

K-14038  
300510

K-14038

П300510

10

# ВЕСТНИК

ХАРЬКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

№ 202

ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выпуск 11

1 р. 10 к.



Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202, 1—107+6.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

**ВЕСТНИК**  
ХАРЬКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

№ 202

---

ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

ВЫПУСК 11

Основан в 1970 г.

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

1980

810-60802

08-(10)859 10 II

**Вопросы физической химии, вып. 11.** — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980. — 107+5 с.

В вестнике рассмотрены результаты исследования неводных сред, кислотно-основного равновесия в водно-солевых растворах. Содержатся сведения о синтезе ряда органических веществ, комплексообразовании. Включены работы методического характера.

Для специалистов и научных работников.

Списки лит. в конце статей.

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

Печатается по решению Ученого совета химического факультета (протокол № 6 от 4 июня 1979 г.).

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

Редакция естественнонаучной литературы

20503—042  
В М 226(04)—80

© Харьковский государственный университет, 1980

Центральна наукова  
БІБЛІОТЕКА при ХДУ

Інв. № 300510

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

### ИЗБЫТОЧНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ОБЪЕМЫ НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Системы ацетон — вода, метанол — вода изучены достаточно полно, сведения о системе ацетон — метанол ограничены. Однако систематических данных о плотностях и диэлектрических проницаемостях во всем интервале концентраций и при разных температурах для перечисленных смесей нет. Плотность и диэлектрические проницаемости этих смесей, применяемых в качестве смешанных растворителей, представляют интерес как справочные величины, широко используемые в аналитической практике, при различных термодинамических расчетах, в физико-химическом анализе.

В работе определены плотности и диэлектрические проницаемости смесей ацетона, метанола с водой и ацетона с метанолом в широком интервале концентраций в диапазоне температур 15—60°C. Плотность измеряли пикнометрическим методом с точностью  $5-7 \cdot 10^{-5}$ , диэлектрическую проницаемость — с помощью прибора, предназначенного для определения индуктивности и емкости высокочастотного типа Е12-1А с точностью  $5-8 \cdot 10^{-2}$  единиц (табл. 1, 2).

Зависимости плотности и диэлектрической проницаемости от состава нелинейны, что указывает на отклонения от аддитивности и на неидеальный характер поведения смесей. Вид зависимостей не меняется с температурой.

На основании экспериментальных данных рассчитаны избыточные объемы  $V^E$  и диэлектрические проницаемости  $\epsilon^E$  растворов [1] по формулам

$$V^E = \frac{V_{\text{эксп}}}{\sum n_i} - (V_1^0 N_1 + V_2^0 N_2), \quad (1)$$

$$\epsilon^E = \epsilon_{p-pa} - (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2). \quad (2)$$

Таблица 1

Мольн. % ацетона	$d_4^{15}$	$\varepsilon^{15}$	$d_4^{20}$	$\varepsilon^{20}$	$d_4^{25}$	$\varepsilon^{25}$	$d_4^{30}$	$\varepsilon^{30}$	$d_4^{35}$	$\varepsilon^{35}$
Ацетон — вода										
1,87	—	—	0,99203	75,97	0,99063	74,92	0,98902	73,33	0,98719	72,32
5,22	—	—	0,98163	70,91	0,97971	70,05	0,97755	68,49	0,97514	67,69
9,56	—	—	0,97189	65,45	0,96918	64,78	0,96650	63,67	0,96367	62,98
15,04	—	—	0,95613	58,41	0,95292	58,02	0,94936	57,35	0,94587	56,42
20,98	—	—	0,93788	53,08	0,93389	52,39	0,92983	51,70	0,92570	50,81
28,28	—	—	0,91978	45,18	0,91521	44,87	0,91075	44,41	0,90625	43,85
36,47	—	—	0,89596	40,10	0,89116	39,78	0,88606	39,36	0,88143	38,89
48,20	—	—	0,86875	34,82	0,86386	34,64	0,85856	34,35	0,85346	33,95
61,50	—	—	0,84089	31,25	0,83551	30,81	0,83028	30,33	0,82500	29,88
85,09	—	—	0,80700	25,22	0,80136	24,89	0,79561	24,43	0,78989	23,95
100,00	—	—	0,79079	22,62	0,78486	22,08	0,77908	21,63	0,77309	21,06
Ацетон — метанол										
5,27	0,79825	33,12	0,79298	32,42	0,79237	31,92	0,78360	31,05	0,77971	30,22
11,76	0,79900	32,86	0,79410	31,08	0,78910	30,65	0,78421	29,77	0,77919	28,99
19,18	0,79972	31,43	0,79485	29,66	0,78973	29,31	0,78463	28,38	0,77941	27,58
21,10	0,80079	30,71	0,79514	29,37	0,79028	28,93	0,78490	28,11	0,77967	27,46
35,33	0,80105	27,00	0,79526	26,71	0,79038	25,97	0,78640	25,25	0,77943	25,01
45,98	0,80093	26,54	0,79484	25,41	0,79037	25,47	0,78493	24,52	0,77931	23,89
56,16	0,80057	25,09	0,79542	23,97	0,78426	23,94	0,78412	23,28	0,77855	22,69
68,44	0,79819	24,49	0,79320	22,91	0,78858	22,74	0,78283	22,14	0,77910	21,57
84,09	0,78988	23,27	0,79167	22,52	0,78701	21,75	0,78116	21,22	0,77538	20,69
Метанол — вода										
2,84	0,99062	80,24	0,98948	77,93	0,98817	76,47	0,98673	74,76	0,98511	73,60
8,60	0,97614	74,94	0,97468	73,47	0,97328	72,44	0,97158	70,85	0,96936	69,68
15,44	0,96210	70,47	0,95994	69,09	0,95769	68,20	0,95510	66,59	0,95262	65,57
22,37	0,94718	66,22	0,94483	64,95	0,94229	64,19	0,93948	62,71	0,93634	61,77
31,57	0,92880	61,17	0,92562	60,24	0,92208	59,38	0,91877	57,89	0,91522	56,83
40,77	0,90945	56,49	0,90536	55,61	0,90166	54,82	0,89768	53,45	0,89360	52,53
50,90	0,88839	51,73	0,88386	51,05	0,87989	50,29	0,87586	48,99	0,87136	48,17
62,85	0,86448	46,99	0,85940	46,22	0,85535	45,50	0,85114	44,17	0,84669	43,13
76,34	0,83834	42,22	0,83318	41,65	0,82887	40,96	0,82453	39,81	0,81992	39,23
91,48	0,81106	37,45	0,80617	36,64	0,80173	36,09	0,79702	35,05	0,79178	34,38
100,00	0,79681	35,17	0,79172	34,40	0,78708	33,80	0,78232	32,70	0,77736	31,99

Избыточные величины имеют отрицательные значения, что говорит об отрицательных отклонениях от аддитивности. Согласно рис. 1, 2, минимальные значения  $V^E$ ,  $\varepsilon^E$  в зависимости от состава смеси в системе ацетон — вода наблюдаются при содержании ацетона в воде, равном примерно 35 мольн. %. Аналогичная зависимость имеет место в системах метанол — вода, ацетон — метанол с минимумами, соответствующими примерно 45 мольн. % метанола в воде и 55 мольн. % ацетона в метаноле. Положение минимумов не меняется с изменением температуры и шкалы концентрации, что в случае формального

$d_4^{40}$	$\varepsilon^{40}$	$d_4^{45}$	$\varepsilon^{45}$	$d_4^{50}$	$\varepsilon^{50}$	$d_4^{55}$	$\varepsilon^{55}$	$d_4^{60}$	$\varepsilon^{60}$
------------	--------------------	------------	--------------------	------------	--------------------	------------	--------------------	------------	--------------------

## Ацетон — вода

0,98522	70,20	0,98297	68,49	0,98056	67,10	0,97807	65,72		
0,97271	65,78	0,97016	64,69	0,96729	63,28	0,96427	62,22	—	—
0,96070	61,45	0,95769	60,35	0,95439	59,19	0,95091	58,04	—	—
0,94213	55,13	0,93843	53,53	0,93454	51,28	0,93091	48,61	—	—
0,92147	49,55	0,91725	48,59	0,91274	47,19	0,90836	45,24	—	—
0,90157	43,04	0,89708	42,13	0,89228	40,95	0,88803	39,39	—	—
0,87653	38,37	0,87144	37,76	0,86595	37,20	0,86122	36,53	—	—
0,84800	33,37	0,84258	32,61	0,83702	31,69	0,83178	30,33	—	—
0,81945	29,23	0,81401	28,60	0,80807	27,84	—	—	—	—
0,78407	23,32	0,77811	22,68	0,77811	21,92	—	—	—	—
0,76727	20,61	0,76141	20,07	0,75555	19,59	—	—	—	—

## Ацетон — метанол

0,77342	29,30	0,76954	28,17	0,76464	27,36	—	—	—	—
0,77411	28,20	0,76904	26,94	0,76386	26,11	—	—	—	—
0,77450	26,66	0,76928	25,61	0,76397	24,84	—	—	—	—
0,77444	26,57	0,76927	25,56	0,76390	24,82	—	—	—	—
0,77372	23,59	0,76814	22,88	0,76181	22,39	—	—	—	—
0,77391	23,22	0,76841	22,37	0,76296	21,65	—	—	—	—
0,77281	23,37	0,76716	22,58	0,76136	21,93	—	—	—	—
0,77108	21,00	0,76556	20,30	0,75946	19,69	—	—	—	—
0,76942	20,14	0,76358	19,45	0,75744	18,87	—	—	—	—

## Метанол — вода

0,98310	71,90	0,98112	70,20	0,97877	67,85	0,97627	65,94	0,97359	64,22
0,96713	68,40	0,96480	66,94	0,96211	65,13	0,95943	63,51	0,95643	62,06
0,94987	64,32	0,94708	63,02	0,94417	61,64	0,94081	60,17	0,93755	58,85
0,93310	60,41	0,92995	59,26	0,92652	57,99	0,92286	56,75	0,91919	55,49
0,91194	55,76	0,90839	54,67	0,90458	53,62	0,90050	52,54	0,89651	51,40
0,88998	51,77	0,88610	50,69	0,88199	49,41	0,87775	48,36	0,87331	47,63
0,86731	47,49	0,86321	46,46	0,85869	45,25	0,85433	44,27	0,85001	43,69
0,84216	42,52	0,83769	41,63	0,83347	40,64	0,82885	39,92	0,82400	39,25
0,81521	38,12	0,81098	37,31	0,80621	36,37	0,80144	35,07	0,79645	34,91
0,78746	33,13	0,78301	32,33	0,77817	31,43	0,77320	30,83	0,76826	30,27
0,77262	30,69	0,76793	29,90	0,76277	29,08	0,75794	28,43	0,75277	27,82

подхода при физико-химическом анализе соответствует образованию соединений 1:2; 1:1; 1:1 соответственно. Полученные результаты находятся в определенном согласии с литературными данными [2, 3].

Глубина минимумов на кривых избыточных объемов и диэлектрических проницаемостей изменяется по мере повышения

температуры, причем в случае  $V^E$  — растет, а  $\epsilon^E$  — падает, что, по-видимому, обусловлено ослаблением межмолекулярного взаимодействия.

Сопоставление систем показывает, что наибольшие объемные и поляризационные изменения имеют место в ацетон-вод-

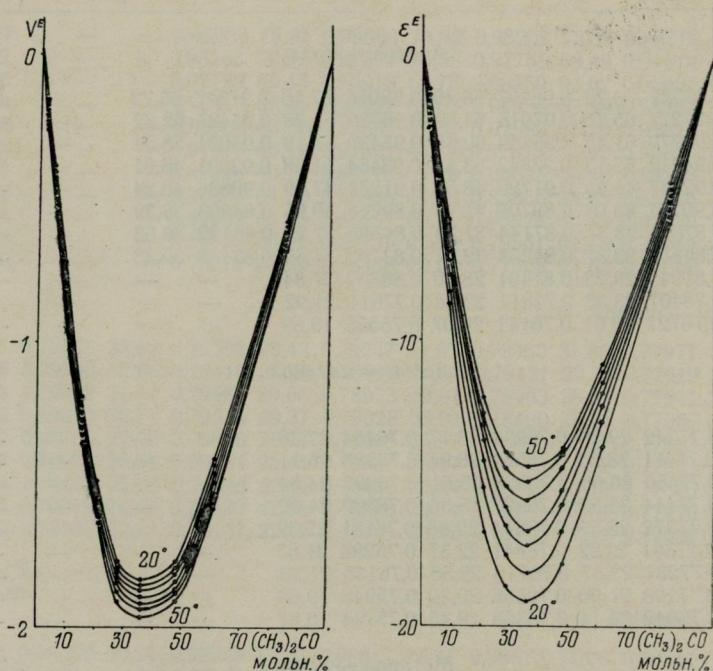


Рис. 1. Зависимость избыточных объемов растворов ацетона в воде от состава при разных температурах

Рис. 2. Зависимость избыточных диэлектрических проницаемостей растворов ацетона в воде от состава при разных температурах

ных смесях, наименьшие — в смесях ацетона с метанолом, что согласуется с общими представлениями о структуре растворов. Как известно, ацетон разрушает структуру воды как растворителя [4]. Хотя метанол и водородобен в смысле образования сети водородных связей (полимеризуется), его структура менее выражена. Влияние температуры также наиболее существенно в системе ацетон — вода, что, вероятно, связано с наибольшим влиянием температуры на свойства воды, чем на свойства метанола и ацетона.

**Список литературы:** 1. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. — М.: Гостехтеориздат, 1956. — 507 с. 2. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. — Л.: Химия, 1970, — 253 с. 3. Жангалай В. А., Караваяев М. М. Плотность и молярные объемы водных растворов метанола. — Журн. прикл. химии, 1974, т. 47, с. 293—295.

УДК 539.171

В. В. ЛИТИНСКАЯ, Е. П. ТКАЧЕНКО,  
М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук

### ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МЕТАНОЛА И АЦЕТОНА В ВОДЕ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Поляризационные свойства, как и объемные, имеют большое значение при создании единой теории растворов. Различают общую поляризацию и ее слагаемые: атомную, электронную и ориентационную. Как известно, электронной поляризации соответствует лорентц-лоренцовская рефракция. Многие авторы

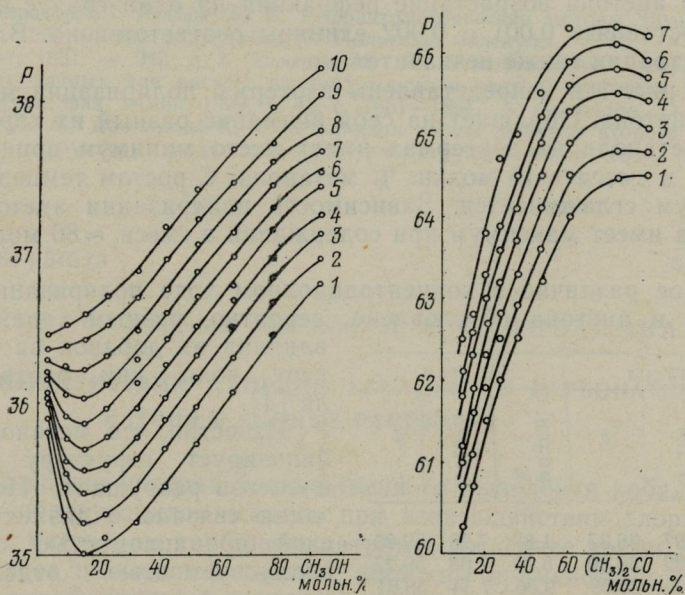


Рис. 1. Зависимость поляризации метанола от состава метанол-водных смесей при разных температурах (1—15; 2—20; 3—25; 4—30; 5—35; 6—40; 7—45; 8—50; 9—55; 10—60°C)

Рис. 2. Зависимость поляризации ацетона от состава ацетон-водных смесей при разных температурах (1—20; 2—25; 3—30; 4—35; 5—40; 6—45; 7—50°C)

[1] отмечают, что она практически не зависит от температуры. На каждый градус рефракция увеличивается примерно на 0,01—0,06%. Атомная поляризация также мало зависит от

температуры. Следовательно, зависимость общей поляризации от температуры обуславливается ориентационным слагаемым.

Большая часть экспериментального материала относится к изучению поляризации различных веществ в инертных растворителях, так как эти данные используются при определении дипольных моментов. Установлено, что молярная поляризация веществ является линейной функцией  $1/T$  [2].

Данная работа посвящена изучению поляризационных свойств растворов метанола и ацетона в воде при разных температурах. Определены плотности, показатели преломления, диэлектрические проницаемости растворов в широком интервале концентраций в диапазоне температур 15—60°C. Методика измерений описана в работе [3]. Рассчитаны лорентц-лоренцовская рефракция и поляризация по Дебаю [1] для метанола и ацетона в воде при разных температурах. Рефракция для обоих веществ практически не зависит от температуры. Для метанола и ацетона возрастание рефракции на один градус в среднем составляет 0,001 и 0,002 единицы соответственно. Влияние концентрации также незначительно.

На рис. 1 и 2 представлены изотермы поляризации метанола и ацетона. Обращает на себя внимание разный их характер. Для метанола на изотермах имеет место минимум при содержании в смеси  $\approx 15$  мольн. % метанола. С ростом температуры минимум сглаживается. Зависимость поляризации ацетона от состава имеет максимум при содержании в смеси  $\approx 80$  мольн. % ацетона.

Такое различие в концентрационном ходе поляризации метанола и ацетона обусловлено, вероятно, разным характером влияния их добавок на структуру воды как растворителя [4].

Известно, что метанол стабилизирует структуру воды, а ацетон разрушает. Поляризация связана с диэлектрической проницаемостью среды, поляризуемостью отдельных молекул, а следовательно, с изменением характера распределения частиц в диэлектрике.

Следовательно, ее можно отнести к структурночувствительным свойствам. Возможно, для всех электролитов, стабилизирующих структуру воды, будет минимум на зависимости поляризуемость — состав, а разрушающих структуру — максимум.

Дальнейшие исследования в этом направлении целесообразны.

Метанол			Ацетон		
мольн. %	$a \cdot 10^2$	$b$	мольн. %	$a \cdot 10^2$	$b$
2,84	2,97	36,37	1,87	7,29	59,05
8,60	3,22	36,00	5,22	7,08	59,27
15,44	3,45	35,59	9,56	7,34	58,81
22,37	3,63	35,23	15,04	8,10	59,11
31,57	3,70	34,94	20,98	7,77	59,97
40,77	3,60	34,70	28,28	8,32	59,93
50,90	3,57	34,55	36,47	8,36	60,79
62,85	3,47	34,50	48,20	8,02	61,62
76,34	2,83	34,82	61,50	7,12	62,75
91,48	1,36	35,63	85,09	6,94	63,09

Зависимость поляризации от температуры для изоконцентрат линейна, типа  $P = at + b$ . Полученные по методу наименьших квадратов коэффициенты  $a$  и  $b$  представлены в таблице.

Величина  $a$  представляет собой производную  $dP/dt$ . Для обоих исследованных веществ она положительна. Однако  $dP/dt$  выше для ацетона, т. е. температура больше влияет на поляризацию ацетона, чем метанола в водных растворах.  $dP/dt$  имеет максимальное значение при содержании  $\approx 36$  мол. % ацетона и  $\approx 40$  мол. % метанола в смеси.

Коэффициент  $b$  соответствует значению поляризации вещества при температуре  $0^\circ\text{C}$ . На зависимости его от состава имеет место минимум. Он соответствует содержанию  $\approx 10$  мол. % ацетона и  $\approx 15$  мол. % метанола в смеси. Вероятно, чтобы произвести наибольшие изменения в структуре воды (стабилизацию или разрушение) ацетона нужно меньше.

**Список литературы:** 1. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. — Л.: Химия, 1974. — 400 с. 2. Дебай П. Полярные молекулы. — М. — Л.: Гостехиздат, 1931. — 343 с. 3. Хименко М. Т. Использование рефрактометрических данных для расчета поляризуемости и радиуса частиц в растворе. — Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1861—1864. 4. Самойлов О. Я., Рабинович И. Б., Дудникова К. Т. О влиянии малых добавок второго компонента на структуру жидкости. — Журн. структ. химии, 1965, т. 6, с. 768—770.

УДК 546.264+546.73

Н. Д. ГОРБАНЬ, канд. хим. наук, Л. А. ФАЙНБЕРОВА

### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Исследованию условий количественного выделения кобальта и состава образующихся осадков при взаимодействии хлорида кобальта с раствором карбоната натрия в последнее время уделяется особое внимание в связи с широким применением карбонатных соединений кобальта в качестве исходного сырья для получения кобальтсодержащих окисных адсорбентов и катализаторов, свойства которых сильно зависят от состава исходной соли [1, 2]. Сведения о характере взаимодействия хлорида кобальта с карбонатными осадителями ограничены. Известно лишь, что при смешивании водных растворов солей кобальта и карбонатов щелочных металлов или аммония при обычных условиях образуются основные карбонаты, которые, по данным разных авторов, имеют такой состав:  $\text{CoCO}_3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [2];  $\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2$  [3];  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \times$

$\times 4\text{H}_2\text{O}$  [4];  $2\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [5] и др. Противоречивость результатов обусловлена, по-видимому, тем, что условия осаждения в опытах не были одинаковыми и воспроизводимыми.

В данной работе исследование взаимодействия в системе  $\text{CoCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$  проводили методом серий проб с переменным молярным соотношением компонентов. Отношение  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{CoCl}_2$  изменяли от 0,5:9 до 9:1. При этом в качестве рабочих растворов использовали одномолярные растворы хлорида кобальта и карбоната натрия, которые готовили из соответствующих солей марки ч. д. а. или х. ч. Пробы готовили путем приливания раствора соды к раствору хлорида кобальта при интенсивном перемешивании суспензии магнитной мешалкой. Скорость приливания соды, а также время смешения во всех опытах не изменялись и соответствовали 1 мл/мин и 40 мин.

Смешивание осуществляли при  $20^\circ\text{C}$  в специальной установке, позволяющей непрерывно в течение всего опыта измерять рН среды и проводить анализ газовой фазы на содержание углекислого газа. Регистрацию рН вели рН-метром ЛПУ-01 с использованием в качестве датчика пары стеклянный — хлор-серебряный электрод. Выделяющийся в процессе реакции углекислый газ определяли гравиметрическим методом [6] или на основании измерений общего давления в системе. Отметим, что оба эти способа дают практически совпадающие (в пределах ошибки опыта) результаты.

Условия осаждения и результаты анализа газовой, жидкой и твердой фаз в системе  $\text{CoCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}^*$

Молярное содержание, %					Весовое содержание в осадке, %			Co:CO <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH <sub>к</sub>	[CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	C <sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	Co	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
5	6,41	86,32	<1·10 <sup>-2</sup>	60,24	47,94	10,20	28,86	3,5
10	6,40	78,02	<1·10 <sup>-2</sup>	38,31	44,48	12,33	31,13	2,7
20	6,40	60,27	<1·10 <sup>-2</sup>	18,63	42,52	13,75	32,10	2,3
30	6,42	42,53	<1·10 <sup>-2</sup>	9,13	41,48	14,71	32,56	2,1
40	6,43	24,41	1,83	3,87	41,26	14,64	32,94	2,1
45	6,90	15,61	4,41	1,34	40,94	13,84	34,11	2,2
50	7,96	6,18	7,83	0,78	42,47	13,80	33,77	2,3
55	9,42	1,47	14,93	0,11	42,66	12,55	33,52	2,6
60	10,01	0,08	25,33	—	44,36	11,41	32,20	2,9
70	10,42	<1·10 <sup>-2</sup>	43,87	—	44,81	11,20	31,86	3,1
80	10,50	<1·10 <sup>-2</sup>	66,03	—	45,45	10,59	31,63	3,2
90	10,50	<1·10 <sup>-2</sup>	83,90	—	45,56	10,64	31,33	3,2

\* pH<sub>к</sub> — рН конца осаждения; [CO<sub>2</sub><sup>+</sup>] — остаточная концентрация хлорида кобальта; [CO<sub>3</sub><sup>-</sup>] — остаточная концентрация соды; [C<sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>] — расход соды на нейтрализацию.

После смешения исходных растворов в заданном молярном отношении измеряли рН и фильтрованием разделяли фазы. В маточном растворе определяли содержание кобальта и карбоната. Осадок тщательно отмывали дистиллированной водой комнатной температуры до полного удаления хлорид-иона и иона натрия в промывных водах, высушивали на воздухе до постоянной массы и анализировали на содержание кобальта [7] карбоната в форме углекислого газа [6] и воды [8] (таблица, рис. 1). Судя по кривым рис. 1, взаимодействие в системе  $\text{CoCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$  сопровождается количественным осаждением кобальта в смесях с молярным содержанием карбоната натрия 60% и более. В смесях с меньшим содержанием карбоната натрия количество осаждаемого кобальта зависит от состава смеси, причем при молярном содержании соды, не превышающем 40%, эта зависимость имеет линейный характер, а свыше 40% — параболический. Интересно отметить, что в области концентрации компонентов, характеризующейся линейной зависимостью степени осаждения кобальта от содержания соды, последняя практически полностью расходуется, в то время как в области параболической зависимости в растворе одновременно присутствуют оба исходных компонента. Кроме того, в смесях, молярное содержание карбоната натрия в которых меньше 50%, при смешении компонентов наблюдается выделение углекислого газа, что свидетельствует об одновременном протекании двух процессов: осаждения и нейтрализации кислого раствора хлорида кобальта содой, обуславливающих постоянство рН среды в пределах 6,4—6,6.

При дальнейшем увеличении содержания соды рН довольно резко возрастает до точки перегиба (молярная доля  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равняется 66%), после чего медленно приближается к значению рН раствора соды. Расчет по данным анализа жидкой и твердой фаз отношения  $\text{Co}:\text{CO}_2$  (см. таблицу) свидетельствует о том, что в изученном интервале концентраций независимо от содержания соды в смеси процесс осаждения протекает с образованием основных карбонатов кобальта. При этом могут быть выделены две области отношений, для которых состав образующихся осадков постоянный. Первая область охватывает смеси с молярным содержанием соды в интервале 20—50%, для которых среднее значение отношения  $\text{Co}:\text{CO}_2$  равно  $2,2 \pm 0,1$ , что соответствует образованию основного карбоната кобальта по уравнению  $2\text{CoOH}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3 \times \text{Co}(\text{OH})_2$ . Осадки, выделенные в рассматриваемой области концентраций и высушенные на воздухе до постоянной массы, представляют собой сиреневато-розовые порошкообразные с хорошо сформировавшейся кристаллической структурой вещества, содержащие в среднем 4,5 моля воды на один моль соли, т. е. средний их состав можно выразить формулой  $\text{CoCO}_3 \times 1,2\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ .

Вторая область включает смеси, молярная доля карбоната натрия в которых равна 60% и более. Для них отношение  $\text{Co}:\text{CO}_2$  составляет в среднем  $3,1 \pm 0,1$ . По условиям эксперимента эти осадки образуются после количественного осаждения кобальта, вследствие чего их следует рассматривать как наиболее вероятные и устойчивые продукты взаимодействия образующихся к концу осаждения основных карбонатов с маточным

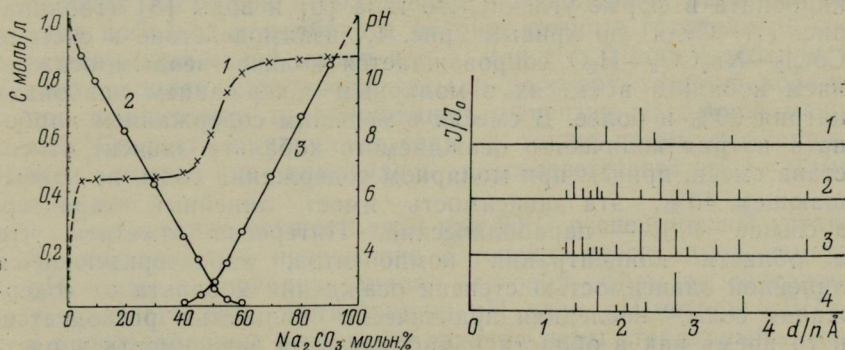


Рис. 1. Кривые изменения pH (1), остаточных концентраций хлорида кобальта (2) и карбоната натрия (3) в системе  $\text{CoCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Рис. 2. Штрихрентгенограммы твердых фаз системы  $\text{CoCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ : 1 —  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [9]; 2 — осадок из области смесей, содержащих 20—50 мол. % соды; 3 — осадок из области смесей, содержащих выше 60 мол. % соды; 4 —  $\text{CoCO}_3$  [9]

раствором, содержащим избыток соды при pH в интервале 10—11. Средний состав образующихся в этих условиях основных карбонатов соответствует формуле  $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 \times 5,2\text{H}_2\text{O}$ .

Состав осадков, выделяющихся из смеси и лежащих за пределами первой и второй области, переменчив. Так, при молярном содержании соды в пределах 50—60% значение  $\text{Co}:\text{CO}_2$  изменяется от 2,2 до 3,1, что обусловлено наложением процессов осаждения и взаимодействия осадка с маточным раствором. Примерно в том же интервале изменяется значение  $\text{Co}:\text{CO}_2$  и в смесях с молярным содержанием соды ниже 20%. Однако причина этого изменения иная и сводится, по-видимому, к обогащению осадка гидроокисью кобальта в начальный момент осаждения, когда осадок образуется в условиях практически полного разложения соды и резкого увеличения pH среды.

Рентгенографирование фазового состава осадков проводили методом порошка на установке УРС-55 с кобальтовым антикатодом.

Анализ полученных данных и сопоставление их между собой и с литературными сведениями для  $\text{CoCO}_3$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [9] (рис. 2) свидетельствует о том, что осадки, образующиеся в областях постоянных отношений  $\text{Co}:\text{CO}_2$ , представляют собой

индивидуальные соединения: одноосновный карбонат в области, где  $\text{Co}:\text{CO}_2$  равно 2,2, и двухосновный в области, где  $\text{Co}:\text{CO}_2$  равно 3,1.

**Список литературы:** 1. Kubo T. and Manabe K. — J. chem. Soc. Japan, ind Chem. Sect., 1964, 67, p. 504. 2. Avramov L. und Betshev Chr. Derivatographische Untersuchungen an einem basischen Kobaltcarbonat. — Zeit. für anorg. und allg. Chem., 1971, 383, s. 96—106. 3. Meigen W. — Ber. Nat. Ges. Freiburg, 1905, 15, s. 33—55. 4. Nanti T. — Ann. Chim. Phys., 1912, No. 27, p. 5—12. 5. Braun C. D. — Zeit. anal. Chem., 1867, 6, s. 76—123. 6. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. — Л.: Изд-во хим. лит., 1969. — 915 с. 7. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. — М.: ИЛ, 1960. — 450 с. 8. Ластовский Р. П. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. — М.: Госхимиздат, 1949. — 18 с. 9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. — 485 с.

УДК 546.88

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук, Т. А. ЗОЛЕНКО

### ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ ДИСУЛЬФИДА ТАНТАЛА 7, 7, 8, 8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНОМ

Как известно, материалы, полученные в результате интеркалирования слоистых монокристаллов дихалькогенидов переходных металлов, представляют значительный интерес для реализации джозефсоновского взаимодействия слоев в квазидвумерных структурах [1] и нефононного механизма сверхпроводимости [2—5].

Одним из интересных материалов для исследования этих эффектов является дисульфид тантала со слоистой структурой, который может быть интеркалирован различными металлами и органическими соединениями, входящими в вандервальсов промежуток между сэндвичами структуры  $2\text{H}-\text{TaS}_2$ .

Цель данной работы — изучить электрические свойства и кристаллическую структуру монокристаллов  $2\text{H}-\text{TaS}_2$ , интеркалированных электронно-акцепторными молекулами тетрацианохинодимера (ТЦХМ).

Исследования проводились на монокристаллах  $2\text{H}-\text{TaS}_2$ , выращенных методом газотранспортных реакций с использованием воды в качестве транспортирующего агента. Монокристаллы интеркалировались химически — при погружении в раствор литиевой соли тетрацианохинодимера в метиловом спирте с концентрацией 10 и 2,5 г/л, а также электрохимически в тех же растворах. Электрохимическое интеркалирование проводилось в трехэлектродной электрохимической ячейке, интеркалируемый кристалл — рабочий электрод — служил катодом. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насы-

щенного каломельного электрода. Вспомогательным электродом служил гладкий платиновый. Электрохимическое интеркалирование проводилось в гальваностатическом режиме током от 10 до 170 мка, время интеркалирования — 40 мин — 25 часов.

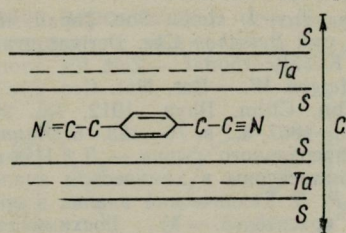


Рис. 1. Схема расположения интеркалианта ТЦХМ в слоистой структуре  $2\text{H-TaS}_2$

Размеры интеркалируемых монокристаллов: длина 1—3 мм, ширина до 1 мм, толщина 10—15 мкм.

На интеркалируемых монокристаллах исследована температурная зависимость сопротивления в интервале 77—300 К. На всех образцах измерения сопротивления проводились вдоль слоев мостом постоянного тока Р-4060.

Рентгенографически методом качания в камере Вайсенберга при  $\mu = 30^\circ$  определялся параметр  $C$  вдоль гексагональной оси структуры, перпендикулярной плоскости слоев.

В результате исследований установлено, что при интеркалировании происходит изменение параметра  $C$  от 12 Å, для исходного  $2\text{H-TaS}_2$  [6] до  $C = 18\text{Å}$ . Такое увеличение параметра кристаллической решетки соответствует расположению одного слоя молекул ТЦХМ в вандерваальсовом промежутке структуры  $2\text{H-TaS}_2$  (размеры молекул ТЦХМ определялись на кристаллическом ТЦХМ [7]).

Процесс построения интеркалированной структуры (рис. 1) с параметром  $C = 18\text{Å}$  идет через промежуточную двухфазную структуру, одна из фаз которой является исходным дисульфидом тантала, а вторая — интеркалированной структурой. Завершается процесс интеркалирования созданием по всему объему образца однофазной структуры с параметром решетки  $C = 18\text{Å}$ . Процесс интеркалирования приводит также к изменению электрических свойств кристаллов.

Сопротивление  $2\text{H-TaS}_2$ , интеркалированного ТЦХМ, всегда превышает сопротивление исходного  $2\text{H-TaS}_2$ . Температурная зависимость сопротивления исходного  $2\text{H-TaS}_2$ , имеющая металлический характер, переходит у двухфазной структуры к нестабильным скачущим кривым, характер которых может меняться в течение нескольких последующих измерений, но не стабилизируется. Однофазные образцы и образцы, содержащие небольшое количество исходной фазы  $2\text{H-TaS}_2$  при первом измерении  $R(T)$  имеют такой же характер, что и двухфазные, но при последующих измерениях кривая стабилизируется, сопротивление образцов после первого измерения  $R(T)$  возрастает и, как правило, при 2—3-м и последующих измерениях кривые  $R(T)$  совпадают. Кривая приобретает сложный харак-

тер — полупроводниковый при высоких температурах и металлический при низких (рис. 2). Сопротивление образцов и положение максимума на кривой связано в целом со степенью интеркалирования монокристалла.

Проведенные исследования кинетики интеркалирования показали, что структура полученных образцов и скорость по-

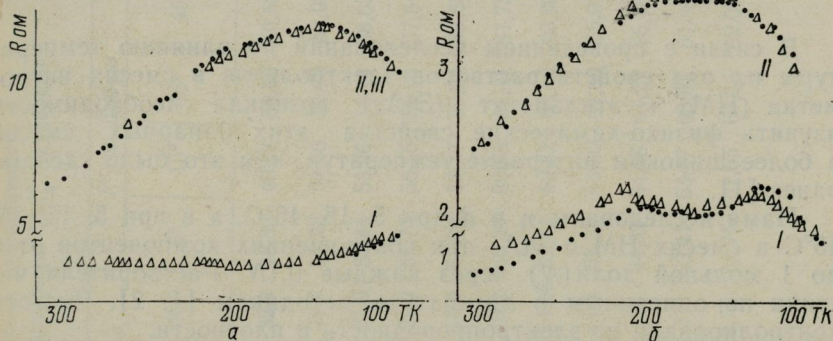


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления  $2H-TaS_2$  интеркалированного ТЦХМ в растворах с концентрацией 10 г/л: . — охлаждение;  $\Delta$  — нагревание; I — 1-я съемка, II — 2-я съемка, III — 3-я съемка; а — электрохимическое интеркалирование,  $i=22$  мка,  $t=12$  ч, образец однофазный; б — химическое интеркалирование;  $t=23$  ч, образец практически однофазный

строения интеркалированной структуры зависят от режима процесса интеркалирования; характера процесса — химическое или электрохимическое интеркалирование; продолжительности процесса; силы тока при электрохимическом интеркалировании; концентрации растворов интеркалянта и степени их отработки (количества проинтеркалированных в данном растворе образцов и срока хранения раствора). Большое количество факторов, влияющих на процесс интеркалирования, затрудняет получение идентичных образцов.

Таким образом, установлена корреляция между кристаллической структурой, параметрами процесса интеркалирования и электрическими свойствами  $2H-TaS_2$  интеркалированного ТЦХМ.

Список литературы: 1. Булаевский Л. Н., Кузий В. В. Влияние дефектов решетки и локализованных магнитных моментов на джозефсоновский ток в слоистых соединениях. — Физика низких температур, 1977, 3, № 6, с. 725—735. 2. Wexler C., Woolley A. M. Fermi surfaces and band structures of the  $2H$  metallic transition metal dichalcogenides. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1976, 9, 7, p. 1185—1200. 3. Gamble F. R., Klemm R. A., Osiecki I. H. e. a. Intercalation Compounds of Lauer Structure Crystals. — Bulletin of the American Physical Society, 1970, 15, 3, p. 395. 4. Ashwell G. I., Eley D. D., Wallwork S. C. e. a. The Crystal Structures of Free Radical Salts and Complexes. — Acta Crystal., 1977, B33, 3, p. 843—848.

В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук, С. А. БЕЛОУС

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ, ДЕНСИМЕТРИЧЕСКОЕ  
И ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ  
НИТРОМЕТАН-ЭТИЛАЦЕТАТ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 5—45°С**

В связи с проведением исследований по влиянию температуры на ряд свойств растворов электролитов в смесях нитрометан (НМ) — этилацетат (ЭтАс) возникла необходимость изучить физико-химические свойства этих бинарных смесей в более широком интервале температур, чем это было сделано ранее [1].

Нами исследованы  $\eta$  и  $d$  при 5, 15, 45°С, а  $\epsilon$  при 5, 15, 35, 45°С в смесях НМ с ЭтАс при соотношениях компонентов от 0 до 1 мольной доли ( $N$ ) через каждые  $0,1N$ . Растворители чистили по описанным в литературе методикам [1, 2]. Чистоту контролировали по электропроводности и плотности.

Плотность измеряли пикнометрически, вязкость — в вискозиметре Оствальда закрытого типа, диэлектрическую проницаемость — на компенсационной схеме, приведенной в работе [3]. Термостатирование проводили в водяном термостате. Точность термостатирования составила  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ .

Получены новые данные по вязкости, плотности и диэлектрической проницаемости при перечисленных температурах (таблица).

Качественно зависимость полученных величин от состава растворителя (рис. 1) подобна соответствующим зависимостям в работе [1], в которой на основе анализа изотерм свойство — состав сделано заключение об образовании ассоциатов между компонентами НМ — ЭтАс. Положение экстремумов на диаграммах указывает на стехиометрию образовавшихся ассоциатов.

Кроме того, температурное исследование вязкости позволило рассчитать энергию межмолекулярного взаимодействия в системе по уравнению Панченкова [4, 5]:

$$\eta = C\rho^{4/3}T^{1/2} [\exp(\epsilon_{AA}N_A^2 + 2\epsilon_{AB}N_A N_B + \epsilon_{BB}N_B^2) - 1],$$

где  $C$  — эмпирическая постоянная;  $N_A$ ,  $N_B$  — мольные доли компонентов;  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$ ,  $\epsilon_{AB}$  — энергия взаимодействия молекул компонентов друг с другом, которые в ккал/моль составляют для взаимодействия:  $\epsilon_{AA}$  — НМ — НМ — 1,79;  $\epsilon_{AB}$  — НМ — ЭтАс — 1,98;  $\epsilon_{BB}$  — ЭтАс — ЭтАс — 1,69. Это приближенные оценки энергий взаимодействия, однако видно, что наиболее прочными образуются смешанные ассоциаты. По-видимому, здесь нужно ожидать не только диполь-дипольное взаимо-

Состав, плотность  $d$ , вязкость  $\eta$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ ,  
поляризация по Дебаю  $P$ , энтальпия  $\Delta H_{\eta}^*$  и энтропия  $\Delta S_{\eta}^*$  активации  
вязкого течения

Молярная доля $\text{EtAc}$	Объемная доля $\text{EtAc}$ при $25^{\circ}\text{C}$	$d$ г/см <sup>3</sup>			$\eta$ (спз)			$\epsilon$				$P$ по Дебаю				$\Delta H_{\eta}^*$ ккал/моль	$\Delta S_{\eta}^*$ э.е
		$5^{\circ}$	$15^{\circ}$	$45^{\circ}$	$5^{\circ}$	$15^{\circ}$	$45^{\circ}$	$5^{\circ}$	$15^{\circ}$	$35^{\circ}$	$45^{\circ}$	$5^{\circ}$	$15^{\circ}$	$35^{\circ}$	$45^{\circ}$		
0,0000	0,0000	1,1575	1,1439	1,1036	0,7926	0,7240	0,5194	39,07	37,2	34,2	32,9	48,88	49,28	50,08	50,56	1,68	-0,0322
0,0715	0,1232	1,1290	1,1157	1,0759	0,7744	0,6989	0,4999	34,8	33,4	31,26	29,9	51,22	51,66	52,60	53,03	1,72	-0,03151
0,1477	0,2402	1,1017	1,089	1,0493	0,7609	0,6906	0,4907	29,7	29,1	27,1	25,9	53,44	53,96	58,14	58,63	1,70	-0,03277
0,2290	0,3514	1,0755	1,0624	1,0236	0,7473	0,6722	0,4733	25,87	24,6	22,7	21,9	55,78	56,15	56,94	57,54	1,76	-0,03132
0,3160	0,4574	1,0495	1,0375	0,9991	0,7246	0,6570	0,4642	21,9	21,09	19,69	18,9	57,98	58,37	59,24	59,65	1,74	-0,03276
0,4094	0,5584	1,0252	1,0134	0,9753	0,6924	0,6383	0,4425	19,2	18,5	16,96	16,2	60,39	60,75	61,41	61,75	1,79	-0,03140
0,5097	0,6548	1,0020	0,9905	0,9529	0,6753	0,6204	0,4410	16,3	15,8	14,6	14,06	62,44	62,82	63,49	63,86	1,67	-0,03638
0,6179	0,7468	0,9807	0,9684	0,9313	0,6609	0,6046	0,4243	12,9	12,6	12,06	11,6	63,33	63,80	64,80	65,07	1,74	-0,03422
0,7349	0,8349	0,9586	0,9467	0,9098	0,6132	0,5700	0,3980	10,6	10,2	6,7	9,36	64,32	64,46	65,27	65,46	1,65	-0,03772
0,8618	0,9191	0,9382	0,9264	0,8896	0,5930	0,5497	0,3989	8,2	7,9	7,4	7,2	63,47	63,47	63,67	59,39	1,52	-0,04290
1,0000	1,0000	0,9172	0,9062	0,8697	0,5631	0,5140	0,3741	6,4	6,2	5,9	5,75	61,75	61,65	61,96	62,09	1,52	-0,04288

действие ( $\mu_{\text{НМ}} = 3,54$ ;  $\mu_{\text{ЭтАс}} = 1,81$ ), а и в силу различной химической природы и свойств этих жидкостей (НМ — кислота и донор протонов; ЭтАс — основание и акцептор протонов) можно ожидать кислотно-основного и индукционного взаимодействия, приводящих к образованию ассоциатов нитрометана с этилацетатом.

Отклонение вязкости от аддитивных значений, рассчитанное по уравнению  $\eta = \eta_A N_A + \eta_B N_B$  (где  $\eta_A, \eta_B$  — вязкости НМ

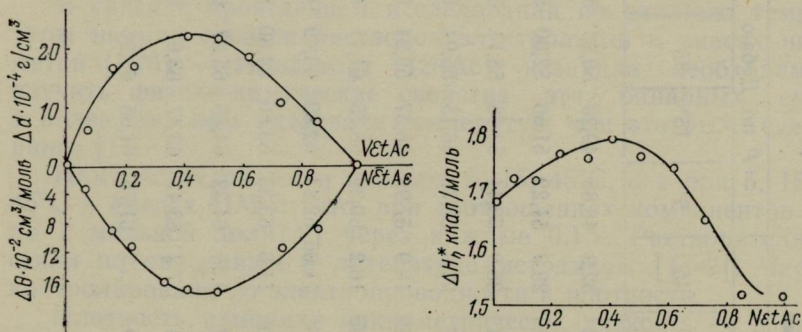


Рис. 1. Отклонения псевдо-молярного объема  $\Delta V$  и плотности  $\Delta d$  от аддитивности в смесях нитрометана с этилацетатом

Рис. 2. Зависимость энтальпии активации вязкого течения  $\Delta H_{\eta}^*$  от молярной доли этилацетата (ЭтАс)

и ЭтАс, а  $N_A, N_B$  — их молярные доли), вероятно, может быть объяснено тем, что понижение  $\eta$  вследствие разрушения ассоциатов одного вида не компенсируется повышением ее за счет образования ассоциатов другого состава.

На основании теории активированного комплекса [6] с использованием уравнения

$$\eta = \frac{hNd}{M} \exp[(\Delta H_{\eta}^* - T_{\Delta} S_{\eta}^*)/RT]$$

(где  $h$  — постоянная Планка;  $N$  — число Авогадро;  $M$  — относительная молекулярная масса;  $d$  — плотность) рассчитаны энтропия  $\Delta S_{\eta}^*$  и энтальпия  $\Delta H_{\eta}^*$  активации вязкого течения (таблица). Зависимость энтальпии  $\Delta H_{\eta}^*$  активации вязкого течения, вычисленной по Эйрингу, от состава растворителя проходит через максимум в области образования наиболее прочных смешанных ассоциатов (рис. 2).

Изотермы диэлектрической проницаемости не позволяют делать вывод об образовании межмолекулярных ассоциатов в бинарной системе, так как один из компонентов (НМ) ассоциирован. Рассчитанная по данным диэлектрической проницаемости поляризация по Дебаю имеет отклонение от линейной зависимости.

Список литературы: 1. Подольяко В. А., Михайлова Е. М. Физико-химический анализ смеси нитрометан — этилацетат. — Вестн. Харьк. ун-та, 1973, № 57. Сер. химия, вып. 4, с. 21—24. 2. Органические растворители/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М.: ИЛ, 1958. — 518 с. 3. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлькометрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах. — Приборы и техника эксперимента, 1971, т. 4, с. 92—95. 4. Панченков Г. М. Теория вязкости жидкостей. — М.—Л.: Гостоптехиздат, 1947. — 155 с. 5. Панченко Г. М. К вопросу о расчетах абсолютных значений вязкости жидкостей. — Журн. физ. химии, 1950, 24, вып. 11, с. 193—1406. 6. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: ИЛ, 1948. — 583 с.

УДК 541.13

Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук, Л. С. ЛАРИНА,  
А. П. РАДЧЕНКОВА

### О РЕГЕНЕРАЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПОМОЩИ ДОБАВОК НИТРАТА АЛЮМИНИЯ И ОКСИ КАЛЬЦИЯ

Необходимость поддержания высокой скорости травления алюминия и его сплавов в щелочном растворе, стабилизации его состава и свойств, а также резкого сокращения объема промышленных стоков и их очистки с целью удаления вредных веществ, утилизации отходов и более эффективного использования ценных веществ ставит серьезную проблему его регенерации.

Нами исследована возможность регенерации щелочного травильного раствора путем введения добавок  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и свежеприготовленной гидроокиси алюминия. Состав раствора определяли титриметрически [1]. Для обработки использовали «отработанные» растворы, полученные при химическом фрезеровании сплавов Д16 и В95 и растворением алюминия в  $\text{NaOH}$  (рис. 1, табл. 1—4). Как видно из рис. 1, введение  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в отработанный раствор приводит к резкому понижению содержания  $\text{NaOH}$ . Концентрация алюминия при этом изменяется в небольших пределах.

Степень снижения содержания алюминия в растворе при обработке нитратом алюминия зависит от  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Al}]$  и  $[\text{NaOH}]$  в регенерируемом растворе, его температуры и времени отстаивания (табл. 1). Опыты по изучению влияния  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  показали, что добавив соответствующее количество нитрата алюминия можно понизить содержание алюминия в «отработанном» растворе с 80—70 г/л до 40—30 г/л. Оптимальная температура обработки 30—40°.

Следует отметить, что при выпадении осадков, растворы приобретают структуру геля, которая разрушается при перемешивании. Использование осадков, полученных при обработке

Влияние  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  на убыль алюминия в регенерируемом растворе

$[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}], \text{г}$	Состав регенерируемого раствора, г/л			Состав фильтрата, г/л			Убыль алюминия, %	
	$\text{NaOH}_{\text{общ}}$	Al	$\text{NaOH}_{\text{своб}}$	$\text{NaOH}_{\text{общ}}$	Al	$\text{NaOH}_{\text{своб}}$	Al суммарный	Al регенерируемого р-ра
14,0	284,8	68,8	183,0	235,2	72,7	127,6	7,7	+ 5,7
18,0	284,8	68,8	183,0	223,7	72,7	116,1	11,1	+ 5,7
22,0	284,8	68,8	183,0	200,8	67,5	101,2	20,2	1,9
26,0	284,8	68,8	183,0	194,8	65,6	101,3	36,5	5,5
28,0	284,8	68,8	183,0	181,6	61,0	91,3	31,5	11,3
28,0*	284,8	68,8	183,0	198,4	79,9	80,1	10,2	+16,1
32,0	284,8	68,8	183,0	175,2	49,8	101,9	45,8	27,6
36,0	284,8	68,8	183,0	163,2	31,3	116,8	66,9	54,5
36,0*	284,8	68,8	183,0	160,0	43,6	96,0	54,0	36,6
40,0	284,8	68,8	183,0	113,6	34,6	62,5	64,5	51,6
**200,0	284,8	68,8	183,0	113,6	35,3	61,4	63,8	49,2
42,0	284,8	68,8	183,0	115,2	16,9	88,2	82,9	75,4
42,0*	284,8	68,8	183,0	139,2	32,4	91,3	67,2	52,9
29,0	310,0	68,8	208,6	185,6	56,2	102,5	48,7	18,3
** 203	310,0	68,8	208,6	178,6	59,3	90,7	33,9	13,8
30,0	310,4	68,8	208,6	180,2	45,9	112,2	49,2	33,3
**100,0	300,0	70,9	195,0	198,8	62,1	106,9	27,2	12,4
**182,0	300,0	70,9	195,0	188,4	45,2	121,6	49,6	36,2
28,0	300,0	70,9	195,0	185,6	37,8	139,6	53,3	33,1
30,0	300,0	70,9	195,0	182,4	22,3	149,4	75,9	68,5
32,0	300,0	70,9	195,0	171,2	18,4	144,0	80,4	74,1
**100,0	264,0	77,0	149,9	176,0	32,4	128,5	64,6	57,9
30	264,0	77,0	149,9	143,3	22,8	116,3	76,9	73,0

Примечание.  $V=100$  мл, \*\* 500—700 мл, продолжительность отстаивания 24—36 ч. Температура растворения нитрата алюминия 30—40°C, \* — 100°C.

нитратом алюминия, в качестве затравочных центров кристаллизации для регенерации «отработанных» растворов не дало положительных результатов. После суточного отстаивания концентрация алюминия в растворе практически не изменяется.

Образование осадка в «отработанных» алюминатных растворах при добавлении нитрата алюминия объясняется снижением величины отношения  $\text{OH}^- : \text{Al}^{3+}$ , которое определяет степень устойчивости алюминатного раствора. Кроме того, повышение концентрации алюминия способствует агрегированию гидроксоалюминатных ионов [2, 3]. Повышение устойчивости, наблюдаемое при регенерации «отработанных» растворов с увеличением температуры до 100°C (табл. 1), возможно, связано с разрушением образующихся агрегатов.

## Влияние концентрации и размера частиц СаО на убыль алюминия в «отработанных» растворах

[СаО], г	Степень дисперсности, мм	Состав „отработанного“ раствора, г/л			Состав фильтрата, г/л			Убыль алюминия	
		NaOH <sub>общ</sub>	Al	NaOH <sub>своб</sub>	NaOH <sub>своб</sub>	Al	NaOH <sub>своб</sub>	г/л	%
1,0	0, —0,1	310,4	68,8	208,6	268,8	54,9	187,6	13,9	20,2
1,0	0,1 —0,25	310,4	68,8	208,6	272,8	55,8	190,3	13,0	18,9
1,0	0,25—0,50	310,4	68,8	208,6	274,4	55,6	192,1	13,2	19,2
1,0	0,50—1,0	310,4	68,8	208,6	276,8	55,4	194,8	13,4	19,5
3,0	0 —0,10	310,4	68,8	208,6	251,1	42,7	187,9	26,1	37,9
3,0	0,1 —0,25	310,4	68,8	208,6	252,5	42,7	189,0	26,1	37,9
3,0	0,25—0,50	310,4	68,8	208,6	239,5	40,4	179,8	28,4	41,3
3,0	0,50—1,0	310,4	68,8	208,6	252,8	42,4	190,0	26,4	38,4
3,0	0 —1,0	310,4	68,8	208,6	256,0	45,0	189,4	23,8	34,6
3,5	0 —0,10	310,4	68,8	208,6	233,0	37,4	177,5	31,4	45,6
3,5	0,10—0,25	310,4	68,8	208,6	249,6	40,0	190,5	28,8	41,9
3,5	0,25—0,50	310,4	68,8	208,6	234,8	37,1	180,0	31,7	46,1
3,5	0,50—1,0	310,4	68,8	208,6	262,9	40,5	202,4	28,3	41,1
3,5	0 —1,0	310,4	68,8	208,6	257,6	42,0	195,5	26,8	39,0
4,0	0 —0,10	310,4	68,8	208,6	238,4	34,2	187,8	34,6	50,3
4,0	0,10—0,25	310,4	68,8	208,6	249,6	40,0	190,5	28,8	41,9
4,0	0,25—0,50	310,4	68,8	208,6	224,4	34,9	172,7	33,9	49,3
4,0	0,50—1,0	310,4	68,8	208,6	251,2	37,4	196,4	31,4	45,6
4,0	0 —1,0	310,4	68,8	208,6	249,6	39,3	191,6	29,5	42,9
4,5	0 —1,0	310,4	68,8	208,6	240,0	33,7	190,2	35,1	51,0
5,0	0 —1,0	310,4	68,8	208,6	212,8	29,5	175,0	39,3	57,1
3,0	0 —0,10	275,2	43,9	210,2	220,8	22,9	187,0	21,0	47,8
4,0	0 —0,10	275,2	43,9	210,2	225,6	18,9	197,6	25,0	57,0
4,0	0 —0,10	264,0	77,0	149,9	202,0	46,0	134,1	31,0	40,3
3,0	0,10—0,25	264,0	77,0	149,9	206,4	50,7	128,9	26,3	34,2
4,0	0,10—0,25	264,0	77,0	149,9	212,8	47,9	141,8	29,1	37,8

Примечание. Объем раствора 50 мл, температура 80°, продолжительность реакции 20 мин.

Оксид кальция столь же эффективно связывает алюминий в регенерируемых растворах, как и нитрат алюминия. Удаление растворенных алюминатов щелочных металлов происходит в результате образования на поверхности частиц СаО, нерастворимых в щелочном растворе соединений типа Са<sub>3</sub>Аl<sub>2</sub>(ОН)<sub>12</sub>. Реакция идет 10—20 мин, температура 80—100°С. Образующиеся в результате реакции твердофазные продукты частично адсорбируют на своей поверхности гидроксид натрия. Объем раствора значительно уменьшается вследствие испарения воды и поглощения ее осадком. (Реакция проходит с большим вы-

делением тепла, раствор бурно вскипает). Поэтому осадки на фильтрах промывались водой и промывные воды в количестве 30—40% от исходного объема добавлялись в фильтрат.

Судя по данным табл. 2, количество связанного алюминия растет с увеличением концентрации окиси кальция в обрабатываемом растворе и почти не зависит от степени дисперсности

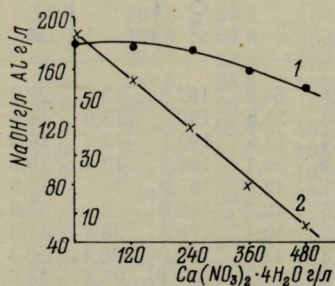
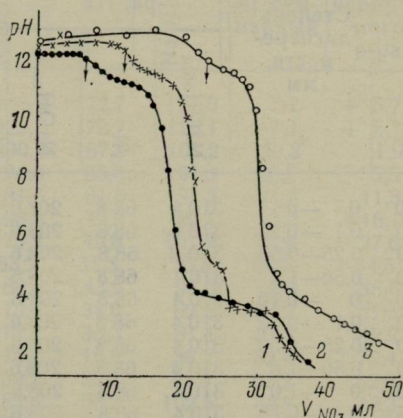


Рис. 1. Влияние  $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$  на  $[Al]$  и  $[NaOH \text{ свобод}]$  в регенерируемом растворе: 1 —  $[Al]$ ; 2 —  $[NaOH \text{ свобод}]$

Рис. 2. Влияние  $V_{HNO_3}$  на pH регенерируемого раствора. Состав раствора, г/л: 1 — NaOH общ 91; Al 19,8; NaOH свобод 61,9; 2 — NaOH общ 80; Al 20,16; NaOH свобод 50,16; 3 — NaOH общ 131,2; Al 18,36; NaOH свобод 104,03



в пределах размера частиц 0—1 мм. Окись кальция при концентрации 3—4 г/50 мл связывает 35—50% алюминия при содержании его в растворе 68 г/л, 48—57% при  $[Al] \approx 44$  г/л и 34—40% при  $[Al] \approx 77$  г/л.

Исследование растворения сплава Д16 в фильтрах растворов, обработанных  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и CaO, подтвердило повышение травильной активности фильтратов по сравнению с регенерируемыми растворами. Фильтрат после обработки CaO имеет такую же скорость растворения сплава, как и рабочий раствор того же состава. В фильтрате не обнаружены ионы кальция. Вместе с гидроксоалюминатными ионами окись кальция может связать карбонат, сульфат и сульфид-ионы. Необходимо отметить, что при обработке CaO практически не снижается  $[NaOH_{\text{своб}}]$ . При использовании в качестве регенеранта  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  требуется корректировка  $[NaOH]$ .

Нами также исследована возможность утилизации промышленных стоков, образующихся при химическом фрезеровании алюминия и его сплавов в щелочных растворах, путем добавления минеральных кислот. pH-метрическое титрование этих растворов азотной кислотой позволило найти значение pH, при котором наблюдается интенсивное выделение осадка. В этих

точках определялся состав раствора (рис. 2 — точки указаны стрелками, табл. 3). В дальнейшем эта величина  $pH \approx 12$  — поправки на солевой состав раствора не вводились — была использована в качестве критерия при обработке регенерируемых растворов серной и соляной кислотами (табл. 4).

Таблица 3

Влияние объема ( $V_{HNO_3}$ )  $HNO_3$  на убыль алюминия в растворах, полученных растворением сплавов Д16 и В95\*  $[HNO_3] = 1M$ , объем раствора для титрования 10 мл

Состав исходного раствора, г/л			$V_{HNO_3}$	pH	Состав фильтрата, г/л			Убыль алюминия, %
NaOH <sub>общ</sub>	Al	NaOH <sub>своб</sub>			NaOH <sub>общ</sub>	Al	NaOH <sub>своб</sub>	
131,2	18,4	104,0	24	11,9	8,8	5,1	1,2	66,6
91,0	19,8	61,9	13	12,0	12,8	7,7	1,4	60,6
91,0**	19,8	61,9	13	12,2	14,6	8,0	2,9	60,1
80,0*	20,2	50,2	7	12,1	26,0	12,5	7,5	37,3

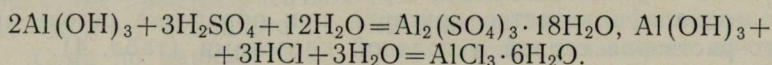
Таблица 4

Обработка «отработанных» растворов  $H_2SO_4$  и  $HCl$ \* кислотами, объем раствора (обрабатываемого) 50 мл

pH	Состав отработанного раствора, г/л		Состав фильтрата, г/л		Убыль алюминия, %	Навеска, г	Al <sub>эксп</sub>	Al <sub>теор</sub>	Al <sub>эксп</sub> / Al <sub>теор</sub>
	NaOH <sub>общ</sub>	Al	NaOH <sub>общ</sub>	Al					
11,7	NaOH <sub>общ</sub>	195,2	NaOH <sub>общ</sub>	80,0	63,8	1,030	0,090	0,0834	107
	Al	72,0	Al	25,9					
	NaOH <sub>своб</sub>	88,7	NaOH <sub>своб</sub>	41,7					
10,2	NaOH <sub>общ</sub>	195,2	NaOH <sub>общ</sub>	Следы	100,0	1,0452	0,0848	0,0867	97,0
	Al	72,0	Al	не обн.					
	NaOH <sub>своб</sub>	88,7							
11,0	NaOH <sub>общ</sub>	47,0	NaOH <sub>общ</sub>	28,8	65,1	—	—	—	—
	Al	17,2	Al	8,0					
	NaOH <sub>своб</sub>	11,6	NaOH <sub>своб</sub>	17,0					
12,3*	NaOH <sub>общ</sub>	188,8	NaOH <sub>общ</sub>	64,0	55,8	0,8728	0,090	0,0976	92,2
	Al	60,5	Al	26,6					
	NaOH <sub>своб</sub>	99,5	NaOH <sub>своб</sub>	19,2					
					1,1775	0,1260	0,1318	95,6	

Следует отметить, что кривые титрования «отработанных» растворов имеют вид кривых кислотно-основного титрования, т. е. идет, в основном, титрование щелочи кислотой. Состав фильтрата в анализируемых точках почти не зависит от того, прибавляется ли кислота во времени или сразу (табл. 3, \*\*).

Полученные осадки растворялись в рассчитанных [4] количествах кислоты. Реакция идет согласно уравнениям



В навесках предполагаемого сульфата и хлорида алюминия содержание алюминия рассчитывалось ( $\text{Al}_{\text{теор}}$ ) и определялось после растворения в 5% растворе  $\text{NaOH}$  [1] ( $\text{Al}_{\text{эксп}}$ ). Из приведенных в табл. 4 результатов видно, что при обработке осадков образуются преимущественно  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ полученных результатов позволил установить, что с помощью соответствующих добавок можно понизить содержание алюминия в щелочных травильных растворах на 50—100%. Образующийся осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  можно превратить в коагулянты.

**Список литературы:** 1. Молот Л. А. Аналитическая химия алюминия. — Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1971. — 135 с. 2. Еремин Н. И., Волохов Ю. А., Миронов В. Е. Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов. — Усп. химии, 1974, 43, вып. 2, с. 224—251. 3. Ганевев И. Г. К вопросу о строении и составе высокотемпературных щелочных алюминатных растворов. — Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, вып. 8, с. 2041—2043. 4. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.

УДК 543.422

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, А. Е. БАЖЕНОВА

### ВЛИЯНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ФАЗ И ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Метод растворимости широко используется для изучения сложных равновесий в водных растворах [1].

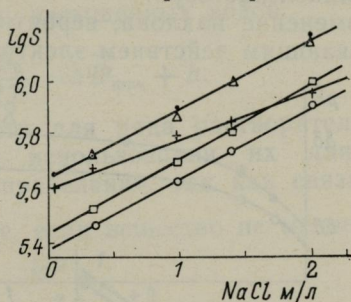
Разработанный в последнее время подход к измерению полного набора параметров, характеризующих равновесия в водных растворах [2], с неизбежностью включает использование для определения активности незаряженных частиц одного из типов межфазового распределения: растворимости, летучести или экстракции, которая обладает наибольшими возможностями при такого рода измерениях.

Смешанные константы протонизации аналитических реагентов измеряются в водно-солевых растворах чаще всего потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. В связи с этим в случае использования этих констант при разработке и оптимизации методик экстракционно-фотометрического анали-

за возникает вопрос, как велики изменения в величинах смешанных констант за счет взаимной растворимости фаз в условиях применения реагента?

В работе [3] приведены результаты измерения методом растворимости и распределения смешанных констант и коэффициентов активности незаряженной частицы ализарин-комплексона в водно-солевых растворах с такими растворителями: че-

Рис. 1. Изменение растворимости ПАН в водно-солевых растворах, насыщенных органическими растворителями:  $\Delta$  — в растворах NaCl;  $\triangle$  — то же, насыщ.  $\text{CCl}_4$ ;  $+$  — то же, насыщ.  $\text{CHCl}_3$ ;  $\square$  — то же, насыщ.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ;  $\circ$  — то же, насыщ.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$



тыреххлористым углеродом, бутилацетатом, гексильовым спиртом и диэтиловым эфиром. Результаты, совпадающие с полученным методом растворимости в пределах ошибок измерения, имели место только для четыреххлористого углерода, а для гексильового спирта, например, смешанные константы при ионной силе 3 м/л отличались более чем в 4 раза.

Очевидно, использование констант, измеренных потенциометрически, спектрофотометрически и т. п. для расчета равновесного состава в системе водно-солевой раствор — реагент — гексильовый спирт, приведет к неправильным результатам. Однако в этом случае различие в параметрах равновесий может определяться не только взаимной растворимостью фаз, но и другими причинами, например, неучтенным равновесием экстрагируемости возможных ионных ассоциатов.

В целях более определенного ответа на вопрос о влиянии взаимной растворимости фаз на величины смешанных констант протонизации проведены измерения растворимости реагента и констант протонизации в водно-солевых растворах и в тех же растворах, насыщенных органическим растворителем.

Судя по зависимостям рис. 1 имеют место существенные различия в растворимости реагента (смещение по оси ординат) и небольшие изменения, кроме  $\text{CHCl}_3$ , в коэффициентах активности нейтральной частицы (изменение угла наклона сравнительно с растворами, не насыщенными растворителями), т. е. использование этих растворителей, кроме  $\text{CHCl}_3$ , не вызывает больших опасностей при измерении активности незаряженной частицы ПАН, если за стандартное состояние, как обычно, принимать растворы с нулевой ионной силой.

Сравнительное измерение смешанных констант, проведенное в водно-солевых растворах и в этих же растворах, насы-

ценных соответствующим растворителем, показывает во всех случаях, кроме растворов, насыщенных четыреххлористым углеродом, существенное различие этих величин. Как и следовало ожидать, высокая взаимная растворимость воды — гексилового спирта, воды — диэтилового эфира приводит к завышению  $pK$  (рис. 2), по-видимому, в результате понижения диэлектрической постоянной раствора.

Изменение наклона, вероятно, связано с высаливающим или всаливающим действием электролита на органический раствори-

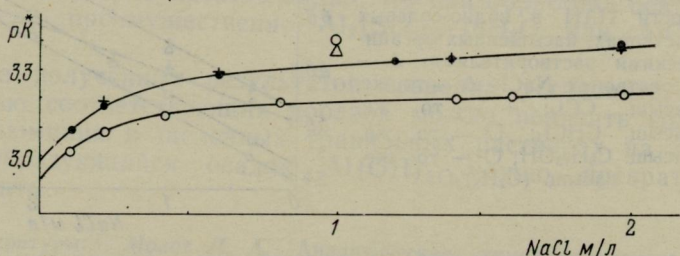


Рис. 2. Зависимость  $pK^*$  ПАНа от концентрации NaCl: 1 — в водно-солевых растворах; 2 — то же, насыщ.  $CCl_4$ ; 3 — то же, насыщ.  $CHCl_3$ ; 4, 5 — то же, насыщ.  $(C_2H_5)_2$  и  $C_6H_{13}OH$  соответственно при одной ионной силе

тель в водной фазе, что в наибольшей степени заметно в растворе с хлороформом. Однако о причинах наблюдаемых влияний малых добавок органических растворителей на параметры равновесий однозначно говорить пока нет оснований. Так, добавки хлороформа понижают диэлектрическую постоянную воды [6], но на рис. 2 значения  $pK^*$  в растворах, насыщенных хлороформом, ниже соответствующих величин в водно-солевых растворах без добавки растворителей, тогда как в растворах со спиртом и эфиром они выше. Возможно, это связано с акцепторными свойствами хлороформа в отличие от эфира и спирта. Тогда взаимодействие молекул хлороформа с нейтральной, наиболее донорной частью реагента приводит к смещению равновесия  $H_3A^+ \rightleftharpoons H_2A + H^+$  в сторону диссоциации, т. е. к понижению  $pK^*$ . Тем более, что все эти измерения проведены в безбуферной системе с  $2,8 < pH < 4$ . Видимо наблюдаемые эффекты являются суммарным следствием многих причин, что требует более систематического специального их исследования.

Согласно рис. 2 набор параметров кислотно-основных равновесий в водно-солевых растворах ПАНа может быть использован без поправок для расчета равновесного состава или изучения комплексообразования в двухфазной системе только с  $CCl_4$ .

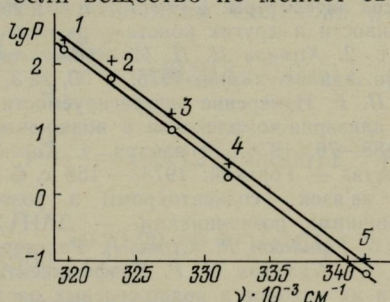
Все эти обстоятельства указывают на принципиальное значение задачи правильного выбора растворителя при исследовании равновесий в водных растворах методом распределения.

Основные приемы и рекомендации при выборе растворителя-экстрагента приведены в соответствующих монографиях [1, 4]. Во многих случаях можно использовать описанную в работе [5] эмпирическую зависимость показателей констант распределения  $P$  вещества между водой и органическими растворителями и положением максимума полосы поглощения  $\tilde{D}_{\max}$  в соответствующих растворителях, насыщенных водой:

$$\lg P = \frac{\mu - \mu_0}{2,3 RT} = a \tilde{D}_{\max} + b. \quad (1)$$

Выполнение этой зависимости для ряда растворителей уже ориентирует на возможность использования их для изучения равновесий методом распределения, так как связь  $\lg P$  —  $\tilde{D}_{\max}$  линейна в том случае, если вещество не меняет своего

Рис. 3. Связь  $\lg P$  с  $\tilde{\nu}_{\max}$  в различных растворителях для  $n$ -нитрофенола: — ионная сила — 0,01 м/л; — ионная сила — 2,0 м/л; 1 —  $\text{CCl}_4$ ; 2 —  $\text{CHCl}_3$ ; 3 —  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ; 4 —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ; 5 —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$



состава и характера ближней сольватации в обеих фазах.

Параллельное смещение прямой при значительном изменении концентрации электролита в водной фазе можно использовать как критерий выбора растворителя для измерения параметров равновесия в водных растворах в соответствующем интервале ионных сил. На рис. 3 показана зависимость (1) для  $n$ -нитрофенола с разными ионными силами водного раствора. При изменении коэффициентов активности  $n$ -нитрофенола методом распределения ( $\text{CCl}_4$ ) и растворимости в работе [7] были получены несовпадающие результаты и высказаны сомнения не в пользу метода растворимости. Естественно, для этой системы было удобно опробовать предлагаемый вариант выбора растворителя.

Из рис. 3 видно, что все обозначенные на нем растворители могут быть использованы для измерения константы протонизации и активностей равновесных частиц  $n$ -нитрофенола. Был

Ионная сила	Растворимость [7]	Распределение	
		в $\text{CCl}_4$ [7]	в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
1,0	0,169	0,161	0,160
2,0	0,284	0,301	0,298
3,0	0,374	0,463	0,469

выбран диэтиловый эфир, вызывающий наибольшие сомнения в правильности выбора, вследствие высокой его растворимости в воде. Однако результаты измерения коэффициентов активности,  $\lg f_{\text{МА}}$  *n*-нитрофенола (таблица), полученные разными методами (случайные ошибки измерения не более 0,005 lg ед.), доказывают правильность используемого критерия, поскольку коэффициенты активности *n*-нитрофенола измерены независимо с использованием эфира и  $\text{CCl}_4$  совпадают, а те же величины, измеренные по растворимости, значительно отличаются, что подтверждает справедливость сомнений в правильности результатов, измеренных по растворимости. Таким образом, зависимость (1) может быть использована при выборе органического растворителя для изучения равновесий в водно-солевых растворах.

**Список литературы:** 1. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. — М.: Мир, 1965. — 564 с. 2. *Комарь Н. П.* Измерение параметров равновесия в растворах. — Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, № 3, с. 421—442. 3. *Перьков И. Г., Чапланов П. Е.* Измерение экстрагируемости, растворимости и констант диссоциации ализарин-комплексона в водно-солевых растворах. — Депон. ВИНТИ, № 188—76, 1976, 22 января. 4. *Коренман И. М.* Экстракция органических веществ. — Горький: 1973. — 158 с. 5. *Полковниченко I. T., Перьков I. G.* Про зв'язок сольватохромії з розподілом речовини між водою та органічними розчинниками. — ДАН УРСР, сер. Б., 1974, № 8, с. 729—731. 6. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов, — М.: ИЛ, 1963. — 646 с. 7. *Сумская Н. Р.* Коэффициенты активности пара- и метанитрофенолов и их анионов в водно-солевых растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 1975.

УДК 541.8.532.7

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук,  
И. Т. ПОЛКОВНИЧЕНКО, канд. хим. наук,  
Л. В. ТОКАРЬ, ТЫ ВЬ ЕТ ШАНГ

### ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТИ 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РАСТВОРИМОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Широко используемый в аналитической химии 1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) [1] образует со многими металлоионами водорастворимые комплексы, поэтому представление об активности его равновесных частиц в водных растворах необходимо при изучении и использовании его комплексообразующих свойств.

Растворимость *S* и распределение *P* нейтральных молекул ПАР нельзя измерить независимо от кислотно-основных равновесий, поэтому эти величины определяли измерением общей

растворимости  $L_i$  и коэффициента распределения  $q_i$  при разных рН ( $h_i$ ) и рассчитывали по уравнениям

$$P = q_i (1 + \overset{*}{K}_2 h^{-1} + \overset{*}{K}_1^{-1} h_i) \quad (1), \quad S = L_i (1 + \overset{*}{K}_2 h_i^{-1} + \overset{*}{K}_1^{-1} h_i)^{-1} \quad (2),$$

где  $\overset{*}{K}_1 \equiv K_1 \varphi_{H_2A} \varphi_{H_3A}^{-1}$ ,  $\overset{*}{K}_2 \equiv K_2 \varphi_{HA} \varphi_{H_2A}^{-1}$  — смешанные константы диссоциации ПАР;  $\varphi_{HjA}^{j-a}$  — обратные коэффициенты активности соответствующих равновесных частиц;  $i$  — индекс числа измерений при выбранной ионной силе.

Величины  $\overset{*}{K}_1$ ,  $\overset{*}{K}_2$  и их термодинамические значения измерены спектрофотометрическим методом, как в работе [2], и при нескольких ионных силах проверены совокупным расчетом  $S$ ,  $\overset{*}{K}_1$ ,  $\overset{*}{K}_2$  по уравнению (2) способом наименьших квадратов.

Изменение  $S$  и  $P$  от ионной силы  $i$  (м/л), создаваемой NaCl и KCl (0,1—3,0 м/л), описывается уравнением Сеченова и

$$\lg f_{H_2A}^{NaCl} = \lg \frac{S_0}{S} = K_S i = \lg \frac{3,17 \cdot 10^{-5}}{S} = (0,218 \pm 0,005) i, \quad (3)$$

$$\lg f_{H_2A}^{KCl} \equiv \lg \frac{S_0}{S} = K_S i = \lg \frac{3,17 \cdot 10^{-5}}{S} = (0,212 \pm 0,006) i, \quad (4)$$

$$\lg f_{H_2A}^{NaCl} \equiv \lg \frac{P}{P_0} = K_S i = \lg \frac{P}{0,483} = (0,22 \pm 0,01) i \text{ CCl}_4. \quad (5)$$

Константы высаливания  $K_S$  растворимости  $S_0$  (растворимость при  $i=0$ ) и распределения  $P_0$  (константа распределения при  $i=0$ ) как параметры уравнений (3)—(5) определены способом наименьших квадратов по усредненным из четырех измерений  $S$  и  $P$  в наборе ионных сил (таблица).

Изменение  $\lg f_{H_2A}$ ,  $\lg S$  и  $\lg P$  от ионной силы в водных растворах нитрата натрия

$i$ м/л	$-\lg S$ $-\lg P$	$\Delta_S \cdot 10^3$ $\Delta_P \cdot 10^3$	$\lg f_{H_2A}$	$i$ м/л	$-\lg S$ $-\lg P$	$\Delta_S \cdot 10^3$ $\Delta_P \cdot 10^3$	$\lg f_{H_2A}$
0,108	4,493	12	-0,007	1,408	4,517	14	0,017
	0,316	24	0,000	1,708	4,537	8	0,037
0,208	4,465	15	-0,035	2,008	4,564	18	0,064
0,408	4,511	21	0,011	—	0,242	25	0,074
0,608	4,484	9	-0,016	2,608	4,643	22	0,134
0,808	4,486	11	-0,014	3,008	4,653	7	0,153
1,008	4,494	6	-0,006	—	0,161	26	0,155
—	0,321	9	-0,005	—	—	—	—

Примечание.  $\Delta_S$ ,  $\Delta_P$  — доверительные интервалы с надежностью 0,95 при числе измерений 4 для растворимости и распределения соответственно.

Измерение растворимости и распределения проводили при  $(25+0,5)^{\circ}\text{C}$  и  $3,9 \leq \text{pH} \leq 4,4$ . Концентрацию ПАР в водной фазе измеряли фотометрированием (СФ-4А) при длине волны 390 нм растворов, подкисленных HCl до  $\text{pH} \approx 0,3$ .

Результаты измерений коэффициентов активности ПАР в растворах NaCl не описываются линейной зависимостью от  $i$  и представлены таблицей.

Методы растворимости и распределения в пределах ошибок измерения дают одинаковые коэффициенты активности ПАР, в том числе и в растворах  $\text{NaNO}_3$ .

Последнее обстоятельство показывает, что, как и в работе [3], особое влияние нитрат иона на гетерогенные равновесия изучаемого вещества связано с изменением его состояния только в водной фазе.

**Список литературы:** 1. *Anderson R. G., Nikless G.* Heterocyclic Azo Dyestuffs in Analytical Chemistry. — Analyst, 1967, 97, p. 207—237. 2. *Перьков И. Г., Полковниченко Т. Т., Чапланов П. Е.* Изучение равновесий протонизации в системах 1-(2-пиридилазо)-резорцин — вода — NaCl, KCl. — Журн. физ. химии, 1974, т. 48, с. 1065. — Депон. ВИНТИ. № 7680—73. 3. *Полковниченко И. Т., Перьков И. Г.* Коэффициенты активности 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в водных растворах электролитов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974, т. 17, с. 755—756.

УДК 542.953.2+543.422+547.515

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

### ЦИКЛИЧЕСКИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КЕТОНЫ. III. 4-МЕТИЛ-2,6-ДИАРИЛИДЕН-1-ЦИКЛОГЕКСАНОНЫ

В настоящей работе осуществлен синтез и исследование свойств систематического ряда 4-метил-2,6-диарилден-1-циклогексанонов (I—X), представляющих пример кросс-конъюгированных молекул. Среди соединений этого ряда описаны лишь отдельные представители (см. примечание к таблице) и в основном изучены их химические свойства. Имеется также указание [1] на то, что диметоксипроизводное (кетон III) обладает фотохромными свойствами.

Синтез кетонов I—X осуществлен в условиях реакции кротоновой конденсации: соответствующий ароматический альдегид вводился во взаимодействие с 4-метилциклогексаноном (мольное отношение 2:1, кетоны I—VII), либо с 4-метил-2-(4'-анизилиден)-1-циклогексаноном (мольное отношение 1:1, кетоны VIII—X) в спиртоводной среде в присутствии щелочного катализатора — 10% раствора NaOH. Полученные соединения охарактеризованы с помощью УФ, ИК и ЯМР-спектров; соответствующие данные представлены в таблице.

ИК спектры соединений I—X подтверждают их строение. Так, в частности, соотношение пиковых интенсивностей полос  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$  составляет примерно 1 : 3, что типично для фиксированных s-цис-структур. В случае диметиламинопроизводного IV это приводит к тому, что карбонильная полоса является одной из наиболее слабых полос в области 800—1700  $\text{см}^{-1}$ . Менее однозначно эти спектры отражают электронное влияние заместителя, введенного в ароматическое кольцо, на величину  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Решающую роль в этом, несомненно, играют удаленность заместителя и недостаточно высокий трансмиссионный фактор промежуточной двойной связи [2].

ПМР-спектры полностью подтверждают состав молекул (таблица). Ранее [3] высказывалось предположение, что электронное взаимодействие заместителя с карбонильной группой должно отражаться на степени копланарности сопряженной цепи. В свою очередь, это отразится на конформации циклогексанового цикла. К сожалению, в ПМР спектрах, измеренных при частоте 60 МГц, эти эффекты трудно оценить. Наиболее однозначно фиксируется геминальная константа спин-спинового взаимодействия  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}$  в 4-положении цикла ( $J=5,8$  Гц), однако к конформационным изменениям она, как и следовало ожидать, не чувствительна. Остальные протоны цикла образуют сложную мультиплетную систему сигналов в области 1,50—3,25 м. д., расшифровка которой требует записи ПМР спектра при более высокой частоте.

В симметрично замещенных кетонах II—VI протоны ароматических колец дают достаточно упрощенную спектральную картину, позволяющую трактовать их как  $A_2B_2$  систему ( $J_{AB} = 9$  Гц). Это, несомненно, следствие достаточно большой скорости вращения арилов и обусловленного этим усреднения сигналов.

С карбонильной группой сопряжен  $\beta$ -протон, что находит отражение в ПМР-спектрах исследуемых соединений. Как видно из таблицы, значения  $\delta$  этого протона изменяются симбатно электронному эффекту замещающей группы R, находящейся в сопряжении с группой  $\text{C}=\text{O}$ .

Для кросс-конъюгированных систем, каковыми являются кетоны I—X, в теоретическом плане представляет интерес вопрос о проявлении эффекта Киприанова [4]. В случае  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кетонов имеются разные данные. Согласно работе [5], в электронных спектрах диарилденацетонов его наблюдали; для монозамещенных 2,6-добензилиден-1-циклогексанона [6] отмечено проявление лишь интенсивной длинноволновой полосы. Различия в их спектральных свойствах были объяснены неравноценностью их конформационных свобод [6].

Как видно из данных таблицы, спектры поглощения, измеренные в этаноле или октане, типичны для данного класса соединений и в длинноволновой области содержат лишь одну

## Характеристики кетонов общей формулы: 4-метил-2-(4-R'-бензилиден)-6-(4-R-бензилиден)-1-циклогексанов

№ соединения	R, R'	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %	ИК-спектры (в KBr)		ПМР-спектры (δ, м.д., в CDCl <sub>3</sub> )					УФ-спектры λ <sub>макс</sub> (ε <sub>макс</sub> · 10 <sup>-3</sup> )	
				ν <sub>C=O</sub>	ν <sub>C=C</sub>	CH <sub>3</sub>	β-H	R	орто-H	мета-H	Октан	Этанол
I	H, H	99 <sup>a</sup>	70	1670	1610	1,03	7,74	7,34	7,34	7,34	320(22,1), 232(16,3)	325(26,2), 233(15,0)
II	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	136 <sup>б</sup>	38	1672	1605	1,03	7,75	2,30	7,28	7,17	331(24,7), 236(18,5)	340(30,0), 237(16,2)
III	OCH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub>	146 <sup>в</sup>	67	1664	1600	1,08	7,77	3,80	7,42	6,93	349(26,7), 241(20,3)	361(33,4), 246(19,5)
IV	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	218	54	1655	1586	1,10	7,78	2,98	7,43	6,73	405 <sup>г</sup> , 330 пл, 268	456 <sup>г</sup> , 320, 272
V	Cl, Cl	165	99	1666	1606	1,07	7,73	—	7,34	7,36	325(29,3), 237(20,7)	334(21,9), 236(17,9)
VI	Br, Br	171	75	1662	1605	1,07	7,72	—	7,30	7,52	326(26,6), 238(20,8)	334(22,3), 238(18,0)
VII	NO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	210	86	1676	1617	—	—	—	—	—	347 <sup>г</sup> , 300 пл, 240 пл	350 <sup>г</sup> , 324 пл, 250 пл
VIII	OCH <sub>3</sub> , H	93	45	1664	1606	1,05	7,77	3,77	7,36 <sup>д</sup>	6,92 <sup>е</sup>		
IX	OCH <sub>3</sub> , Cl	150	95	1665	1606	1,07	7,73	3,82	7,42 <sup>е</sup>	6,94 <sup>е</sup>		
									7,05 <sup>ж</sup>	8,20 <sup>ж</sup>		
X	OCH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	177	90	1674	1610	1,08	7,75	3,80	7,42 <sup>е</sup>	6,92 <sup>е</sup>		
									7,33 <sup>ж</sup>	7,33 <sup>ж</sup>		

Примечание: а — T<sub>пл</sub> 98—99° [7]; б — T<sub>пл</sub> 135° [8]; в — T<sub>пл</sub> 144—145° [1]; г — спектры измерены качественно из-за низкой растворимости веществ; д — мультиплет от орто-протонов кольца А и протонов кольца Б; е — сигналы протонов кольца А; ж — сигналы протонов кольца Б. (А — арил с R, Б — арил с R'). ПМР спектры измерены при частоте 60 МГц.

интенсивную полосу поглощения. Асимметричность этой полосы позволяет предсказать наличие в ее коротковолновой части скрытой полосы поглощения, о чем более убедительно можно говорить, используя квантовохимические расчеты. Однако уже из этих данных следует, что столь характерного эффекта Киприанова, как это отмечалось в работе [4], в спектрах исследуемых соединений не наблюдается.

$\pi$ - $\pi$ -Электронная природа длинноволновой полосы подтверждается ее высокой интенсивностью и голубым смещением при переходе от полярных спиртовых растворов к инертным октановым. Локализация его на циннамилденном хромофоре обуславливает высокую чувствительность  $\lambda_{\text{макс}}$  этой полосы к электронному эффекту заместителя.

Список литературы: 1. *Poggi R., Gottlieb M.* Cycloketones, IV. — *Gazz. chim. ital.*, 1934, **64**, p. 852—857. 2. Влияние заместителей в фенильном кольце на частоту валентных колебаний связи С=О в ИК-спектрах халконов и их винилогов/Яновская Л. А., Умирзаков Б., Яковлев И. П., Кучеров В. Ф. — *Изв. АН СССР*, сер. хим., 1972, № 12, с. 2666—2672. 3. Орлов В. Д., Боровой И. А., Лаврушин В. Ф. Строение молекул арилиденинданонов, -тетраолонов и -хроманонов. — *Журн. структ. химии*, 1976, т. 17, № 4, с. 691—697. 4. Киприанов А. И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора. — *Усп. химии*, 1971, т. 41, № 7, с. 1283—1308. 5. Магдеева Р. К., Белоцветов А. В. Электронные спектры поглощения 4,4'-двузамещенных халконов и дибензальацетонов с одинаковыми электронодонорными или электрооакцепторными группами. — *Изв. вузов*, 1970, № 13, с. 656—659. 6. Орлов В. Д., Тищенко В. Н., Лаврушин В. Ф. Монозамещенные дибензилиденциклогексаноны. — *Укр. хим. журн.*, 1975, т. 41, № 8, с. 860—863. 7. *Wallach O.* Zur kenntniss der Terpene und der ätherischen oile. — *Lieb. Ann.*, 1906, **346**, S. 249—265. 8. *Poggi R.* Condensations of some cycloalkanones. — *Chem. Abstrs*, 1939, 33:9297.

УДК:543.422.5.6+547.771

Л. А. ПРАВОТОРОВА, Н. Д. ТРУСЕВИЧ, канд. хим. наук,  
Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук, В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

### СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 1-АРИЛ-3-МЕТИЛ-4-АРИЛИДЕНПИРАЗОЛОНОВ

В последнее время возрос интерес к производным 5-пиразолона в связи с возможностью их использования в качестве эффективных недиффундирующих цветных компонент в кинофотоматериалах, необычайно устойчивых к действию влаги, тепла и света.

Реакция конденсации 1-фенил-3-метил-5-пиразолона с альдегидами и кетонами с получением моно- и бис-арилиденовых производных в кето- и енольных формах подробно описана ранее [1]. Спектральные характеристики этих соединений изучены недостаточно, между тем исследование зависимости между

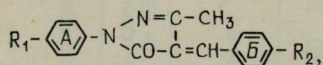
электронным строением и спектральными характеристиками представляет несомненный интерес.

Данная работа посвящена изучению спектральных характеристик продуктов конденсации 1-(4-бромфенил)-3-метилпиразол-5-она и 1-(4-метилфенил)-3-метилпиразол-5-она с альдегидами, содержащими электронодонорные и электроноакцепторные заместители с целью выявления влияния электронной природы заместителей (находящихся на дистальных концах молекулы), на их электронные спектры поглощения.

При попытке конденсации 1-фенил-3-метил-5-пиразолона с замещенными бензальдегидами в нейтральной среде нами выделены бис-арилиденные производные, анализ спектров ПМР которых показал наличие енольной формы для продуктов конденсации с бензальдегидом ( $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$ ), с 4-метоксибензальдегидом ( $T_{пл} = 170^\circ\text{C}$ ) и кето-формы для продукта конденсации с 4-нитробензальдегидом ( $T_{пл} = 228^\circ\text{C}$ ). В спектрах ПМР ясно виден сигнал метинового протона у тетраэдрического углерода альдегидной составляющей (хим. сдвиг 5.28 м. д.) сигнал метильных групп (хим. сдвиг 2.49 м. д.). Для продукта конденсации с 4-метоксибензальдегидом интенсивность сигнала  $\delta_{\text{CH}_3}$  в два раза выше  $\delta_{\text{OCH}_3}$ . В ИК-спектрах поглощения наблюдаются сигналы валентных колебаний гидроксильных и карбонильных групп соответствующих продуктов конденсации.

Бис-арилиденные производные не окрашены, но легко переводятся в моноарилиденные производные ярко-красного цвета кипячением с уксусным ангидридом.

Методика получения моноарилиденных производных в кислой среде (уксусная кислота) общей формулы



где  $R_1 = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{Br}$ ;  
 $R_2 = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{Cl}$

описана нами ранее [5]. Свойства вновь полученных соединений ( $T_{пл}$ , выход %, элементный анализ, ЭСП) приведены в таблице.

Очень интересными оказались электронные спектры этих соединений. Кривые поглощения всех 1, 3, 4-замещенных пиразолонов имеют три области поглощения (рис. 1). Наиболее длинноволновая полоса наблюдалась в виде перегиба и ее параметры уточнялись графическим методом [6].

Первая коротковолновая полоса поглощения лежит в области 250—260 нм. Судя по данным таблицы, она чувствительна к влиянию электроноакцепторного заместителя (—Br, серия IVa-e), находящегося в *n*-положении  $N_1$ -бензольного кольца (кольцо A), нечувствительна к заместителям в кольце B и наблюдалась нами для 1-(4-бромфенил)-3-метил-5-пиразолона

и 1-(4-толил)-3-метил-5-пиразолона и на основании этого отнесена нами к переходу в пиразолоновом фрагменте молекулы, в основном за счет  $N_1$ -фенильного кольца.

На вторую полосу поглощения в районе 320—355 нм практически не оказывает влияния электронная природа заместителя в кольце А, но заметное батохромное смещение вызывает электронодонорный заместитель в кольце Б. Аналогичная полоса

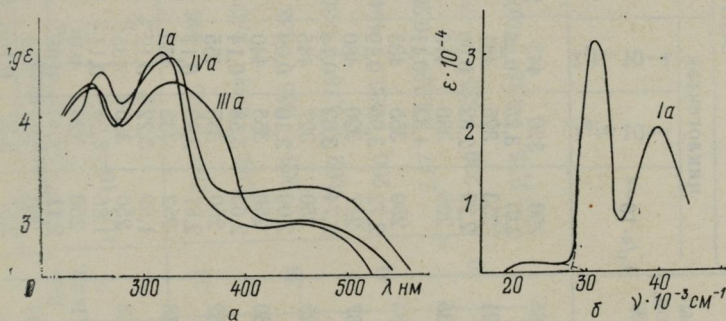


Рис. 1. Кривые поглощения соединений Ia, IIa, IVa в циклогексане

поглощения наблюдалась нами ранее [7] для циннамоильного фрагмента замещенных халконов структуры  $R_1-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4-R_2$ , что позволило отнести эту полосу к поглощению циннамоильного фрагмента молекулы.

На полосу поглощения, лежащую в видимой области спектра, оказывают влияние заместители, введенные в оба кольца — А и Б.

Одновременная чувствительность этой полосы к замещению на дистальных концах молекулы возможна только в том случае, если предположить, что наблюдаемое поглощение обусловлено сопряженной системой гидразонного типа  $R_1-C_6H_4-\dot{N}-N=C-C=C-C_6H_4-R_2$ . При этом батохромные сдвиги вызывают электроноакцепторные заместители  $R_2$  (соед. Ie, IIIe) и электронодонорные заместители  $R_1$  (соед. IIa).

В литературе давно успешно [8] применяется метод  $n, \pi$ -приближения при изучении свойств гидразонов. При этом принимается: если в гидразонном фрагменте угол вращения вокруг связи  $N-N$  равен нулю, это соответствует максимально-му взаимодействию неподеленной пары электронов азота  $N_1$  и  $\pi_{C=N}$ -орбиталей, поэтому высшая занятая орбиталь приобретает характер  $n, \pi$ -орбитали и переход носит характер  $n, \pi$ - $\pi^*$ -перехода. В исследованных нами соединениях введение электроноакцепторных или электронодонорных заместителей в кольцо А может в большей или меньшей мере связывать неподеленную пару электронов азота  $N_1$ , уменьшая или увеличивая тем самым ее влияние на переход.

Физико-химические характеристики 1-(4-R<sub>1</sub>-фенил)-3-метил-(4-R<sub>2</sub>—бензилиден)-пиразолонов

	Заместитель		Формула	T <sub>пл</sub> °C		Анализ на N		Выход, %	ЭСП					
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		эксп.	лит.	% N <sub>теор.</sub>	% N <sub>прак.</sub>		циклогексан			этиловый спирт		
									λ <sub>1</sub> /ε · 10 <sup>-4</sup>	λ <sub>2</sub> /ε · 10 <sup>-4</sup>	λ <sub>3</sub> /ε · 10 <sup>-4</sup>	λ <sub>1</sub> /ε · 10 <sup>-4</sup>	λ <sub>2</sub> /ε · 10 <sup>-4</sup>	λ <sub>3</sub> /ε · 10 <sup>-4</sup>
Ia	H	H	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	107	107	—	—	65	250	320	445	247	320	420
IIa	OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	85	[2]	9,58	9,67	21	2,07	3,25	0,08	1,83	2,25	0,09
IIIa	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	217	222	—	—	35	253	325	461	250	327	435
IVa	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	217	[3]	—	—	35	2,29	2,82	0,06	1,82	1,82	0,06
Iб	H	OCH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	127	127	—	—	83	<226	330	410	230	340	420
IIб	H	NO <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	175	175	—	—	87	4,32	0,11	1,92	4,32	0,20	
IIIб	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	110	[4]	10,14	10,06	25	2,72	3,95	0,19	2,30	3,31	0,33
IIIв	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	142	[4]	9,14	9,15	30	247	320	480	250	367	430
IIIг	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	177		7,95	8,08	62	2,74	3,62	0,14	1,89	2,74	0,01
IIIд	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OCl	163		9,01	8,84	50	250	327	445	250	335	440
IIIе	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	223		13,08	13,19	71	2,09	2,10	0,09	1,88	1,62	0,12
IVа	Br	H	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> OBr	140		8,21	8,25	34	250	355	440	250	365	455
IVб	Br	OCH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br	132		7,55	7,68	31	2,63	3,58	0,14	1,96	2,61	0,17
							8,02		250	355	455	250	360	455
							9,65		2,81	3,99	0,11	2,35	2,65	0,16
							9,76		252	335	460	250	340	440
							9,12		1,99	3,22	0,12	2,28	2,94	0,12
							12,97		250	330	435	248	330	435
							8,34		1,86	3,24	0,11	1,95	2,20	0,18
							7,68		2,11	2,40	0,08	1,66	0,34	0,08
							7,78		260	325	454	260	325	453
									2,57	3,32	0,15	2,46	2,29	0,14
									260	355	454	260	367	444
									2,75	2,40	0,40	2,07	3,31	0,27

	Заместитель		Формула	$T_{пл}$ °C		Анализ на N		Выход, %	ЭСП					
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		эксп.	лит.	% N <sub>теор.</sub>	% N <sub>прак.</sub>		циклогексан			этиловый спирт		
									$\lambda_1/\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_2/\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_3/\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_1/\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_2/\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_3/\varepsilon \cdot 10^{-4}$
IVв	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> OBr	170		6,71	6,88	38	260	355	446	258	365	444
							6,84		2,96	3,89	0,32	2,31	2,80	0,28
IVг	Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OBr	165		7,89	8,08	38	265	335	438	260	340	434
							7,99		3,02	3,78	0,30	2,49	2,82	0,22
IVд	Br	Cl	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OClBr	196		7,46	7,60	41	260	335	454	255	330	444
							7,78		2,37	3,32	0,20	2,82	2,32	0,14
IVе	Br	NO <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Br	253		10,88	11,0	40	260	335	434	260	—	434
							10,98		2,75	0,48	0,04	2,88		0,19

Данные расчета\* молекулы 1-фенил- $\Delta^2$ -пиразолона-5 показывают, что для рассматриваемой  $\pi$ -электронной системы возможен переход, имеющий обшемолекулярный характер (рис. 2, 0—I), переход, локализованный на кольце Б с переносом заряда на связи C=C, C=N и C=O (рис. 2, 0—II, 0—III) и переход «анилинового» типа (рис. 2, 0—IV).

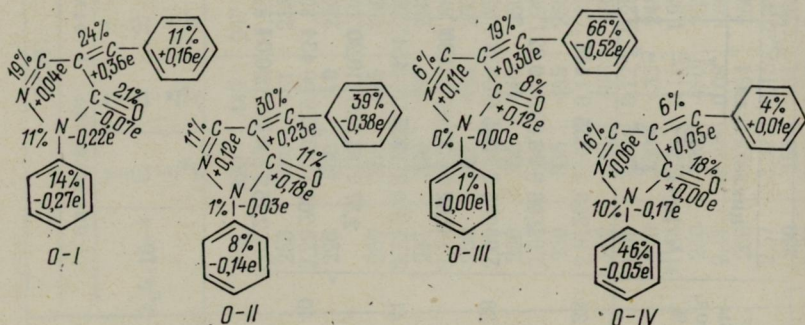


Рис. 2. Числа локализации возбуждения ( $L_{\text{фр}} \%$ ) и перенос заряда ( $q_{\text{фр}} e$ ) для фрагментов молекулы 1-фенил-4-бензилиден- $\Delta^2$ -пиразолона при электронных переходах 0—I, 0—II, 0—III, 0—IV

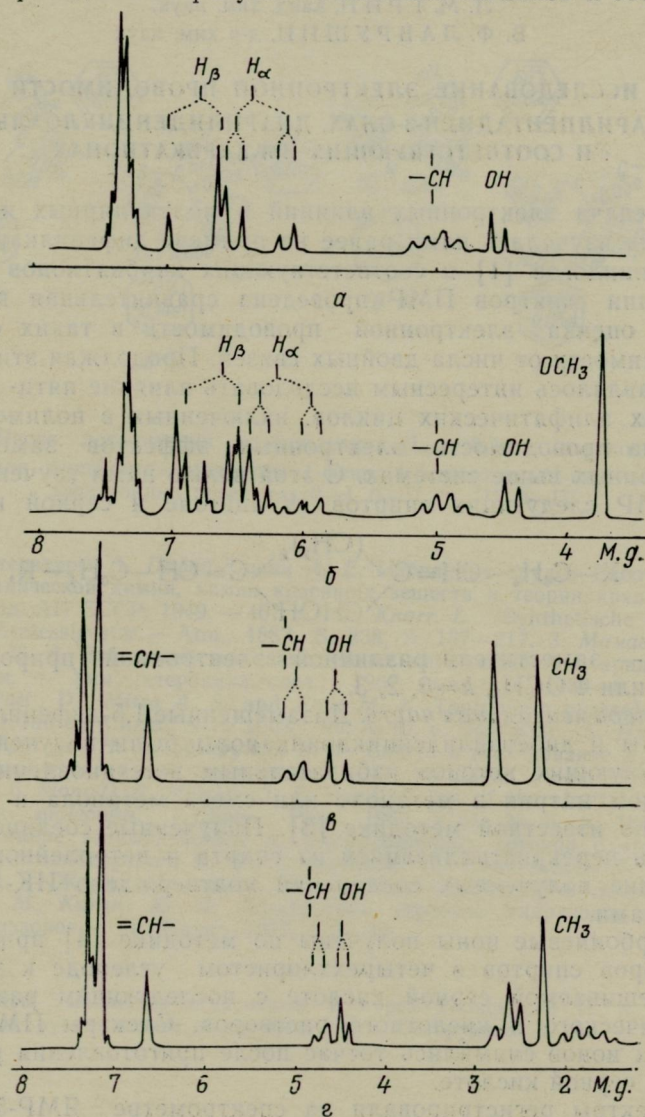
**Список литературы:** 1. Порай-Кошиц А. Е. Избранные труды: Работы в области органической химии, химии красящих веществ и теории крашения. — М.—Л.: Изд. АН СССР, 1949. — 467 с. 2. Knorr L. Synthetische Versuche mit dem Acetessigester. — Ann., 1887, В. 238, S. 137—217. 3. Мамаев В. П., Михалева М. А. Взаимодействие замещенных пиразолонов-5 с арилиденбисмочевинами. — Хим. гетероцикл. соед., 1967, вып. 6, с. 1083—6. 4. Nanda S., Pati D., Mitra A. S. and Pout M. K. Tautomeric pyrazolone compounds. — I. Indian Chem. Soc., 1963, 40, № 10, p. 833—838. 5. Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Лаврушин В. Ф. Синтез и исследование фурановых и тиофеновых производных пиразолона-5. — Вестн. Харьк. ун-та, 1979, № 192, с. 102—103. 6. Siono D. B., Metzler D. E. Band shapes of the electronic spectra of complex molecules. I. Chem. Phys. 1969, v. 51, № 5, p. 1856—1861. 7. Исследование взаимодействия  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов с трихлоруксусной кислотой/Лаврушин В. Ф., Толмачев В. Н., Синяговская Л. А., Трусевич Н. Д. — Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1534—1538. 8. Зверев В. В., Эльман С. М., Китаев Ю. П. Электронное строение гидразонов. — В кн.: Химия гидразонов. — М.: Наука, 1977, с. 5—39.

\* Расчеты выполнены студентами V курса Гераскиной И. и Слюсарской Н. под руководством канд. хим. наук Сухорукова А. А.



ляет  $\pm 0,01$  м. д. При измерении спектров ПМР учитывали различие магнитных восприимчивостей эталона и серной кислоты [5].

*Обсуждение результатов.* Типичные спектры исследуемых спиртов приведены на рисунке. Отнесение сигналов к соответ-



Спектры ПМР 1,5-дифенилпентадиен-3-ола (а), 1-фенил-5-(4-метоксифенил)-пентадиен-3-ола (б), 2-(4-метилбензилиден)-5-бензилиденциклопентанола (в) и 2-(4-метилбензилиден)-6-бензилиденциклогексанола (г) в дейтероацетоне

вующим протонам проведено с помощью интегрирования и анализа констант спин-спинового взаимодействия. Из приведенных на рисунке (а, б) спектров следует, что виниленовые протоны 1,5-дифенилпентадиен-3-олов образуют две спиновые системы типа АВ, которые для незамещенного спирта совпадают. Константа спин-спинового взаимодействия  $j=15,8$  Гц указывает на транс-расположение протонов относительно двойной связи [6]. Сигнал  $\alpha$ -протона дополнительно расщеплен за счет взаимодействия с протоном у тетраэдрического углерода ( $j=4,2$  Гц). Последний образует сложный мультиплет за счет взаимодействия с двумя  $\alpha$ -протонами и гидроксильной группой,  $j=4$  Гц. Обнаруживается также небольшое аллильное взаимодействие ( $j_{\text{CH}-\text{C}=\text{CH}}=1$  Гц), указывающее на быстрое вращение (в шкале времени ЯМР) арилиденовых фрагментов относительно карбинольной группы [6].

Введение заместителей в одно из ароматических колец 1,5-дифенилпентадиен-3-ола нарушает симметрию молекулы, и в спектре ПМР наблюдается два перекрывающихся мультиплета виниленовых протонов (рисунок, б). Сопоставляя спектры ПМР 4-замещенных 1,5-дифенилпентадиен-3-олов со спектром незамещенного спирта, удается выделить сигналы обоих мультиплетов. На рисунке (б) показан мультиплет, относящийся к  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонам, расположенным ближе к метокси-замещенному кольцу.

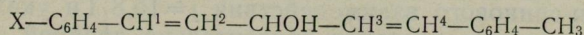
В спектрах ПМР 4-метилпроизводных 2,5-дибензилиденциклопентанола и 2,6-дибензилиденциклогексанола (рисунок, в, г) в полном согласии с их структурой сигналы  $\alpha$ -протонов отсутствуют, в связи с чем упрощается мультиплетность сигналов остальных протонов. Виниленовые  $\beta$ -протоны резонируют в виде сигналов ( $\delta=6,54-6,78$  м. д.), уширенных за счет дальнего спин-спинового взаимодействия с метиновым протоном карбинольной группы и метиленовыми протонами алифатического цикла. По этой же причине уширен сигнал метинового протона карбинольной группы, дополнительно расщепленный в результате спин-спинового взаимодействия с протоном гидроксильной группы ( $j_{\text{CHOH}}$  равно 6,8 Гц для 2,5-дибензилиденциклопентанолов и 4 Гц для 2,6-дибензилиденциклогексанолов). Последнее проявляется в связи с уменьшением скорости протонного обмена при образовании водородной связи спирта с ацетоном [7]. Введение заместителей в бензольные кольца практически не вызывает изменения этих констант.

Химический сдвиг сигнала метиленовых групп в 2,5-дибензилиденциклопентанолах представляет собой узкий пик ( $\delta=2,78\pm 0,5$  м. д.) в связи с эквивалентностью всех четырех протонов. В 2,6-дибензилиденциклогексанолах протоны метиленовых групп неэквивалентны. Метиленовые группы, находящиеся в положении 3 и 5 алифатического цикла, представлены в спектрах триплетом ( $\delta=2,58$  м. д.,  $j=5,6$  Гц), а в положении 4—

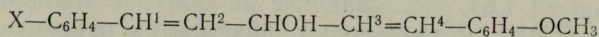
Таблица 1

## Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР-спиртов в ацетоне

X	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_{\text{СН}}$	$\delta_{\text{ОН}}$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_{\text{СН}_3}$
---	------------	------------	----------------------	----------------------	------------	------------	------------------------



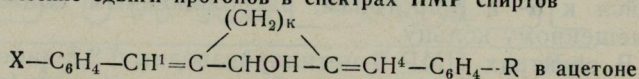
OCH <sub>3</sub>	6,61	6,28	4,91	4,39	6,33	6,64	2,30
CH <sub>3</sub>	6,64	6,33	4,92	4,42	6,33	6,64	2,30
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,77	6,43	4,96	4,47	6,34	6,66	2,32
H	6,68	6,40	4,94	4,46	6,34	6,66	2,32
Cl	6,72	6,44	4,96	4,50	6,34	6,67	2,33
NO <sub>2</sub>	6,82	6,63	5,05	4,63	6,35	6,71	2,34



OCH <sub>3</sub>	6,60	6,28	4,88	4,37	6,28	6,60	3,77
CH <sub>3</sub>	6,63	6,32	4,90	4,37	6,28	6,60	3,77
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,77	6,43	4,95	4,44	6,28	6,62	3,78
H	6,67	6,39	4,92	4,43	6,28	6,63	3,79
Cl	6,70	6,42	4,95	4,46	6,29	6,64	3,79
NO <sub>2</sub>	6,80	6,61	5,02	4,60	6,30	6,68	3,80

Таблица 2

## Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР спиртов



X	R	k	$\delta_{\text{ОН}}$	$\delta_{\text{СН}}$	$\delta_1$	$\delta_4$
H	H		4,54	5,03	6,63	6,63
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		4,35	4,93	6,54	6,54
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		4,39	4,95	6,57	6,57
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>		4,46	4,99	6,64	6,60
H	OCH <sub>3</sub>	2	4,44	4,97	6,58	6,58
Cl	OCH <sub>3</sub>		4,49	5,01	6,64	6,60
NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>		4,66	5,09	6,74	6,64
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		4,46	4,98	6,59	6,59
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		4,52	5,02	6,62	6,62
H	CH <sub>3</sub>		4,50	5,01	6,61	6,61
Cl	CH <sub>3</sub>		4,56	5,04	6,65	6,62
H	H		4,48	4,69	6,66	6,66
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		4,31	4,62	6,57	6,57
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		4,36	4,64	6,59	6,59
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	3	4,42	4,66	6,65	6,60
H	OCH <sub>3</sub>		4,40	4,65	6,62	6,50
Cl	OCH <sub>3</sub>		4,45	4,66	6,66	6,60
NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>		4,59	4,76	6,77	1,63
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		4,39	4,66	6,61	6,61
H	CH <sub>3</sub>		4,44	4,67	6,63	6,63
Cl	CH <sub>3</sub>		4,49	4,71	6,69	6,64
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		4,46	4,69	6,67	6,64
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		4,63	4,79	6,78	6,68

квинтетом ( $\delta=1,72$  м. д.  $j=5,6$  Гц). Наблюдающаяся только одна константа является усредненной константой трех типов взаимодействий — диаксиального, диэкваториального и аксиально-экваториального. Усреднение спин-спинового взаимодействия связано с быстрой конверсией шестичленного цикла [6].

Систематическое изучение спектров ПМР исследуемых соединений показало, что введение электронодонорных заместителей в пара-положение одного из бензольных колец смещает все сигналы алифатической цепи в область сильных полей, а электроноакцепторных — в область слабых полей. В табл. 1, 2 приведены величины химических сдвигов указанных протонов. Проведенный корреляционный анализ показал, что химические сдвиги хорошо коррелируют с  $\sigma$ -константами Гаммета ( $r=0,97 \div 0,99$ ). Результаты корреляций представлены в табл. 3. При рассмотрении полученных значений  $\rho$  следует прежде всего отметить, что влияние заместителей в бензольном кольце 1,5-дифенилпентадиен-3-олов на химические сдвиги  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов ближайшей двойной связи весьма существенно, а на химические сдвиги протонов удаленной двойной связи незначительно. Это указывает на то, что тетраэдрический углерод сильно ослабляет электронное влияние заместителей X на эти протоны. Так, например, для метилпроизводных 1,5-дифенилпентадиен-3-олов величины  $\rho$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов первой виниленовой группы равны 0,311 и 0,195, а для второй — 0,022 и 0,068 соответственно. Интересным является тот факт, что чувствительность к заместителю X химического сдвига более далекого протона каждой из виниленовых групп больше, чем расположенного ближе. Такой характер в изменении химических сдвигов ненасыщенных групп возможен только за счет мезомерных эффектов. Этот результат вполне понятен для первой виниленовой группы и в какой-то мере неожиданный для второй, изолированной тетраэдрическим углеродным атомом. По-видимому, связь, содержащая подвижные  $\pi$ -электроны, поляризуется под влиянием заместителей на значительных расстояниях, даже при наличии изолирующего звена без  $\pi$ -электронов.

Другим характерным признаком полученных реакционных констант  $\rho$  (табл. 3) является большая чувствительность химического сдвига протона гидроксильной группы к заместителям, что связано со значительным увеличением полярности группы OH в результате образования водородной связи с ацетоном [8]. Судя по величинам  $\rho$  (табл. 3), влияние заместителей на карбинольную группу в 2,5-диарилденциклопентанолах несколько больше, чем в 1,5-диарилпентадиен-3-олах и 2,6-диарилденциклогексанолах, что может быть связано с плоской структурой 2,5-диарилденциклопентанолов.

Как видно из табл. 1—3, чувствительность химических сдвигов протонов уменьшается по мере удаления последних от заместителей. При этом влияние заместителей X практически не

Величины  $\rho$  в уравнении Гаммета для протонов алифатической цепи в 1,5-дифенилпентадиен-3-олах и их циклических аналогах

R	к	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_{CH}$	$\rho_{OH}$	$\rho_3$	$\rho_4$	$\rho_{CH_3}$ ацетон	$\rho_{CH_3}$ $H_2SO_4$
CH <sub>3</sub>	0	0,195	0,311	0,121	0,228	0,022	0,068	0,02	0,178
OCH <sub>3</sub>	0	0,191	0,293	0,131	0,219	0,020	0,070	0,02	0,183
CH <sub>3</sub>	2	0,175	—	0,157	0,282	—	0,088	0,02	0,175
OCH <sub>3</sub>	2	0,170	—	0,152	0,288	—	0,085	0,02	0,187
CH <sub>3</sub>	3	0,179	—	0,131	0,250	—	0,072	0,02	0,174
OCH <sub>3</sub>	3	0,187	—	0,118	0,249	—	0,058	0,02	0,184

Таблица 4

Химические сдвиги метильных групп в спектрах ПМР карбокатионов

X	$R=CH_3, \delta_{CH_3}$			$R=OCH_3, \delta_{OCH_3}$		
	к=0	к=2	к=3	к=0	к=2	к=3
OCH <sub>3</sub>	2,48	2,45	2,45	4,19	4,15	4,13
CH <sub>3</sub>	2,57	2,52	2,51	4,28	4,21	4,20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,58	2,55	2,53	4,30	4,24	4,21
H	2,63	2,58	2,57	4,33	4,28	4,26
Cl	2,64	2,59	2,59	4,35	4,29	4,27
NO <sub>2</sub>	2,76	—	2,70	4,49	4,43	4,40

сказывается на величинах химических сдвигов метильных групп.

При взаимодействии исследуемых спиртов с серной кислотой образуются органические катионы. Анализ электронных спектров поглощения и спектров ПМР карбониевых ионов привел к выводу, что они представляют собой плоские сопряженные системы с делокализованным положительным зарядом [9]. Сравнение электронных спектров поглощения 1,5-дифенилпентадиенильного катиона ( $\lambda_{\max} = 558$  нм,  $I_{ge} = 4,42$ ) и его пяти- ( $\lambda_{\max} = 582$  нм,  $I_{ge} = 4,29$ ) и шестичленного аналогов ( $\lambda_{\max} = 558$  нм,  $I_{ge} = 4,78$ ) показывает, что введение пятичленного алифатического цикла в полиметиновую цепь карбониевого иона вызывает батохромный сдвиг длинноволновой полосы на 24 нм, а введение шестичленного — не вызывает изменения  $\lambda_{\max}$ . Эти результаты могут быть объяснены более плоским строением карбониевого иона, содержащего пятичленный цикл. Представляло интерес сравнить проводимость электронных эффектов заместителей в изучаемых системах карбокатионах при помощи спектроскопии ПМР.

Из сравнения спектров ПМР спиртов с соответствующими спектрами карбониевых ионов вытекает, что появление положительного заряда в молекуле приводит к сдвигу всех сигналов в слабое поле. При этом сигналы протонов полиметиновой цепи

претерпевают наибольшее смещение и попадают в область ароматических протонов и практически совпадают между собой. Это может свидетельствовать об идентичности химического строения всех углерод-углеродных связей полиметиновой цепи карбониевых ионов в отличие от исходных спиртов, где углеродные атомы имеют различную гибридизацию.

Поскольку протоны метильной и метоксигрупп удалены от атомов, претерпевающих изменения гибридизации и стереохимии при ионизации карбинолов, и ближайшее окружение этих групп одинаково для всех исследуемых соединений, их резонансный сигнал связан с плотностью заряда на пара-углеродном атоме соответствующего бензольного кольца [9], а величины химических сдвигов протонов метильных групп можно использовать для характеристики передачи электронных влияний заместителей X.

Результаты измерений химических сдвигов метильных и метокси-групп в спектрах ПМР карбкатионов приведены в табл. 4. Из данных таблицы следует, что введение заместителей в бензольное кольцо сопровождается существенным изменением химических сдвигов метильной и метоксигрупп, находящихся в другом бензольном кольце, что свидетельствует о единой сопряженной системе, образованной двумя арилиденовыми фрагментами. Наличие алифатического цикла в карбкатионе несколько уменьшает абсолютные величины химических сдвигов метильной и метоксигрупп, что свидетельствует о незначительном участии метиленовых групп в делокализации положительного заряда. Последнее подтверждается также небольшим сдвигом в область слабых полей сигналов метиленовых протонов ( $\Delta\delta = 0,5$  м. д.) при образовании карбкатиона.

Для определения характера передачи электронных эффектов заместителей через полиметиновую цепь мы использовали корреляционное уравнение Гаммета [10] (табл. 3). Было обнаружено, что наилучшая корреляция достигается при использовании в уравнении электрофильных констант ( $\sigma^+$ ), свидетельствующих о том, что в основном состоянии влияние заместителей в карбкатионах осуществляется главным образом по мезомерному механизму.

Сравнение результатов корреляционной обработки с ранее полученными для 1,5-дифенилпентадиенильных катионов [2] показывает, что введение алифатических циклов в полиметиновую цепь карбониевых ионов не оказывает существенного влияния на проводимость электронных эффектов заместителей. По-видимому, катионы с линейной цепью являются уже достаточно плоскими, а передача электронного влияния заместителей X через полиметиновую цепь мало изменяется при частичной стабилизации плоским пятичленным циклом или при небольших отклонениях бензилиденовых фрагментов от планарности, какие вносит шестичленное кольцо с тремя тетраэдрическими угле-

родными атомами, так как известно [11], что наличие нескольких (двух и более) тригональных углеродных атомов в циклогексановом кольце существенно уплощает последний.

**Список литературы:** 1. *Исследование* передачи электронных влияний в ряду 1,5-дифенилпентадиенолов/Н. С. Пивненко, О. В. Лаврушина, Л. М. Грин и др. — Журн. орган. химии, 1975, № 11, с. 1684—1688. 2. *Спектры ПМР* и передача влияния заместителей в дифенилкарбониевых ионах и их винилогах/Н. С. Пивненко, Л. М. Грин, О. В. Лаврушина и др. — Теорет. и эксперим. химия, 1975, № 11, с. 625—630. 3. *Hesse G., Thieme P.* Zur Kenntnis des Distyrylcarbinols. — Lieb. Ann., 1965, 686, p. 64. 4. *Bertoli V., Plesch P. H.* Spectroscopic Studies on Carbonium Ions Derived from Aromatic Olefins. — J. Chem. Soc., 1968, B, p. 1500—1508. 5. *Попл. Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г.* Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. — М.: ИЛ, 1962. — 105 с. 6. *Бхакка Н., Уильямс Д.* Применение ЯМР в органической химии. — М.: Мир, 1966. — 243 с. 7. *Somers V. J., Gytowsky H. S.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of Hydrogen Bonding in Hindered Phenols. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, p. 3065. 8. *Александров И. В., Соколов Н. Д.* Водородная связь и протонный магнитный резонанс. — ДАН СССР, 1959, 124, с. 115—118. 9. *Бетел Д., Голд В.* Карбониевые ионы. — М.: Мир, 1970. — 340 с. 10. *Риче К. Д., Феджер У. Ф.* Исследование уравнений, связывающих строение и реакционную способность органических соединений. — В кн.: Современные проблемы физической органической химии/Пер. с англ. М. Е. Вольпина. — М.: Мир, 1967; с. 498—552 с. 11. *Илиел Э.* Стерохимия соединений углерода. — М.: Мир, 1965. — 450 с.

УДК 541.64:543

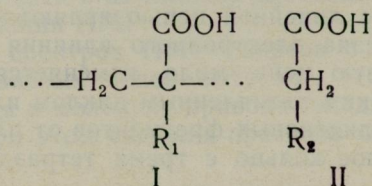
В. К. Ю Ш К О, канд. хим. наук

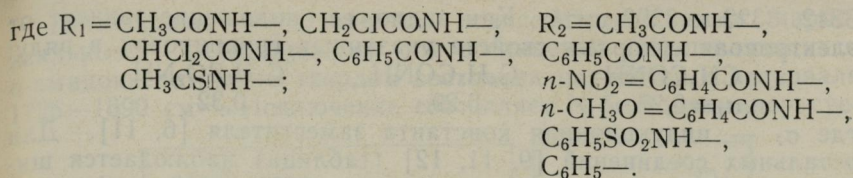
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРОВ $\alpha$ (*N*-АЦИЛАМИНО)-АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ И ИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНАЛОГОВ

В работах [1—3] описаны методы получения ряда полимеров  $\alpha$ (*N*-ациламино)акриловых кислот, а также приведены некоторые данные по их ИК-спектрам. Однако подробное исследование этих спектров не проводилось.

Ранее [4—5] нами синтезированы некоторые полимеры указанного типа и изучены их кислотные свойства. Было показано, что *N*-ацилзамещение приводит к уменьшению основности атома азота в группах RCONH— и такие соединения можно рассматривать как  $\alpha$ -замещенные карбоновых кислот.

Настоящее сообщение посвящено изучению структуры методом ИК-спектроскопии ряда полимеров  $\alpha$ (*N*-ациламино)акриловых кислот (I), их низкомолекулярных аналогов и производных (II):





Полимеры (1) получены по методике [1], как описано нами ранее [4]. Среди них полимер  $\alpha$ (*N*-дихлорацетиламино)-акриловой кислоты не описан в литературе. Синтез этого вещества по [1] приводит к получению белого вязкого продукта, из которого удаляли исходный мономер и инициатор промыванием диоксаном. Выход 39% в виде белой стеклообразной массы, обугливающейся при  $t > 300^\circ\text{C}$ . Найдено, %: Cl 35,1; 35,5,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: Cl 35,8.

Получение мономера  $\alpha$ (*N*-дихлорацетиламино)-акриловой кислоты, также не описанной в литературе, проводили по методике [2]. Оптимальное время проведения реакции равно 15 часам. Т. пл. (с разд.)  $146\text{--}148^\circ\text{C}$ . Найдено, %: Cl 35,6; 35,4,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: Cl 35,8.

Полимеризацией  $\alpha$ (*N*-тиоацетиламино)-акриловой кислоты, описанной нами ранее [4], в аналогичных условиях по методике, указанной в работе [1], был получен продукт в виде красно-коричневой вязкой массы. После промывания его диоксаном и высушивания в вакууме выход составил 45%. Найдено, %: S 22,2; 21,9,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: S 22.

Низкомолекулярные аналоги и их производные (II) — *N*-ациламиноуксусные кислоты — синтезированы, как указано нами ранее [4].

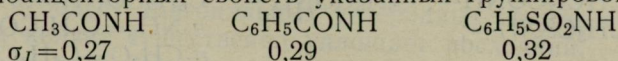
ИК-спектры соединений (I) и (II) получены на спектрофотометре ИКС-14А в области  $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$  в кристаллическом состоянии в таблетках с КВг.

На рис. 1 для примера приведены ИК-спектры некоторых соединений (I) и (II), а в таблице значения частот полос поглощения  $\nu(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{CO})$ , амид-I и амид-II. Отнесение полос произведено на основании данных, имеющих у [6—8].

Вначале были исследованы низкомолекулярные аналоги (II) полимеров. Как видно из ИК-спектров, все они содержат в области  $3342\text{--}3293\text{ см}^{-1}$  одну полосу поглощения, соответствующую валентным колебаниям NH-группы, связанной водородной связью. Это находится в согласии с данными [8—10], которые также обнаружили у твердых амидокислот полосы в интервале  $3390\text{--}3260\text{ см}^{-1}$ .

Для соединений (II), где  $R_2 = \text{CH}_3\text{CONH}-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}-$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}-$ , в ИК-спектрах в этой области наблюдается интенсивная острая полоса поглощения соответственно при

3342, 3322 и 3293  $\text{см}^{-1}$ . Как видно, ее положение зависит от электроноакцепторных свойств указанных группировок в ряду:

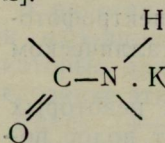


где  $\sigma_I$  — индукционная константа заместителя [6, 11]. Для остальных соединений [9, 11, 12] (таблица) наблюдается широкая полоса поглощения в интервале 3390—2200  $\text{см}^{-1}$ , а соединение [7] не поглощает выше 3200  $\text{см}^{-1}$ .

В спектре N-ацетилглицина наблюдается дополнительное поглощение в области  $\sim 3080 \text{ см}^{-1}$ , которое ряд авторов [6—8, 11] также относят к  $\nu(\text{NH})$  валентным колебаниям. Однако для остальных соединений, содержащих Ag-радикалы, наблюдение этой полосы затруднено, так как в эту же область попадают полосы  $\nu(\text{CH})$  ароматического кольца.

Для полимеров (I) в области 3374—3270  $\text{см}^{-1}$  также наблюдаются полосы  $\nu(\text{NH})$ , но они более широкие и сложные, чем в случае низкомолекулярных веществ (II). Возможно, что в полимерных соединениях положение этих полос ввиду большого числа  $\text{CONH-}$  и  $\text{COOH-}$  группировок несколько изменяется в зависимости от природы образующихся водородных связей. Это может приводить для таких сложных систем к появлению нескольких перекрывающихся полос поглощения. У полипептидов и протеинов в этой области, как известно, наблюдается несколько полос поглощения [7].

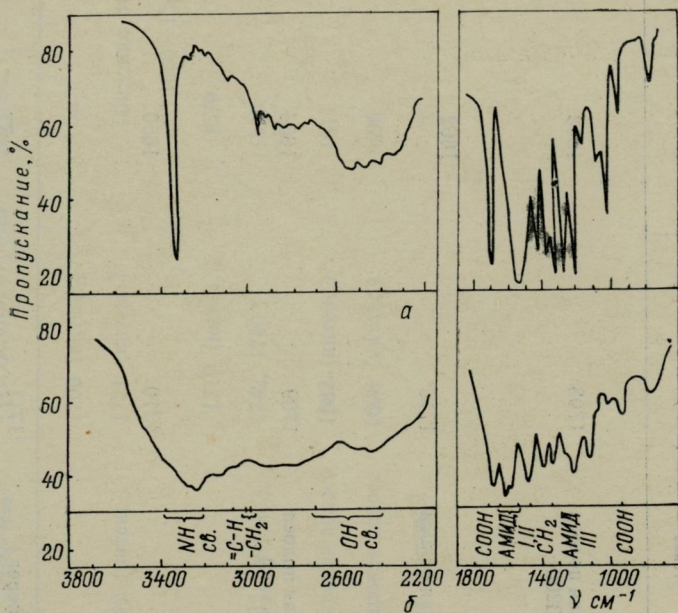
Таким образом, все исследованные соединения не имеют полос поглощения выше 3374  $\text{см}^{-1}$ . Это связано со способностью всех  $\text{NH-}$  групп участвовать в образовании H-связей в кристаллическом состоянии. При этом наличие полос в указанном интервале связывают с транс-конфигурацией амидной группы [7—8]:



Кроме приведенных в таблице данных в области 3200—2000  $\text{см}^{-1}$  низкомолекулярные соединения (II), подобно аминокислотам, имеют широкие полосы поглощения. Поглощение в области 3030—2900  $\text{см}^{-1}$  связано с  $\nu(\text{CH})$   $\text{CH}_2$ -группы и ароматического кольца, а при 2700—2450  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о том, что исследованные соединения в твердом виде существуют в виде димеров или высших ассоциатов, как в случае карбоновых кислот [8] (см. также [7] и рисунок).

Полимеры (I) в этой области имеют также широкие, сложные полосы (по-видимому, являющиеся составными), свидетельствующие об образовании водородных связей по всей структуре полимера, что известно для полиамидов, полипептидов и белков. Поскольку исследуемые полимеры I водорастворимы, их макромолекулы, вероятно, линейны.

Поглощение, обусловленное недиссоциированными карбоксильными  $\text{COOH}$ -группами для соединений (II), являющихся  $\alpha$ -амидокислотами, в твердом состоянии находится в интервале  $1725\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ . Исключение составляет *N*-бензоиламиноуксус-



ИК-спектры соединений (в табл. с  $\text{KBr}$ ): *a* — полимера  $\alpha$ (*N*-ацетиламино)-акриловой кислоты; *б* — *N*-ацетиламиноуксусной кислоты

ная кислота, поглощающая при  $1742\text{ см}^{-1}$  (лит. данные  $1740\text{ см}^{-1}$  [7]). Для полимеров полосы  $\nu(\text{CO})$   $\text{COOH}$ -групп более широкие и наблюдаются при несколько меньших частотах (см. таблицу), что находится в соответствии с данными [7].

Полоса поглощения амид-1 для соединений (II) находится в интервале  $1620\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Это поглощение соответствует заметно меньшей частоте, чем, например, карбонильное поглощение обычных кетонов, что обусловлено, по-видимому, возникновением резонансной ионной формы [7]. Кроме того, указанный интервал характерен только для амидов, содержащих  $\text{COOH}$ -группу,  $\alpha$ -амидокислот, в то время как иным образом замещенные кислоты и нейтральные вторичные амиды поглощают в обычной области (например,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5$  при  $1649\text{ см}^{-1}$ ). Для полимеров эта полоса находится при более высоких частотах. На подобное явление указывается и в работах [6—7] для сложных вторичных амидов, молекулы которых имеют такие размеры и форму, при которых должна уменьшаться тенденция к полной ориентации внутри кристалла. Кроме того, все соединения имеют в обычном

Значения частот полос поглощения полимеров  $\alpha$ (*N*-ациламино) акриловых кислот и модельных соединений и их производных

№ соединения	Соединение	$\nu(\text{NH})_{\text{связ}}$	$\nu(\text{CO})\text{COOH-групп}$	Амид-I	Амид-II
1	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \dots-\text{CH}_2-\text{C}-\dots \\   \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array}$	Широкая полоса 3374—3200	1708	1648	1521
2	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \dots-\text{CH}_2-\text{C}-\dots \\   \\ \text{NHCOCH}_2\text{Cl} \end{array}$	Широкая полоса	1716	1662	1519
3	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \dots-\text{CH}_2-\text{C}-\dots \\   \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Широкая полоса 3356 (макс.)	1709	1656	1522
4	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \dots-\text{CH}_2-\text{C}-\dots \\   \\ \text{NHCOCHCl}_2 \end{array}$	3260	1710	1650	1518
5	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \dots-\text{CH}_2-\text{C}-\dots \\   \\ \text{NHCSC}_6\text{H}_5 \end{array}$	3310 (перег.)	1711	—	—

№ соединения	Соединение	$\nu(\text{NH})_{\text{связ}}$	$\nu(\text{CO})\text{COOH-групп}$	Амид-I	Амид-II
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOH}$	—	1700 (интенс.)	—	—
7	$\text{CH}_3\text{CONH—CH}_2\text{—COOH}$	3342 (интенс.)	1721 (интенс.)	Широкая полоса 1650—1500	
8	$\text{ClCH}_2\text{CONH—CH}_2\text{—COOH}$	—	1719 (интенс.)	1579	1549
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH—CH}_2\text{—COOH}$	3322 (интенс.)	1742; 1740 *	{1599; 1597*	{1561; 1555*
10	$n\text{-CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{CONH—CH}_2\text{—COOH}$	Широкая полоса	1682 (интенс.)	1611	1550
11	$n\text{-NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{CONH—CH}_2\text{—COOH}$	Широкая полоса	1698 (интенс.)	1606	1540
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—COOH}$	3293 (интенс.)	—	—	—

\* Взято из работы [3].

интервале 1565—1508 и 1300—1260 см<sup>-1</sup> соответственно полосы поглощения амид-II и амид-III.

Таким образом, исследованные нами N-ацилзамещенные кислоты (I) и (II) сочетают свойства, характерные для аминокислот и амидов, и их ИК-спектры имеют ряд отличительных черт. Они не существуют в виде диполярных ионов, как в случае аминокислот, в связи с чем имеют полосы поглощения  $\nu(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{CO})$  COOH-группы и амидные I, II и другие.

**Список литературы:** 1. Иванов С. С., Котон М. М. О полимеризации  $\alpha$ -ацил-аминоакриловых кислот. — Высокомолекул. соединения, 1961, т. 3, № 2, с. 243—248. 2. Кильдишева О. В., Ростейкене Л. П., Кнунянц И. Л. Превращение меркаптоаминокислот. Сообщение 4.  $\alpha$ ,  $\beta$ -дигалогдо- $\alpha$ -ациламинопропионовые кислоты. — Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1955, № 2, с. 260—263. 3. Гаврюченкова Л. П., Иванов С. С., Котон М. М. Термическая деструкция поли- $\alpha$ -ацетилдегидроаланина и его комплексов с металлами в атмосфере воздуха. — Высокомолекул. соединения, т. А14, № 1, с. 156—160. 4. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств  $\alpha$ (N-ациламино) акриловых кислот и их полимеров. — Высокомолекул. соединения, 1975, т. А17, № 8, с. 1732—1736. 5. Юшко В. К., Гниденко В. И., Луговая З. А. Синтез и исследование ряда растворимых комплексообразующих полимеров и их низкомолекулярных аналогов. — В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1975, вып. 16, с. 129—133. 6. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. — М.: Мир, 1972. — 159 с. 7. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. — М.: Химия, 1976. — 471 с. 8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963, — 590 с. 9. Fuson N., Josien M., Powell L. Infrared spectroscopy of Compounds Having Biological Interest. II. A Comprehensive study of Mercapturic Acids and Related Compounds. — J. Am Chem. Soc., 1952, 74, № 1, p. 1—5. 10. Micheel F., Schlepplinghoff B. Intrarotspektren von N-acetyl-d-aminosäuren und Azlactanen. — Chem. Ber., 1955, 88, № 4, p. 763—765. 11. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. — Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1966. — 469 с. 12. Sutherland G. Discuss. Faraday Soc., 1950, 9, № 2, p. 274—281.

УДК 541.64:547.538.141

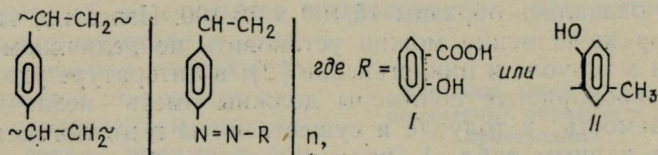
В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук,  
Б. М. КОЛЕСНИКОВА, канд. хим. наук,  
Н. И. ГУЛЯЕВА, канд. хим. наук,  
Г. И. КРАМАРЕНКО

#### ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ МАКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ КОМПЛЕКСИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППИРОВКИ АЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЗО-*n*-КРЕЗОЛА

Ранее были опубликованы результаты изучения процессов комплексообразования на комплексидах, содержащих азосалицилатные и азо-*n*-крезольные группировки в сополимерах стирола с *n*-дивинилбензолом стандартной структуры [1]. Эти комплекситы имеют ряд недостатков, однако была высказана мысль о возможном использовании их для хроматогра-

фического разделения ионов металлов. В последнее время особое внимание уделяется макропористым полимерам, в связи с тем что они имеют улучшенные физико-химические характеристики по сравнению с полимерами стандартного строения [2]. Нам казалось интересным изучить поведение комплекситов с указанными комплексообразующими группировками, полученными на основе промышленных образцов сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры, в целях использования наиболее подходящих из них для исследования поглощения ионов металлов.

Нами синтезированы макропористые комплекситы с азосалицилатной I (ПСАСК) и азо-*n*-крезольной II (ПСАК) группировками и определены некоторые физико-химические характеристики исходных сополимеров и продуктов их химической модификации: набухаемости, насыпной массы, суммарного объема пор, удельного объема, удельной поверхности.



**Экспериментальная часть.** Для исследования выбраны промышленные образцы сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры состава 12/80, 10/100, 15/100, 16/100, 30/100, где числитель указывает количество дивинилбензола (г), а знаменатель — количество парообразователя — бензина (г на 100 г мономерной смеси, которая использована в синтезе\*).

Для исходных сополимеров определены насыпная масса  $B_n$  и удельный объем пор  $V_{уд}$  [3], суммарный объем пор по методу Уваровой  $W_0$  [4], удельная поверхность  $S_{уд}$ , измеренная на приборе ЦВЕТ-211; набухаемость в толуоле и циклогексане по методике [2] и активные адсорбционные поры по методике [5] (табл. 1).

Таблица 1  
Насыпной вес, удельный объем, суммарный объем пор, набухаемость исследованных полимеров

Сополимер	$B_n \cdot \text{г/см}^3$	$V_{уд} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$W_0 \text{ см}^3/\text{г}$	Набухаемость, %	
				Толуол	Циклогексан
12/80	0,67	1,49	—	33,3	0,0
10/100	0,65	1,54	—	45,9	2,0
15/100	0,36	2,78	0,86	95,0	56,9
16/100	0,50	1,99	0,25	46,0	31,5
30/100	0,61	1,63	0,15	50,9	21,1

\* Изучались сополимеры производства Черкасского химкомбината.

Синтез указанных комплекситов осуществляли путем полимераналогичных превращений по схеме: сополимер стирола → нитрополистирол → аминополстирол → полистиролдиазонийхлорид → полистиролазосалициловая кислота (ПСАСК) или полистирол-*п*-крезол (ПСАК) по [6]. Нитрование проводили с сополимерами, предварительно набухшими в пиридине в течение 3 ч; для восстановления нитропроизводных применялось губчатое олово в солянокислой среде. Отмечено, что на всех стадиях синтеза нежелательно энергичное перемешивание, приводящее к разрушению зерен макропористых полимеров.

Стадию нитрования контролировали анализом на азот, восстановления нитропроизводных сополимеров — измерением полной обменной емкости по соляной кислоте, азосочетания — измерением полной обменной емкости по щелочи [3] (табл. 2, 3).

*Обсуждение результатов.* По величинам насыпной массы и суммарного объема пор (табл. 1) видно, что наиболее пористыми оказались образцы 15/100 и 16/100. Известно, что характер пор качественно можно установить по величинам набухаемости в толуоле и циклогексане [2]: в литературе указывается что макропористые полимеры должны иметь незначительную набухаемость в толуоле и существенную в циклогексане. Согласно данным табл. 1, промышленные образцы сополимеров имеют поры средней, микро- и макроразмеров, причем плотность макропор максимальна у сополимеров 16/100, 15/100, 30/100.

Из литературы известно [5], что в общем объеме пор имеются так называемые активные адсорбционные поры. Используя методику работы [5], мы провели определение таких пор путем титрования высушенных при 200°C в течение 3 ч образцов сополимеров водой. Для сополимеров состава 12/80, 10/100, 15/100, 16/100 значение активных адсорбционных пор соответственно равно 0,6; 0,4; 0,9; 1,0 мл воды на 1 г полимера. Сравнение этих величин с величинами суммарного объема пор (табл. 1) показало, что сополимер 15/100, имея самый большой объем пор среди изученных образцов, по количеству активных адсорбционных пор не отличается от образца 16/100.

Указанные обстоятельства отражаются на активности изученных образцов в полимераналогичных превращениях. В равных условиях синтеза наименее активным оказался образец 12/80 (табл. 2). Так, на стадии восстановления наименьшая степень превращения нитрогрупп (22%) отмечается для этого образца. Этот сополимер, как уже указывалось, не имеет макропор, что и объясняет низкий процент образования полиаминостирола. Для всех макропористых сополимеров отмечается более высокая степень превращения на этой стадии (40—50%).

В литературе указывается, что удельная поверхность макропористых полимеров при химической обработке уменьшается [7].

Содержание азота, степень превращения нитрогруппы, полная обменная емкость производных сополимеров на отдельных стадиях синтеза

Сополимер	Нитрование		Восстановление		Азосочетание	
	N, %	Выход, %	ПОЕ по HCl, мг-экв./г	ПОЕ по NaOH, мг-экв./г		
				ПСАСК	ПСАК	
12/80	8,20	22	1,6	2,2	1,4	
10/100	7,37	44	2,6	2,4	2,2	
15/100	10,21	45	4,0	2,7	2,6	
16/100	10,35	41	4,2	3,0	2,5	
30/100	10,65	51	5,1	3,2	2,9	

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что у сополимера 12/80, который не считается макропористым, при нитровании, а затем при переходе к комплексу удельная поверхность увеличивается. Это можно связать с раздвиганием молекулярной сетки полимера при введении объемистых атомных группировок. Для макропористых образцов мы видим обратную картину, что, как отмечалось в работе [8], связано с особым характером структурообразования для этих полимерных частиц.

Таблица 3

Удельная поверхность  $S_{уд}$  полимерных образцов и их производных

Сополимер	$S_{уд}$ м <sup>2</sup> /г		
	Полистирол	Нитрополистирол	ПСАК
12/80	2,7	66,9	70,8
15/100	122,0	82,7	94,8
30/100	91,4	70,5	122,8

Список литературы: 1. Колесникова Б. М., Толмачев В. Н. Исследование взаимодействия комплексообразующего полимера — полистиролазосалициловой кислоты с ионами металлов. — Высокомолекул. соединения, 1972, т. Б14, № 9, с. 662—665. 2. Синтез и исследование полимеров макропористой структуры/Е. И. Люстгартен, В. Н. Ли, А. Б. Пашков и др. — Пласт. массы, 1964, № 5, с. 7—11. 3. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионобменные высокомолекулярные соединения. — М.: Госхимиздат, 1960. — 356 с. 4. Экспресс-метод определения пористости макропористых сополимеров стирола+дивинилбензол/Э. А. Уварова, К. М. Салдадзе, Л. И. Панина и др. — Пласт. массы, 1972, № 5, с. 72—73. 5. Wacks K. Messung des Porenvolumens an adsorptionsaktiven Stoffen. — Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1975, В 77, № 7. S. 281—282. 6. Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Бобок Е. Б. Исследование кислотных и других физико-химических свойств полистиролазосалициловой кислоты, полистиролазофенола и полистиролазокрезола. — Высокомолекул. соединения, 1965, т. 7, № 11, с. 1941—1945. 7. Изменение пористой структуры макропористых сополимеров стирола и ДВБ под влиянием полимераналогичных реакций/Т. А. Бруцкус, К. М. Салдадзе, М. А. Федцов и др. — Высокомолекул. соединения, 1975, т. А17, № 6, с. 1247—1251. 8. Некоторые сведения о структурах пористых сополимеров стирола и дивинилбензола/А. К. Светлов, Ю. С. Цветков, В. В. Крючков и др. — В кн.: Иониты и ионный обмен. — Л.: Наука, 1975, с. 78—84.