвилин, після чого виливали його в воду. При розтиранні масло перетворювалось на кристалічну масу, яку обробляли 10%-ним розчином соляної кислоти (500 мл) при кип'ятінні. Гарячий розчин фільтрували в концентрований водний аміак. Осад, що випадав при цьому, фільтрували, висушували та перекристалізовували з етанолу, темп. топл. 217—218°.

Знайдено, %: NH_2 6,54; $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}(\text{NH}_2)$; вираховано, %: 6,55.

Диметиламінофеніл-п-амінобензоат дістали відновленням відповідного нітропродукту [4] гідросульфітом натрію у водно-спиртовому середовищі за методикою [5]. Амін являє собою білий порошок з темп. топл. 220—222°.

Знайдено, %: N 11,23; 11,20; $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$; вираховано, %: N 10,93.

Методика фізико-хімічних вимірювань. Методику проведення кінетичних вимірювань та обчислення констант швидкості реакції ацилування ароматичних амінів описано раніше [1]. Результати кінетичних вимірювань оброблені за рівнянням Хаммета з використанням δ^0 -констант. Електронна провідність містково-го ланцюга COO оцінювалась, як і в [6, 1], коефіцієнтом ρ_m^0 , $\rho_{\text{ст}}^0$, $\rho_{\text{відн}}^0$, відповідно містковим, стандартним і відносним. Стандартною серією служила реакційна серія 4-заміщених 4-амінодифенілу. Значення констант швидкостей реакцій вивчених амінів з пікрилхлоридом у нітробензолі при 25° наведено в табл. 1, а в табл. 2 подано значення ρ_m^0 , $\rho_{\text{ст}}^0$, $\rho_{\text{відн}}^0$.

Аналіз результатів. Результати кінетичних вимірювань досліджуваних амінів з пікрилхлоридом у нітробензолі при 25°.

Таблиця 1
Константи швидкості реакцій п-заміщених феніл-п-амінобензоату з пікрилхлоридом у нітробензолі при 25°

№	R в R—  —O—CO—  —NH ₂	k (л/моль·сек)
1	H	0,000835±0,000007
2	NO ₂	0,00038±0,00001
3	N(CH ₃) ₂	0,00128±0,00003
4	Анілін	0,324±0,007 *

* Взято з роботи [1].

Таблиця 2

Значення ρ_M^0 , $\rho_{ст}^0$, $\rho_{відн}^0$ для молекулярних систем фенілбензоату (I) та (II)

Молекулярна система	Значення ρ_M^0	Значення $\rho_{відн}^0$
$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	1,5*	1
$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	0,25	0,17
$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	0,42	0,28

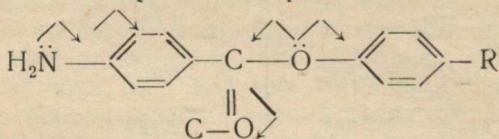
* Взято з роботи [1].

як видно з табл. 1, свідчать про те, що в порівнянні з аніліном ці аміни значно менше реакційноздатні, що є наслідком електроно-акцепторної природи введеного $\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -замісника. При порівнянні хімічної активності аріл-п-амінобензоатів між собою видно, що константа швидкості реакції ацилювання залежить від електронної природи введеного у фенольну частину молекули фенілбензоату замісника.

Раніше ми показали, що в молекулах амінопохідних фенілбензоату (I) електронний вплив замісників у бензоільній частині молекули на реакційний центр—аміногрупу, введену в друге ароматичне ядро, передається дуже слабо. [7]. Якщо порівняти електронну провідність молекулярної системи дифенілу та фенілбензоату, стає очевидним, що в молекулярній системі фенілбензоату містковий ланцюг COO- виступає ізолятором в передаванні електронних ефектів замісників у різних бензоільних ядрах. Низьке значення $\rho_{відн}^0$ свідчить про те, що в такій молекулярній системі місткова група атомів COO- проводить головним чином індуктивні впливи, і спряження ароматичних ядер з містковою групою в цьому випадку незначне.

Порівняння реакційної здатності амінів, похідних фенілбензоату, серії (I) та (II) говорить про те, що і в реакційній серії (II) молекулярна система фенілбензоату слабо проводить електронні впливи між замісниками в різних бензоільних ядрах: для амінів ряду (II) значення $\rho_{відн}^0 = 0,28$ проти $\rho_{відн}^0 = 0,17$ для молекулярної системи (I). Таким чином, місткова група COO- завжди відіграє ізолюючу роль у передаванні електронних ефектів, однак ізолюючий вплив складнофірної групи виявляється по-різному в залежності від того, перебуває аміногрупа в бензоільній чи фенольній частині молекули фенілбензоату. При переважаючому характері індуктивних електронних впливів частка спряження двох половин молекули між собою в амінах (II) більша проти амінів (I). Це можливо внаслідок того, що в реак-

ційній серії (II) електронний дефіцит на вуглецевому атомі карбонільної групи місткового ланцюга зменшений дією аміногрупи, введеної в п-положення цього ж бензольного кільця, що приводить до можливості включення неподіленої електронної пари атому кисню групи COO в загальну π -електронну систему, наявність якої є основною причиною спряження.



ЛІТЕРАТУРА

1. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. «Вестник Харьковского ун-та», серия химическая, вып. 1, 102 (1970).
2. Stolzenberg H. ZBI, 5931 (1958).
3. Красовицкий Б. М., Смелякова В. Б. «Ж. Всесоюзная хим. общества им. Д. И. Менделеева», 588 (1961).
4. Измаильский В. А., Белоцветов В. А. ЖОХ, 11, 658 (1941).
5. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е., Ковалева Л. А. — «Уч. зап. Харьковского ун-та», 76; «Труды хим. ф-та и ин-та химии», 15, 135 (1956).
6. Литвиненко Л. М. Изв. АН СССР, ОХН, 1737 (1962).
7. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. «Вестник Харьковского ун-та», серия химическая, вып. 3 (1972).
8. Литвиненко Л. М., Дадали В. А., Савченко Л. В. «Реакционная способность органических соединений». 4, вып. 3, 459 (1967).

В. А. Подолянко, Л. Д. Грицан

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСОЦІАЦІЇ СОЛЕЙ ЛІТІУ В ЗМІШАНОМУ РОЗЧИННИКУ ВОДА—ТЕТРАГІДРОФУРАН

В цьому повідомленні наводяться результати з серії досліджень впливу структурних факторів бінарного розчинника на фізико-хімічні властивості розчинів, які проводяться в нашій лабораторії.

Як розчинник було вибрано систему вода—тетрагідрофуран (ТГФ), в якій можлива диполь-дипольна взаємодія внаслідок полярності молекул компонентів ($\mu_{\text{ТГФ}} = 1,7$; $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,87$) і взаємодія за рахунок водневих зв'язків. Значна відмінність діелектричних проникностей (ϵ) води (78,48) і тетрагідрофурану (7,39) дає можливість вивчати розчини електролітів в широкому інтервалі ϵ . Деякі властивості системи H_2O —ТГФ, а також розчинів електролітів в цьому розчиннику описано в [1—8].

У роботі досліджено електропровідність розчинів LiCl в 11 сумішах води з тетрагідрофураном ($\epsilon = 75,0 \div 9,0$) і розчинів LiClO_4 в 12 сумішах ($\epsilon = 68,0 \div 7,39$) в інтервалі концентрацій

$1 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л за температури $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$, що становило інтерес у зв'язку з вивченням впливу аніонів на властивості розчинів електролітів.

З експериментальних даних визначалися граничні еквівалентні електропровідності (λ_0) та константи дисоціації електролітів за методом Шидловського; в сумішах ($\epsilon < 12$), для яких справедливий закон розведення Оствальда, — за методом Крауса-Брея. Розрахунки проводились на ЕЦОМ М-20. Значення λ_0 і рК наведено в таблиці. Там же подано взяті з [1, 5, 6] величини густини (d), в'язкості (η) та діелектричної проникності (ϵ) розчинника.

Аналіз ізотерм електропровідності $\lambda = f(\sqrt{c})$ показує, що розчини LiCl і LiClO_4 в сумішах, які містять < 15 ваг. % ТГФ, підпорядковуються граничному закону Онзагера. Із зростанням вмісту органічного компонента і зменшенням ϵ залежність $\lambda = f(\sqrt{c})$ все більше відхиляється від лінійності; різниця в значеннях теоретичного та експериментального коефіцієнтів Онзагера збільшується.

Властивості розчинів LiCl та LiClO_4 в сумішах вода—тетрагідрофуран

	мольна частка ТГФ, $x_{\text{ТГФ}}$	Розчинник			Розчини електролітів					
		$\gamma_{\text{спз}}$	$d, \text{г/см}^3$	ϵ	LiCl			LiClO_4		
					$\gamma_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{г} - \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2$	рК	$\lambda_0 \eta$	$\lambda_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{г} - \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2$	рК	$\lambda_0 \eta$
1	0	0,895	0,9971	78,48	113,0 [9]		1,012	104,0 [9]		0,931
2	0,013	1,042	0,9955	75,00	105,7		1,101			
3	0,042	1,381	0,9903	68,00	91,1	0,91	1,258	83,3	2,55	1,151
4	0,097	1,710	0,9801	56,59	69,0	1,27	1,180	59,5	2,59	1,018
5	0,143	1,786	0,9712	48,22	58,9	1,73	1,052	57,5	2,56	1,027
6	0,200	1,718	0,9595	39,96	52,7	1,95	0,905	57,1	2,24	0,981
7	0,273	1,527	0,9467	31,97	54,6	2,15	0,834	54,2	2,39	0,828
8	0,368	1,259	0,9326	24,62	53,6	2,58	0,675	58,6	2,59	0,738
9	0,500	0,959	0,9165	18,25	51,8	2,87	0,497	59,9	2,57	0,574
10	0,692	0,678	0,8998	12,59	50,5	3,60	0,342	74,4	3,16	0,504
11	0,826	0,552	0,8404	10,00	50,0	4,52	0,276	96,2	3,97	0,531
12	0,890	0,511	0,8867	9,00	25,0	4,75	0,128	108,7	4,36	0,556
13	0,924	0,493	0,8848	8,47				71,4	4,39	0,352
14	1,000	0,461	0,8811	7,39				9,5	4,84	0,044

Як видно з наведених даних, добуток Пісаржевського-Вальдена ($\lambda_0 \eta$) та рК змінюються нелінійно в залежності від складу розчинника і від $1/\epsilon$.

Максимум добутку $\lambda_0\eta$, який спостерігається в області невеликих добавок ТГФ ($X_{\text{ТГФ}} < 0,1$), можна пояснити, мабуть, утворенням змішаних сольватів розчинника, можливо, типу клатратів [2, 3, 4]. У воді та в сумішах, багатих на воду ($X_{\text{ТГФ}} < 0,20$), ClO_4^- -іон менш рухливий, ніж Cl^- -іон. При дальшому додаванні ТГФ зменшення рухливості Cl^- -іона стає помітнішим, ніж ClO_4^- -іона, і при $X_{\text{ТГФ}} \approx 0,20 \div 0,25$ спостерігається обернення рухливості аніонів, яке зв'язане, на наш погляд, із збільшенням сольватації аніонів у сумішах, збагачених тетрагідрофураном. Рухливості ClO_4^- та Cl^- -іонів відповідають загальноприйнятим уявленням про сольватацію іонів в залежності від їх кристалографічних радіусів та структури, тобто більший ClO_4^- -іон, заряд якого локалізований у центрі тетраедра, має меншу поверхневу густину заряду, ніж Cl^- -іон і, отже, менше сольватований. Таку ж картину спостерігали автори [1], які вивчали електропровідність KCl та KClO_4 в сумішах H_2O —ТГФ.

Слід також відзначити, що із зростанням кількості тетрагідрофурану різниця у величинах констант дисоціації електролітів зменшується і приблизно в тій області складу і діелектричних проникностей розчинника, де відбувається обернення рухливості аніонів, має місце інверсія сили електролітів. Тобто LiCl стає слабшим електролітом ($pK_{\text{LiCl}} > pK_{\text{LiClO}_4}$) в сумішах з $\epsilon < 30$, в той час, як $\lambda_{\text{OLiCl}} < \lambda$. Мабуть, за рахунок більшої поверхневої густини заряду Cl^- -іона відбувається асоціація через сольватну оболонку, тим більшу, чим менше ϵ . Можливість такої асоціації висловлено в [10].

Одержані в роботі результати свідчать про те, що на поведінку розчинів електролітів з однаковим катіоном і різними аніонами істотно впливає природа, розміри та структурні особливості аніонів.

ЛІТЕРАТУРА

1. R. Bury, C. Treiner. *J. Chim. phys. et phys.—chim. biol.*, **65**, 1410 (1968).
2. K. W. Morcom, R. W. Smith. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1073 (1970); H. Nakayama, K. Shinoda. *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 401 (1971).
3. D. N. Glew, H. D. Mak, N. S. Rath. *Chem. Commun.*, № 5, 264 (1968); E. K. Baumgartner, G. Atkinson, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2336 (1971).
4. R. Singer, H. Arm, H. Daeniker, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 2347 (1969).
5. F. E. Critchfield, J. A. Gibson, L. J. Hall. *G. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6044 (1953).
6. C. Treiner, J.-C. Justice, *C. r. Acad. sci.*, **269**, 1364 (1969).
7. J.-C. Justice, R. Bury, C. Treiner. *J. chim. phys. et phys.—chim. biol.*, **65**, 1708 (1968).
8. W. Strohmeier, A. El-Said Mahgoub, Z. Gernert, *L. Elektrochem.*, **65**, 85 (1961).
9. J. Eliassaf, R. M. Fuoss, J. E. Lind. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1724 (1963).
10. Измайлов Н. А. Сб. «Термодинамика и строение растворов». Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 105; Шкодин А. М. «Укр. хим. ж.», **26**, 565 (1960).

ЗМІСТ

В. В. Александров, А. І. Зудочкіна, Л. К. Приступа. Дослідження дисоціації саліцилової кислоти в ацетоні та його сумішах з водою	3
В. В. Александров, Ю. В. Сич, Л. К. Беспала. Термодинамічні властивості NaCl і NaBr в ізопропіловому спирті і його сумішах з водою	7
В. В. Александров, Н. Ф. Гриньова. Температурна залежність стандартних потенціалів і термодинамічних характеристик сольватації іонів HCl у сумішах діоксану з водою	10
К. Ф. Іванова, О. Т. Хименко, Ву Мау Ньен. Оцінка середньої енергії приєднання молекули розчинника до іона у первинному сольватному шарі в оцтовокислих розчинах при 25°C	15
М. Т. Хименко, Н. М. Гриценко. Зіставлення об'ємних властивостей з діелектричними проникностями розчинів ацетону у воді, метанолі та CCl ₄	17
М. Т. Хименко. Рефракція саліцилату натрію у метанол-водних сумішах	20
В. А. Подолянко, О. М. Михайлова. Фізико-хімічний аналіз суміші нітрометан — етилацетан	21
В. А. Подолянко, О. М. Михайлова. Фізико-хімічні властивості системи нітрометан — діоксан	25
І. М. В'юник, П. Я. Галушков. Про закономірності в зміні деяких властивостей n-спиртів	27
І. О. Сергеева, Т. Ф. Лисаченко. Електропровідність розчинів йодистого натрію в сумішах ацетону з гексаном	33
О. М. Шкодін, Л. Я. Шаповалова, Ж. В. Тимофеева, В. І. Пожарова. Дослідження електропровідності розчинів йодистого натрію та йодистого калію в сумішах ацетону з неполярними компонентами	35
О. М. Шкодін, Л. Я. Шаповалова, Ж. В. Тимофеева. Стандартні потенціали та коефіцієнти активності розчинів йодистого натрію у сумішах ацетон — гексан, ацетон — діоксан	37
О. М. Шкодін, Т. І. Курова. Температурна залежність електропровідності розчинів йодистого калію в спиртах	42
Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодін. Деякі фізико-хімічні властивості сумішей етанол-гексан і електролітні властивості розчинів йодиду цезію в них	46
Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. П. Керн. Дослідження механізму впливу дибутілфталінсульфонату натрію на електроосадження кадмію	49
В. В. Мельник, М. П. Комарь, Л. Д. Слишова, С. Н. Щербань. Дослідження протонізації адипінат-іона в розчинах KNO ₃	
В. А. Чернуха, О. А. Бугаєвський. Вплив перхлорату натрію на активність фумарової кислоти та її іонів у водяних розчинах	56

Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення VI	58
Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення VII	62
Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення VIII	66
Н. Ф. Педченко, Н. Д. Трусевич, В. Ф. Лаврушин. Спектрофотометричне дослідження основних властивостей монозаміщених дифенілкарбінолів та фенілтієнілкарбінолів	68
В. Ф. Лаврушин, З. М. Тарахно. Про галохромію деяких похідних дифенілметану	70
І. К. Іщенко, Л. А. Ломако. Інфрачервоні спектри комплексів полівініламіну з деякими солями перехідних металів.	72
Н. В. Дробницька, В. М. Толмачов. Дослідження швидкості обміну іонів кадмію та міді на привитому сополімері целюлози та поліакрилгідроксамової кислоти	76
Н. В. Дробницька, В. М. Толмачов. Динаміка обміну іонів у системах $R-H^{+}+Cd^{2+}$ та $R+Na^{+}+Cd^{2+}$ на комплексоутворюючих похідних целюлози, що мають гідроксамовокислі групи	79
Н. І. Титаренко, Л. С. Федорова. Про взаємодію віддалених одна від одної атомних груп за результатами кінетики реакцій похідних феніл-п-амінобензоату з пікрилхлоридом	81
В. А. Подолянко, Л. Д. Грицан. Дослідження дисоціації солей літію в змішаному розчиннику вода — тетрагідрофуран	84

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Химия

Выпуск 4

(на украинском языке)

Редактор *С. Д. Цай*
Техредактор *Г. П. Александрова*
Коректор *Г. С. Вайнберг*

Здано до складання 18/VII 1972 р. Підписано до друку 5/VII 1973 р. БЦ 50423.
Формат 60×90¹/₁₆. Папір друкарський № 2. Обсяг: 6 фіз. друк. арк., 6 умовн.-
друк. арк., 6,5 облік.-вид. арк. Тираж 1000. Замовлення 4261. Ціна 65 коп.
Видавництво Харківського університету 310003, Харків, 3. Університетська, 16.

Харківська міська друкарня № 16 Обласного управління у справах видавництв,
поліграфії та книжкової торгівлі. м. Харків, 3, Університетська, 16.

РЕФЕРАТИ

УДК 541.13

Дослідження дисоціації саліцилової кислоти в ацетоні та його сумішах з водою. Александров В. В., Зудочкіна А. І., Приступа Л. К. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 3—7.

В результаті дослідження дисоціації саліцилової кислоти методом е. р. с. в ланцюгах без перенесення показано, що саліцилова кислота при переході до 90%-го та чистого ацетону дисоціює з утворенням кислотно-аніонного комплексу HA_2^- .

Величини констант дисоціації саліцилової кислоти, розраховані за рівновагами $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ (I) $\text{HA}_2^- \rightleftharpoons \text{HA} + \text{A}^-$ (II), мають значення для з'ясування питань механізму дисоціації деяких слабких кислот у неводних та мішаних розчинниках з низькими і середніми діелектричними сталими.

Таблиць 2. Бібліографічних посилань 9.

УДК 541.134

Термодинамічні властивості NaCl і NaBr в ізотропільному спирті і його сумішах з водою. Александров В. В., Сич Ю. В., Беспала Л. К. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 7—10.

У роботі методом е. р. с. досліджено властивості солей NaCl і NaBr в абсолютному ізопропіловому спирті та його спирто-водних сумішах. Із даних про е. р. с. і E_{0i} розраховано іонні коефіцієнти активності величини енергій пересольватації і ізобарно-ізотермічного потенціалу сольватації іонів.

Величини $\Delta \Sigma A_{xi}$ для NaCl та NaBr зменшуються при переході від спирту до води; характер залежності ΔG_c від складу розчинника з переходом від води до спирту для солей однаковий; відмінність величин зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу сольватації досліджених солей обумовлено різницею в енергіях сольватації аніонів.

Рисунків 2. Бібліографічних посилань 5.

УДК 541.13

Температурна залежність стандартних потенціалів і термодинамічних характеристик сольватації іонів HCl у сумішах діоксану з водою. Александров В. В., Гриньова Н. Ф. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 10—15.

Досліджено е. р. с. ланцюга $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ в розведених розчинах HCl в інтервалі температур 5—55°C і визначено стандартні потенціали E_{0i} .

Рисунків 2. Таблиць 3. Бібліографічних посилань 7.

УДК 532.77

Оцінка середньої енергії приєднання молекули розчинника до іона у первинному сольватному шарі в оцтових розчинах при 25°C. Іванова К. Ф., Хименко О. Т., Ву Мау Ньєн. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 15—17.

Визначено при 25°C інтегральні теплоти розчинення ацетатів натрію і калію в оцтовій кислоті, густину оцтовокислих розчинів ацетатів натрію і калію та досліджено діаграми топлення систем $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COOM}$ (M — Na, K). Зроблено оцінку середньої енергії приєднання молекули розчинника до іона у первинному сольватному шарі в оцтових розчинах.

Таблиць 1. Бібліографічних посилань 13.

УДК 539.171

Зіставлення об'ємних властивостей з діелектричними проникностями розчинів ацетону у воді, метанолі та CCl_4 . Хименко М. Т., Гриценко Н. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 17—20.

Виміряно діелектричні проникності й густини розчинів ацетону у воді, метанолі та CCl_4 . Обраховано уявний молярний об'єм ацетону у даних розчинниках, який зіставлено з діелектричними проникностями сумішей. Таке зіставлення дозволило зробити певні висновки відносно структурних змін у розчинах.

Рисунків 2. Бібліографічних посилань 4.

УДК 539.171

Рефракція саліцилату натрію у метанол-водних сумішах. Хименко М. Т. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 20—21.

Вивчено концентраційну залежність лорентц-лоренцівської рефракції та її доданків для саліцилату натрію у метанол-водних сумішах. Зроблено певні висновки відносно пересольватації іонів.

Рисунків 1. Бібліографічних посилань 5.

УДК 541.13

Фізико-хімічний аналіз суміші нітрометан—етилацетат. Подолянко В. А., Михайлова О. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 21—24.

Визначено густину і в'язкість розчинів нітрометан — етилацетат за чотирма температурами і діелектричні проникності цих же розчинів за 25°C. Аналіз ізотерм густини, в'язкості, діелектричної проникності, кінематичної в'язкості і дослідження залежностей: поляризація за Кірквудом — склад, енергія активації в'язкої течії — склад, а також діаграми відхилення цих властивостей від адитивності допускає наявність взаємодії компонентів даної системи.

Таблиць 1. Рисунків 3. Бібліографічних посилань 7.

УДК 541.13

Фізико-хімічні властивості системи нітрометан — діоксан. Подолянко В. А., Михайлова О. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 25—27.

Досліджено температурну залежність в'язкості й густини сумішей нітрометану з діоксаном. На підставі експериментальних даних, використовуючи літературні дані щодо діелектричної проникності цих сумішей, розраховано енергію активації в'язкої течії, кінематичну в'язкість, поляризацію за Кірквудом. Аналіз залежностей: властивість — склад вказує на слабку міжмолекулярну взаємодію досліджуваної системи.

Таблиць 1. Рисунків 1. Бібліографічних посилань 6.

Про закономірності в зміні деяких властивостей n -спиртів. В'юник І. М., Галушков П. Я. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 27—33.

Проаналізовано зміни деяких фізико-хімічних властивостей (d , $T_{\text{тп}}$, $T_{\text{кп}}$, η) в ряді аліфатичних спиртів (від метилового до децилового). Це дозволило розподілити гомологічний ряд спиртів на три групи. Такий поділ добре узгоджується і з літературними даними структурою і властивостями спиртів, і з результатами експерименту по діелектричних проникностях за різних температур.

Таблиць 3. Рисуноків 4. Бібліографічних посилань 12.

Електропровідність розчинів йодистого натрію в сумішах ацетону з гексаном. Сергеева І. О., Лисаченко Т. Ф. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 33—34.

На підставі одержаних даних визначено величини граничної проникності та константи дисоціації досліджуваної солі. Розглянуто залежність pK та добутку Писаржевського — Вальдена від складу й оберненої величини діелектричної проникності середовища. Зроблено висновок, що область діелектричних проникностей 15—12 є характерною не тільки для спиртів та їх сумішей з неполярними розчинниками, але й для ацетонових сумішей.

Таблиць 1. Рисуноків 1. Бібліографічних посилань 6.

Дослідження електропровідності розчинів йодистого натрію та йодистого калію в сумішах ацетону з неполярними компонентами. Шкодін О. М., Шаповалова Л. Я., Тимофеева Ж. В., Пожарова В. І. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 35—37.

Досліджено розчини йодистого натрію та йодистого калію методом електропровідності у сумішах ацетону з діоксаном та ацетону з гексаном у межах діелектричних проникностей 19,9—10,8.

Залежність pK , як і $lq \lambda_0 \eta$, від $1/D$ або складу змішаного розчинника не лінійні.

Рисуноків 1. Таблиць 2. Бібліографічних посилань 5.

Стандартні потенціали та коефіцієнти активності розчинів йодистого натрію у сумішах ацетон — гексан, ацетон — діоксан. Шкодін О. М., Шаповалова Л. Я., Тимофеева Ж. В. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 37—42.

Досліджено залежність електрорушійної сили ланцюга без перенесення $\text{Na(Hg)} | \text{NaI} | \text{AgI} - \text{Ag}$ від концентрації розчинів йодистого натрію у 8 сумішах ацетону з діоксаном та десяти сумішах ацетону з гексаном в інтервалі діелектричних проникностей 19,9—6,8.

Залежність $E_{\text{та}}^0$ від складу змішаного розчинника або $1/D$ для розчинів йодистого натру у сумішах ацетону з діоксаном та ацетону з гексаном не лінійні, що може бути пов'язане зі структурними змінами змішаного розчинника.

Таблиць 4. Бібліографічних посилань 9.

УДК 541.13

Температурна залежність електропровідності розчинів йодистого калію в спиртах. Шкодін О. М., Курова Т. І., Садівнича Л. П. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 42—46.

Вивчено провідність розчинів йодистого калію в ряду нормальних аліфатичних спиртів від метилового до нонілового за 15, 35 та 45°C. На підставі одержаних даних розраховано величини граничних еквівалентних електропровідностей та констант дисоціації йодистого калію в спиртах. Розглянуто вплив діелектричної проникності та температури на силу електроліту.

Таблиць 2. Рисуноків 2. Бібліографічних посилань 10.

УДК 541.13

Деякі фізико-хімічні властивості сумішей етанол—гексан і електролітні властивості розчинів йодиду цезію в них. Левицька Н. К., Ткаченко Л. І., Шкодін О. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 46—49.

Проведено вимірювання густини і в'язкості двадцяти сумішей етанолу і гексану в широкому співвідношенні компонентів за температур 20, 25, 30, 35 і 45°C. З даних про температурну залежність в'язкості обчислено енергії активації в'язкої течії. Показано, що у системі відбувається руйнування спиртових асоціатів.

У сумішах етанолу з гексаном в інтервалі діелектричних проникностей від 24 до 13 при 25°C визначено електропровідність розчинів CsI за концентрацій електроліту $3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-5}$ г·екв/л. Методом Шидловського обчислено константи дисоціації і граничні еквівалентні електропровідності. В міру розведення спирту неполярним компонентом граничні еквівалентні електропровідності збільшуються.

УДК 621.357.7

Дослідження механізму впливу дибутилнафталінсульфонату натрію на електроосадження кадмію. Грицан Д. М., Пенцова Г. В., Радченко А. П., Керн А. П. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 49—52.

Наведено результати дослідження системи $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaA} - \text{H}_2\text{O}$ методом фізико-хімічного аналізу з метою одержання даних, необхідних для вияснення механізму впливу NaA на електроосадження кадмію. Модифікуюча дія NaA пояснюється його високою поверхневою активністю, а також здатністю утворювати колоїдні системи та координаційні сполуки кадмію, відновлення яких забезпечує одержання щільних осадків кадмію.

Рисуноків 2. Бібліографічних посилань 2.

УДК 547.70

Дослідження протонізації адипінат-іона в розчинах KNO_3 . Мельник В. В., Комарь М. П., Слишова Л. Д., Щербань С. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 52—56.

Вивчено протонізацію адипінат-іона на фоні KNO_3 при 25 іонних силах. Одержано значення логарифмів констант протонізації

$$\lg \sigma_1 = 5,416 \pm 0,007, \lg \sigma_2 = 9,827 \pm 0,008,$$

виміряно коефіцієнти активності молекул, гідроадипінат- і адипінат-іонів. Одержано інтерполяційні формули для розрахунку всіх вимірюваних величин.

Таблиць 1. Бібліографічних посилань 9.

Вплив перхлорату натрію на активність фумарової кислоти та її іонів у водяних розчинах. Чернуха В. А., Бугаєвський О. А. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 56—58.

Методом Комаря-Зунга-Мусаїлова добуто коефіцієнти активності фумарової кислоти, її іонів та іонів водню у водяних розчинах NaClO_4 до іонної сили 6 моль/л. Визначено змішані та термодинамічні константи протонізації фумарової кислоти. Результати вимірювань описано емпіричними рівняннями.

Бібліографічних посилань 5.

УДК 541

Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення VI. Грицан Д. М., Шатровський Г. Л., Ларін В. І. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 58—62.

Проведено електротермографічне дослідження системи $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}|\text{Pt}$ в інтервалі концентрацій H_2SO_4 від 0,001 до 35 н. в гальвано- і потенціодинамічному режимах. Вивчено вплив індиферентного електроліту на локальні температурні стрибки на електродах.

Рисунків 2. Бібліографічних посилань 4.

УДК 541

Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення VII. Грицан Д. М., Шатровський Г. Л., Ларін В. І. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 62—66.

Методом електротермографії досліджено системи Pt/HCl , $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ та Pt/KCl , $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$. Показано, що за певних умов при електролізі розчинів хлористоводневої кислоти на обох електродах спостерігаються негативні температурні стрибки.

Рисунків 2. Бібліографічних посилань 6.

УДК 541

Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення VIII. Грицан Д. М., Шатровський Г. Л., Ларін В. І. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 66—68.

Досліджено температурні ефекти на електродах при електролізі ряду кислот. Встановлено послідовність у розташуванні кислот за зменшенням абсолютної величини негативних температурних стрибків.

Рисунків 1.

УДК 547.631.4 : 73; 541.121.123; 535.243

Спектрофотометричне дослідження основних властивостей монозамішених дифенілкарбінолів та фенілтієнілкарбінолів. Педченко Н. Ф., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 68—70.

Одержано величини pK вторинних карбінолів з електроннодонорними та електронноакцепторними замісниками в п-положенні фенільного ядра.

Таблиць 1. Бібліографічних посилань 6.

Про галохромію деяких похідних дифенілметану. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 70—72.

На основі дослідження спектрів поглинання деяких 4-похідних дифенілметану в сірчаній кислоті зроблено висновок, що явище галохромії діарилметанів пов'язане з утворенням карбонійових іонів за рахунок розщеплення їх молекул по С-С-зв'язку та вторинним процесом перенесення гідрид-іона.

Таблиць 1. Бібліографічних посилань 12.

УДК 678.01 : 54

Інфрачервоні спектри комплексів полівініламіну з деякими солями перехідних металів. Іщенко І. К., Ломако Л. А., Толмачов В. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 72—76.

У статті подано результати дослідження інфрачервоних спектрів полівініламіну лінійної і сітчастої будови, а також продуктів їх взаємодії з іонами перехідних металів задля уточнення їх будови у конденсованому стані. Спектри одержано на приладі ИКС-14А в області $3800\text{—}690\text{ см}^{-1}$ при пресуванні з КВг.

Показано, що функціональні групи полівініламіну беруть участь в утворенні координаційних зв'язків з іонами металів. Полівініламін поводиться як типовий амін і утворює координаційні зв'язки через атоми азоту.

Таблиць 1. Рисуноків 2. Бібліографічних посилань 11.

УДК 541.64 : 678.86

Дослідження швидкості обміну іонів кадмію та міді на привитому сополімері целюлози та поліакрилгідроксамової кислоти. Дробницька Н. В., Толмачов В. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 76—78.

На привитому сополімері целюлози та поліакрилгідроксамової кислоти — комплекситі ЦАГ — досліджено швидкість обміну іонів кадмію та міді двома методами — методом потоку та методом обмеженого об'єму розчину. Розраховано коефіцієнти дифузії B і R по Бойду.

На основі експериментальних даних можна зробити висновок, що кінетика обміну іонів металів на комплекситі ЦАГ визначається плівковою дифузією.

Таблиць 1. Рисуноків 1. Бібліографічних посилань 3.

УДК 541.64 : 678.86

Динаміка обміну іонів у системах $R - H^{++}Cd^{2+}$ та $R - Na^{++}Cd^{2+}$ на комплексоутворюючих похідних целюлози, що мають гідроксамовокислі групи. Дробницька Н. В., Толмачов В. М. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 79—81.

Досліджено обмін іонів кадмію за динамічних умов на волокнистому комплекситі ЦАГ у двох формах — водневій та натрієвій. Для розрахунку основних динамічних параметрів застосовано методику О. М. Толеса та В. В. Рачинського, яка ще не використовувалася для волокнистих комплекситів.

У всіх вивчених системах спостерігалось паралельне переміщення фронту сорбції, залежності $1/\beta = f(1/u)$ мають лінійний характер. Розмиття цього фронту має місце, в основному, за рахунок повздовжньої дифузії.

Таблиць 1. Рисуноків 1. Бібліографічних посилань 7.

Про взаємодію віддалених одна від одної атомних груп за результатами кінетики реакцій похідних феніл-п-амінобензоату з пікрилхлоридом. Титаренко Н. І., Федорова Л. С. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 81—84.

Подано результати кінетичних вимірювань реакцій феніл-п-нітрофеніл- та п-диметиламінофеніл-п-амінобензоатів з пікрилхлоридом у нітробензолі за 25°. Показано, що молекулярна система фенілбензоату характеризується анізотропією електронної провідності.

Таблиць 1. Бібліографічних посилань 8.

УДК 541.8; 541.13

Дослідження дисоціації солей літію в змішаному розчиннику вода — тетрагідрофуран. Подолянко В. О., Грицан Л. Д. «Вісник Харківського університету». Хімія, вип. 4, 1973, с. 84—86.

Досліджено електропровідність розчинів LiCl в 11 сумішах води з тетрагідрофураном (ТГФ) ($\epsilon=75, \div 9,0$) і розчинів LiClO_4 в 12 сумішах ($\epsilon=68 \div 7,39$) за температури 25°С. Добуток Писаржевського-Вальдена та константи дисоціації солей змінюються нелінійно в залежності від складу розчинника і від $1/\epsilon$. У воді та в сумішах, багатих на воду ($X_{\text{ТГФ}} < 0,2$), ClO_4^- іон менш рухливий, ніж Cl^- іон. При $X_{\text{ТГФ}} \sim 0,29 \div 0,25$ спостерігається обернення рухливості аніонів, зв'язане, на наш погляд, із збільшенням сольватації аніонів у сумішах, збагачених ТГФ. Приблизно в тій області складу розчинника, де відбувається обернення рухливості аніонів, має місце інверсія сили електролітів.

Таблиць 1. Бібліографічних посилань 10.



