

Л. В. ТОКАРЬ, И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, ТЫВЬЕТШАНГ,  
Ж. САИНТАС

### ИЗМЕРЕНИЕ СОСТАВА И КОЭФФИЦИЕНТОВ МОЛЯРНОГО ПОГАШЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ С ПИРИДИЛАЗОРЕЗОРЦИНОМ

1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) образует водорастворимые, интенсивно окрашенные комплексы со многими металлоионами. ПАР входит в рациональную номенклатуру аналитических реагентов. Однако основные характеристики металлокомплексов этого реагента (состав, коэффициенты молярного погашения и др.), как видно из [1], в некоторых случаях отсутствуют, а иногда сильно отличаются у разных исследователей.

В качестве первого этапа изучения равновесий комплексообразования пиридилазорезорцина с  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  мы выбрали определение состава максимально координированных комплексов и их коэффициентов молярного погашения в широком интервале спектра. Эти комплексы обладают максимальным светопоглощением, и именно их выгодно использовать для фотометрического определения концентрации металлов. Перед определением состава были выбраны рН их доминирующего существования, т. е. области рН с постоянным значением оптической плотности.

Состав образующихся комплексов измеряли методом изолярических серий и насыщения для  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  при  $9 < \text{pH} < 10$  для  $\text{Mn}^{2+}$  при  $\text{pH} = 10,5$ . Все диаграммы имеют четкий излом в характерных точках, что подтверждает имеющиеся сведения о высокой прочности образующихся комплексов [2].

На рис. 1 в качестве примера приведены диаграммы состав—свойство (а) и кривые насыщения (б) для комплексов  $\text{Fe}^{2+}$  (1),  $\text{Mn}^{2+}$  (2) и  $\text{Ni}^{2+}$  (3) с ПАР. Они показывают отношение металлоиона к реагенту в комплексе 1:2. Аналогичные результаты, показывающие то же соотношение, получены для  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Кривые насыщения использованы не только для подтверждения показаний диаграмм состав—свойство, но и для выяснения возможной дальнейшей координации металлоиона с ПАР (1:3) при избытке реагента. Однако на горизонтальных участках кривых «насыщения» (рис. 1, б) отклонений не замечено для всех названных металлоионов, т. е. в области указанных рН  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  образуют с ПАР комплексы состава 1:2. При  $\text{pH} < 7$  ПАР образует с этими ионами протонсодержащие комплексы [2].

Коэффициенты молярного погашения комплексов  $\epsilon_K$  мы определяли с использованием дифференциального метода измерения оптической плотности  $A$ , учитывая состав образующихся комплексов.

В водном растворе металлоиона с избытком реагента, если аддитивность оптической плотности соблюдается и измеряется против раствора, содержащего используемую концентрацию реагента.

$$A = \epsilon_k C_k + \epsilon_R (C_R - 2C_k) - \epsilon_R \cdot C_R; \quad \epsilon_k = \frac{A + 2C_k \epsilon_R}{C_k}$$

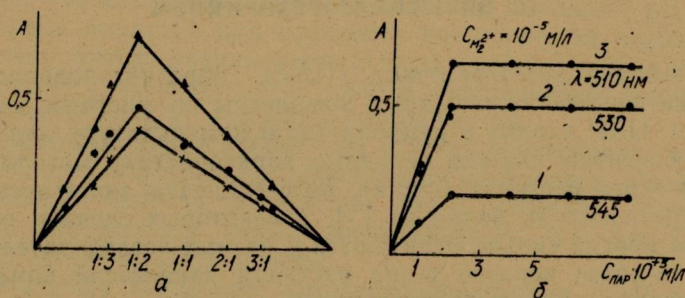


Рис. 1

где  $C_k$  — концентрация комплекса, равная концентрации введенного в раствор металлоиона;  $\epsilon_R$  — коэффициент полярного погашения реагента; 2 — стехиометрический коэффициент в равновесии образования комплекса,  $l = 1$  см. При таком варианте измерения  $A$  исключаются ошибки из-за поглощения комплексов с примесями металлоионов в используемых реагентах, например, в буферных растворах. Для выяснения систематических ошибок в результате рассеянного света и непохроматичности светового потока полезно использовать дифференциальный вариант измерения  $A$  с введением

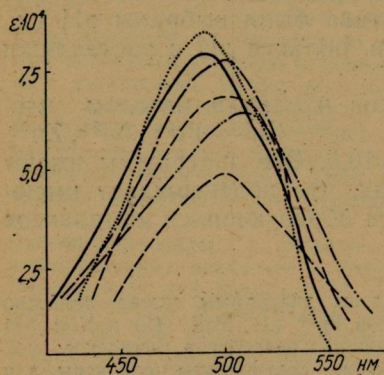


Рис. 2

в раствор сравнения известной концентрации металлоиона  $C'_k$ :

$$\epsilon_k = \frac{A + 2\epsilon_R (C''_k - C'_k)}{C''_k - C'_k}$$

Этот прием необходим, чтобы измерить  $\epsilon_k$  при избытке металлоиона для нивелировки возможных примесей в стандартном растворе металлоиона.

На рис. 2 приведены спектры поглощения комплексов ПАР с указанными выше металлоионами (— — —  $\text{FeR}_2^{2-}$ ; ... —  $\text{ZnR}_2^{2-}$  — — —  $\text{NiR}_2^{2-}$ ; - · - · -  $\text{MnR}_2^{2-}$ ; - · · · -  $\text{CoR}_2^{2-}$ ; — — —  $\text{CuR}_2^{2-}$ ). В таблице даны средневзвешенные значения коэффициентов молярного погашения.

Коэффициенты молярного погашения  $\epsilon$  комплексов  $\text{NiR}_2^{2-}$ ,  $\text{ZnR}_2^{2-}$  ( $\Delta$  — интервальное значение для 5 измерений с доверительной вероятностью 0,95)

$\lambda_{\text{нм}}$	$(\bar{\epsilon}_{\text{Ni}} \pm \Delta) \cdot 10^4$	$(\bar{\epsilon}_{\text{Zn}} \pm \Delta) \cdot 10^4$	$\lambda_{\text{нм}}$	$(\bar{\epsilon}_{\text{Ni}} \pm \Delta) \cdot 10^4$	$(\bar{\epsilon}_{\text{Zn}} \pm \Delta) \cdot 10^4$
400	$0,90 \pm 0,03$	—	490	$7,67 \pm 0,04$	$8,61 \pm 0,04$
410	$1,32 \pm 0,03$	—	500	$7,41 \pm 0,03$	$8,11 \pm 0,03$
420	$1,94 \pm 0,03$	—	510	$6,35 \pm 0,03$	$6,85 \pm 0,03$
430	$2,80 \pm 0,02$	$2,02 \pm 0,05$	520	$5,58 \pm 0,03$	$5,98 \pm 0,03$
440	$3,79 \pm 0,02$	$3,13 \pm 0,05$	530	$4,70 \pm 0,03$	$3,80 \pm 0,03$
450	$4,55 \pm 0,03$	$4,35 \pm 0,04$	540	$2,66 \pm 0,02$	$1,56 \pm 0,02$
460	$5,62 \pm 0,02$	$5,74 \pm 0,04$	550	$1,17 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,02$
470	$6,59 \pm 0,03$	$7,12 \pm 0,04$	560	$0,53 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,02$
480	$7,20 \pm 0,03$	$8,06 \pm 0,04$	570	$0,27 \pm 0,03$	—

Список литературы: 1. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. — 531 с. 2. Corsini A., Fernando Q., Freiser H. The effect of Metalion chelation on the Acid Dissociation of the Ligand 4-(2-ridylazo)-resorcinal. — Journ. Inorg. Chem., 1963, 2, № 1, с. 224—226.

Поступила в редколлегию 10.03.80.

УДК 543.70.541.72

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, А. В. ДРОЗД, Г. ИОСЕН,  
Т. В. БАЗАВЛУК

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАГИРУЕМЫХ В ХЛОРОФОРМ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОИОНОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) — перспективный и широко распространенный реагент в практике экстракционно-фотометрического анализа [1].

Для рационального построения методик фотометрического определения необходимы сведения о составе экстрагирующихся комплексов. Например, при совокупном фотометрическом определении концентраций комплексов в их смеси с избытком реагента и при измерении оптической плотности против раствора той же концентрации реагента уравнение закона Бугера существенно упрощается, если известен состав образующегося комплекса:

$$A = l \sum_j (\epsilon_{jk} - n_j \epsilon_R) C_{jk}, \quad (1)$$

где  $C_{jk}$ ,  $\epsilon_{jk}$ ,  $\epsilon_R$  — концентрация и коэффициенты молярного поглощения  $j$ -го комплекса и реагента;  $n_j$  — число молекул реагента в  $j$ -м комплексе.

Состав экстрагируемых комплексов никело-, цинко-, марганцо-, кадмоионов с ПАН постоянен при разных рН во всей области их экстракции и выражается отношением 1:2 ( $MR_2$ ) [2].

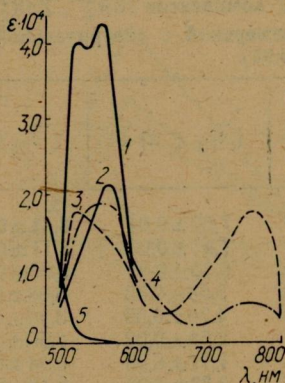


Рис. 1

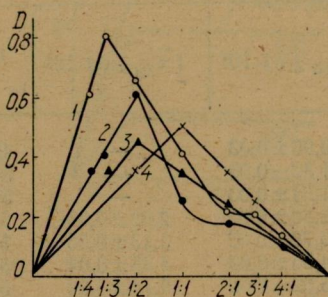


Рис. 2

Судя по изменению спектров комплексов ионов меди и железа с ПАН в хлороформе, состав экстрагируемых комплексов для этих ионов меняется в зависимости от рН и других условий комплексообразования. Выяснение причин и характера этих изменений — цель нашей работы.

Измерение состава экстрагируемого в хлороформе комплекса купроиона с ПАН проведено в области  $3 < \text{pH} < 11$ . Спектры поглощения металлокомплексов с ПАН, экстрагируемых из кислотных и щелочных растворов (рис. 1), существенно отличаются интенсивностью и формой, что говорит о разном их составе: 1 —  $\text{CuR}_2$  при  $\text{pH} > 6$ ; 2 —  $\text{CuRCl}$  при  $2 < \text{pH} < 6$ ; 3 —  $\text{FeR}_2$  (в водной фазе  $\text{Fe}^{3+}$ -ион или  $\text{Fe}^{2+}$ -ион); 4 —  $\text{FeOHR}$  при  $\text{pH} = 3$  (в водной фазе избыток  $\text{NO}_3^-$  иона); 5 — ПАН. Диаграмма состав—свойство, построенная при  $\text{pH} = 10,5$  (рис. 2), показывает существенный излом при соотношении меди к ПАН 1:1: 1 — для  $\text{Fe}^{3+}$  — ПАН; 2 — для  $\text{Cu}^{2+}$  — ПАН; 3 — для  $\text{Fe}^{2+}$  — ПАН при  $\text{pH} = 6$ ; 4 — для  $\text{Cu}^{2+}$  — ПАН при  $\text{pH} = 4$  и с избытком  $\text{Cl}^-$ -иона в водной фазе. Спектр раствора, соответствующего этому составу, отличается от спектра в точке 1:2 и идентичен в точках 2:1 и 3:1, а также спектру комплекса, экстрагируемого из кислотных растворов, т. е. при избытке металлоиона преимущественно экстрагируется часть состава 1:1. Можно предположить, что это  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{R}_2$ ,  $\text{CuOHR}$  или  $\text{CuRA}$ , где  $R$  — это реагент, а  $A$  — какой-либо противоион:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ac}^-$  и т. п.

Идентичность спектров поглощения хлороформных растворов при экстракции из водной фазы с избытком металлоиона при  $pH=10,5$  и  $pH=4$  свидетельствует об образовании и экстракции частицы  $CuRA$ . Диаграмма состав—свойство, построенная при  $pH=4$  (рис. 2), указывает на экстракцию комплекса  $CuRA$  (1:1).

Экстракция в хлороформ образующегося разнолигандного комплекса характеризуется, судя по диаграмме [3], высокой константой распределения и может быть использована в анализе. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует повышению экстрагируемости.

Интересно, что при избытке реагента, который тоже хорошо экстрагируется в хлороформ, «промывание» хлороформного экстракта водой или соответствующим буфером приводит к резкому изменению окраски органической фазы вследствие перехода  $CuRCl \rightarrow CuR_2$ ,  $CuRCl + HR \rightleftharpoons CuR_2 + HCl$ . Это равновесие идет практически до конца, а коэффициент молярного погашения комплекса  $CuR_2$  примерно в два раза выше, чем у  $CuRCl$ . Поэтому купроионы можно экстрагировать при низких и высоких  $pH$  в виде комплексов разного состава. В кислой области, если это нужно, можно повышать чувствительность определения меди с ПАН путем обработки органической фазы.

В случаях совокупного фотометрического определения меди в материалах, в которых ее концентрация в несколько раз выше, чем других, совместно определяемых элементов (алюминиевые сплавы), медь выгодно экстрагировать в виде  $CuRCl$ .

Однако при большом избытке реагента медь из кислых растворов экстрагируется полностью, но по спектру хлороформного экстракта обнаруживается присутствие частицы  $CuR_2$ . Это заметно и на кривых «насыщения» (оптическая плотность—концентрация ПАН при постоянной концентрации купроиона (рис. 3, а — при  $C_{Cu}=1,95 \cdot 10^{-5}$  м/л; длины волн разные). Видно, что при  $pH=8$  (кривая 1) точка перенесения линий, продолжающих наклонный и горизонтальный участки кривой изменения свойства, точно указывает на состав 1:2. При  $pH=3$  (кривая 2) и особенно при  $pH=4$  (кривая 3) уже заметно отклонение от постоянства оптической плотности с увеличением избытка реагента, точка пересечения существенно смещается в сторону соотношения 1:2. График, построенный по тем же растворам, что и при  $pH=3$ , но после обработки органической фазы буфером с  $pH=7,2$  (кривая 4) четко указывает на состав 1:2.

При введении в водные растворы большой концентрации хлорид-ионов равновесие практически полностью смещается в сторону экстракции комплекса  $CuRCl$ . Введение гидроксил-амин в систему практически не влияет на спектры экстрагируемых комплексов. Вероятно, в условиях образования прочных комплексов ПАН с купроионами гидроксил-амин не может сме-

стить равновесие в сторону заметного образования одновалентной меди.

Гораздо сложнее сделать заключение о составе комплексов ферри-иона с ПАН. При измерении спектров поглощения комплексов ферри- и ферроионов, экстрагируемых в хлороформ с избытком ПАН, мы обнаружили их идентичность (рис. 1). Если же экстрагировать эти комплексы из водных растворов, содержащих высокие концентрации нитрат-ионов, спектр поглощения

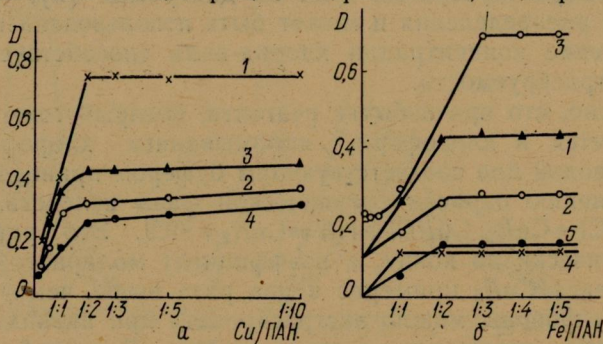


Рис. 3

существенно меняется (рис. 1), оставаясь подобным по структуре, а при добавлении восстановителя (гидроксиламин, аскорбиновая кислота) к водному раствору с нитратом или без него спектр снова соответствует панату (пиридилазонафтолату) ферроиона. Это вызывает предположение, что ПАН восстанавливает ферри-ион, а оставшийся неокисленный реагент взаимодействует с ферроионом.

Состав экстрагируемого комплекса ферроиона с ПАН, измеренный методом насыщения и Остромысленского—Жоба при рН от 2 до 10, четко выражается отношением ферроиона к ПАН как 1:2 (рис. 2 и 3, б). На рис. 3, б изображены графики насыщения: 1— $\text{Fe}^{2+}$  (рН=5,5,  $C_{\text{Fe}}=1,96 \cdot 10^{-5}$  м/л); 2— $\text{Fe}^{2+}$  (рН=3,  $C_{\text{Fe}^{2+}}=0,98 \cdot 10^{-5}$  м/л); 3— $\text{Fe}^{3+}$  (без восстановителя, рН=5,  $C_{\text{Fe}^{3+}}=3,5 \cdot 10^{-5}$  м/л); 4— $\text{Fe}^{3+}$  (избыток,  $\text{NO}_3$ , рН=5,  $C_{\text{Fe}^{3+}}=1,96 \times 10^{-5}$  м/л); 5— $\text{Fe}^{3+}$  (избыток,  $\text{NO}_3$ , рН=3,4;  $C_{\text{Fe}^{3+}}=1,96 \times 10^{-5}$  м/л).

Использование этих методов для определения отношения metalloиона к ПАН в экстрагируемом комплексе, когда в водной фазе ферри-ион дает 1:3 (рис. 2), тогда как спектр экстракта в этом случае, как указывалось выше, идентичен спектру комплекса ферроиона с ПАН. Это значит, что действительный состав экстрагируемого комплекса все-таки 1:2, потому что одна молекула ПАН расходуется на восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  и две—на образование экстрагируемого комплекса с  $\text{Fe}^{2+}$ -ионами. Это хорошо видно из хода кривой насыщения (рис. 3) и из диаграммы (рис. 2) состав—свойство: область диаграммы и кривой

насыщения до соотношения металлоион: реагент 1:1 показывает резкое уменьшение расхода взаимодействующих компонентов на экстрагируемый комплекс. Они идут на окислительно-восстановительную реакцию в водной фазе. Очевидно, что в таком случае требуется не формальное отношение к использованию общепринятых методов определения состава.

Таким образом, если в системе  $\text{Fe}^{3+}$ —ПАН— $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CHCl}_3$  или  $\text{Fe}^{2+}$ —ПАН— $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CHCl}_3$  нет окислителя, то при избытке реагента в широком интервале рН водной фазы в обоих случаях экстрагируется только  $\text{FeR}_2$ .

В практике фотометрического анализа более выгодно экстрагировать комплекс ферроиона с ПАН, чем комплекс ферриона, так как полоса поглощения с максимумом при 765 нм у комплекса  $\text{FeR}_2$  в несколько раз интенсивнее, чем у комплекса с ферри-ионом. Эта полоса обеспечивает селективное фотометрическое определение железа, т. е. она далеко отстоит от области поглощения комплексов других металлоионов с ПАН.

Хотя фотометрическое определение железа с ПАН в присутствии окислителя, т. е. определение в виде ферри-комплекса, вряд ли целесообразно, вопрос о составе экстрагирующихся комплексов в этом случае имеет значение для выяснения типов образующихся частиц в этой и аналогичных системах, в частности, для объяснения особенностей их спектров поглощения.

Так, по общим соображениям и по аналогии с комплексами трехзарядных ионов с ПАН [1] экстрагируемый комплекс ферри-иона, если он имеет состав  $\text{FeR}_3$ , должен быть более интенсивным по поглощению, чем  $\text{FeR}_2$ . Однако мы этого, как отмечалось выше, не наблюдаем, что подвергает сомнению естественное предположение об экстракции  $\text{FeR}_3$ .

Действительно, построение кривых насыщения при большом избытке нитрат-ионов показывает состав 1:2 при рН=3,0—3,5 и нечеткое соотношение, приближающееся к 1:1 при рН=5 (рис. 3). Вероятно, это соответствует комплексам  $\text{FeOHR}_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{R}$ . При более высоких рН комплекс в присутствии окислителя не экстрагируется вследствие образования гидроксида железа.

Однако для уточнения этих заключений нужно более полное и детальное исследование с использованием разных методов в широком интервале условий комплексообразования, как описано выше для феррокомплексов.

Полученные результаты измерения состава комплексов использованы для определения их коэффициентов молярного погашения  $\epsilon_k$  при избытке реагента в области его совместного поглощения с комплексом. Влияние малых примесей различных металлов в используемых реагентах, например в буферных растворах, можно исключить, применяя дифференциальный вариант измерения оптической плотности против раствора, содержащего реагент. Тогда

$$\epsilon_k = \frac{A + nC_k\epsilon_R}{C_k}, \quad (2)$$

где  $n$  определяет состав экстрагируемого комплекса.

Измеренные таким образом коэффициенты молярного погашения можно использовать в варианте совокупного определения концентраций в смеси с применением уравнений типа (1).

Список литературы: 1. Стары И. Экстракция хелатов. — М.: Мир, 1966. — 392 с. 2. Corsini A., Ingrid M. L., Quintus F., Freiser H. — Anal. Chem., 1962, 34, № 9, p. 1090—1096 3. Перьков И. Г., Комарь Н. П. Система феррион — N-бензоилфенилгидроксиламин — вода — хлороформ. — Журн. аналит. химии, 1967, 22, № 5, с. 653—657.

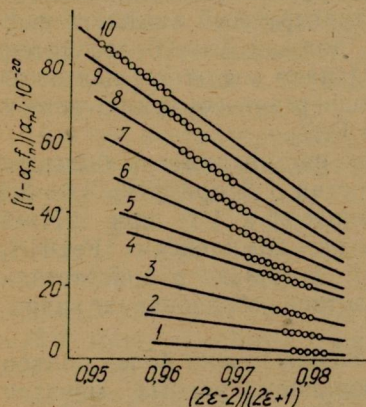
Поступила в редколлегию 04.03.80.

УДК 539.171

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

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И ЭФФЕКТИВНЫЙ РАДИУС МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА В МЕТАНОЛ ВОДНЫХ СМЕСЯХ

Статья является продолжением изучения влияния концентрации на способность молекул к поляризации в растворах [1]. В качестве объекта исследования выбраны метанол-водные смеси, широко используемые на практике как смешанные растворители. Измерены плотности и диэлектрические проницаемости растворов метанола в воде в широком интервале концентраций в диапазоне температур 15—60° С. Для расчета поляризуемости и эффективного радиуса молекул метанола в смеси использован метод Беттхера [2]. Функцию Беттхера для молекул метанола рассчитывали двумя путями: при данной температуре — за счет изменения концентрации и для изоконцентрат — при изменении температуры.



Зависимости, полученные первым путем, нелинейны, что указывает на влияние концентрации на способность молекул метанола к поляризации. В области больших и малых содержаний метанола можно выделить линейные участки и оценить поляризуемость и эффективный радиус молекул метанола. Для двух крайних температур расчет дает следующие средние значения: при 15°С  $\alpha=2,963 \text{ \AA}^3$ ,  $r=1,428 \text{ \AA}$ ; при 60°С  $\alpha=2,979 \text{ \AA}^3$ ,  $r=1,429 \text{ \AA}$ . Как видно из приведенных данных, в изученном ин-

тервале температур поляризуемость молекул метанола не изменяется. Поэтому особенно интересны функции Беттхера для молекул метанола, полученные вторым путем. Они представлены на рисунке: 1 — 2,84; 2 — 8,60; 3 — 15,44; 4 — 22,37; 5 — 31,57; 6 — 40,77; 7 — 50,90; 8 — 62,85; 9 — 76,34; 10 — 91,48 мол. % метанола. Для всех изоконцентрат зависимости линейны. Соответствующие им значения поляризуемостей и эффективных радиусов молекул метанола приведены в таблице. С увеличением содержания воды в смеси поляризуемость молекул метанола увеличивается, что связано с сильным поляризующим действием молекулы воды. Особенно существенные изменения наблюдаются при больших мольных содержаниях воды в смеси (90% и более), т. е. в так называемой области малых добавок неэлектролита к воде, что согласуется с общими представлениями об их действии на структуру воды как растворителя [3].

Поляризуемость и радиус молекул метанола в водных растворах при разных концентрациях

Мольное содержание метанола, %	$r, \text{Å}$	$\alpha, \text{Å}^3$
0,00	1,36	1,40
2,84	4,46	88,426
8,60	3,18	32,024
15,44	2,71	19,798
22,37	2,24	11,237
31,57	2,29	11,990
40,77	2,19	10,412
50,90	2,11	9,268
62,85	2,03	8,302
76,34	1,96	7,467
91,48	1,91	6,868
100,00	1,85	6,432

Список литературы: 1. *Хименко М. Т., Гайденок Н. М., Литинская В. В.* Влияние концентрации на поляризуемость и эффективный радиус молекул ацетона в смесях ацетон — вода. — Журн. физ. химии, 1979, 53, с. 508—510. 2. *Böttcher C. J. F.* Theori of Electric Polarisation. — Elsevier Amsterdam—London—New-Jork, 1952. 3. *Самойлов О. Я., Рабинович И. Б., Дудникова К. Т.* О влиянии малых добавок второго компонента на структуру жидкости. — Журн. структ. химии, 1965, 6, с. 768—770.

Поступила в редколлегию 11.03.80.

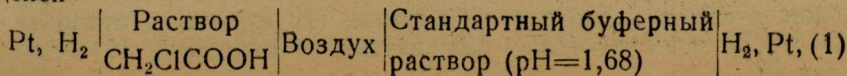
УДК 543.241.5

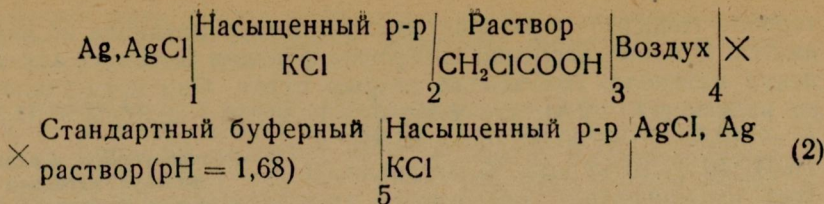
Н. Ф. ШЕВЧЕНКО, канд. хим. наук, Н. М. ФЕОКТИСТОВА

### КИСЛОТНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

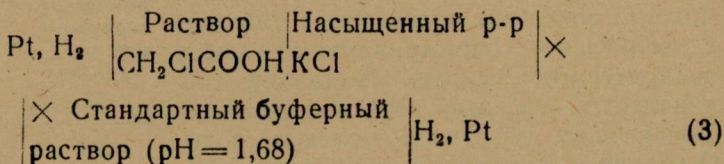
В настоящее время большое значение приобретает сравнение кислотности концентрированных, а также неводных растворов, что имеет практическое и теоретическое значение.

В статье методом вертикальной струи (методом Кенрика) отражены измерения компенсирующих напряжений ( $\epsilon$ ) вольтацепей





и гальванических цепей с переносом



с использованием электрометрической установки с динамическим конденсатором [1].

Результаты измерений подвергнуты статистической обработке. Точность измерений компенсирующих напряжений при доверительной вероятности 0,95 колебалась от 0,5 до 2,0 мВ.

Найденные значения компенсирующих напряжений вольта-цепей  $\epsilon_1$  и гальванических цепей  $E_3$  были использованы для расчета функций кислотности  $\text{p}a_{\text{H}}^{\text{p}}$  и pH по уравнению

$$\text{p}a_{\text{H}}^{\text{p}} = \text{pH}(\text{ст}) + \frac{\epsilon_1 F}{RT \ln 10} \quad (4)$$

где pH(ст) — кислотность стандартного раствора, в качестве которого был выбран буферный раствор тетраоксалата калия с pH = 1,68;  $a_{\text{H}}^{\text{p}}$  — реальная активность водородных ионов. Расчет функций кислотности pH проводился так же, как и расчет  $\text{p}a_{\text{H}}^{\text{p}}$ , только в уравнение (1) подставляли значение  $E_3$  вместо  $\epsilon_1$ .

Значения компенсирующих напряжений  $\epsilon_2$  дают нам суммарные величины изменений остаточного диффузионного потенциала  $\Delta E_j$  на границах 2 и 5 и изменений поверхностного потенциала  $\Delta \chi$  на границах 3 и 4 ( $\Delta E_j + \Delta \chi$ ).

Молярная концентрация монохлоруксусной кислоты менялась в интервале от 0,1 до 9 м. Исследуемые растворы готовили из кислоты квалификации х. ч. Водородный электрод изготавливали по общеизвестной методике, а насыщенный хлорсеребряный электрод использовали промышленный типа ЭВЛ-1МЗ.

Результаты расчетов функций кислотности  $\text{p}a_{\text{H}}^{\text{p}}$  и pH растворов монохлоруксусной кислоты представлены в табл. 1, а результаты измерений компенсирующих напряжений вольта-цепи (2) — в табл. 2. Здесь же для сопоставления помещены значения функции кислотности Гамметта  $\text{H}_0$ , взятые из литературы [2], и значения ( $\Delta E_j + \Delta \chi$ ), взятые из работы А. Н. Фрумкина [3].

1. Значения функций кислотности  $pH$ ,  $p a_{H^+}$ ,  $N_0$  растворов монохлоруксусной кислоты в воде при 25°C

Концентрация $CH_2ClCOOH$ моль/1000 мл раствора	$pH$	$p a_{H^+}$	$N_0$ [2]
0,1	1,97	1,65	—
0,2	1,79	1,23	—
0,5	1,57	0,52	1,68
0,98	1,33	-0,19	1,54
1,48	1,28	-0,51	1,47
1,96	1,20	-0,78	1,47
2,50	1,13	-0,94	1,47
2,96	1,07	-1,04	1,47
3,44	1,00	-1,18	1,47
3,90	0,93	-1,35	1,47
4,56	0,85	-1,38	1,47
5,10	0,79	-1,50	1,45
5,58	0,72	-1,64	1,40
6,11	0,65	-1,77	1,34
6,54	0,57	-1,87	1,30
7,06	0,47	-1,97	1,26
8,02	0,36	-2,08	1,15
9,11	-0,01	-2,56	0,95

2. Значения изменений  $(\Delta E_j + \Delta \chi)$  растворов монохлоруксусной кислоты при 25°C

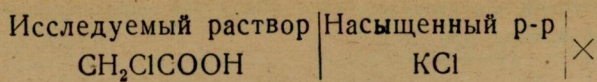
Концентрация $CH_2ClCOOH$ моль/1000 мл раствора	$-(\Delta E_j + \Delta \chi)$ мВ	$-(\Delta E_j + \Delta \chi)$ мВ [3]
0,1	22,0	20
0,2	34,0	—
0,5	62,8	64
0,98	91,6	93
1,48	108,0	—
1,96	120,5	—
2,50	123,2	125
2,96	126,1	—
3,44	131,1	—
3,90	136,1	—
4,56	136,5	—
5,10	137,1	—
5,58	140,0	—
6,11	147,0	—
6,54	147,5	—
7,06	148,0	—
8,02	149,3	—
9,11	152,5	—

Как видно из табл. 1, все представленные функции кислотности с ростом концентрации монохлоруксусной кислоты уменьшаются, что свидетельствует об увеличении кислотности. Причем это увеличение разное, например: в интервале концентраций 0,5—9 м  $\Delta N_0 = 0,63$  единицы  $pH$ ,  $\Delta pH = 1,56$  единицы  $pH$ , а  $\Delta p a_{H^+} = 2,04$  единицы  $pH$ . Что касается функции Гаммета  $N_0$ , то на наш взгляд, маловероятно, что при изменении концентрации кислоты до 9 М кислотность изменяется незначительно.

В литературе отмечалось специфическое влияние монохлоруксусной кислоты на используемые при измерении  $N_0$  незаряженные индикаторы. Поль и Лонг [4] отмечали, что в данном случае мы имеем дело с понижением коэффициента активности незаряженной формы индикатора  $f_{NH^+}$ , связанное с взаимодействием больших молекул и ионов кислоты с молекулами незаряженной формы индикатора. Этот эффект, по-видимому, компенсирует увеличение кислотности за счет члена  $lg C_{NH^+} \frac{f_{NH^+}}{f_{NH^+}}$ . Поэтому в растворах монохлоруксусной кислоты функция кислотности Гамметта  $N_0$  вряд ли может оказаться полезной.

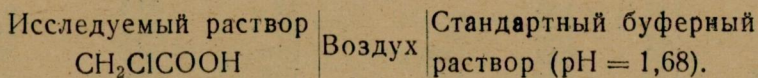
Несомненный интерес представляют функции кислотности  $p a_{H^+}$  и  $pH$ , хотя известно, что эти функции не дают истинного значения кислотности  $p a_{H^+}$  растворов монохлоруксусной кислоты, так как в величины  $pH$  входит ошибка из-за наличия оста-

точного диффузионного потенциала на границе раздела



$\left| \times \right.$  Стандартный буферный  
раствор (рН = 1,68),

а в величины  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  — наличие поверхностного потенциала на границе раздела



До концентрации 2 М  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  и рН изменяются по-разному, так как более резкое уменьшение  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  связано с большим вкладом изменений  $\Delta\chi$ , чем  $\Delta E_j$ , поскольку монохлоруксусная кислота является поверхностно-активным веществом. Начиная с концентрации 2М кислоты, функции кислотности  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  и рН уменьшаются равномерно на 0,1 единицы рН при увеличении концентрации кислоты на 0,5М. Причем различие между  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  и рН в интервале концентраций 2,0 — 9 М постоянное и составляет приблизительно 2 единицы рН.

Равномерное изменение рН и  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  в интервале концентраций 2—9 М монохлоруксусной кислоты свидетельствует о равномерном изменении  $\Delta E_j$  и  $\Delta\chi$ , т. е. в данном интервале концентраций  $\Delta\chi$  должно увеличиваться или уменьшаться, в то время как  $\Delta E_j$  — уменьшаться или увеличиваться.

Отдать предпочтение какой-либо из рассмотренных функций кислотности  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  и рН мы пока не можем, так как для нахождения истинных значений кислотности растворов монохлоруксусной кислоты  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  надо знать величины  $\Delta E_j$  и  $\Delta\chi$ , а, как известно, их можно определить, только используя нетермодинамические допущения.

В дальнейшем предполагается на основе допущения постоянства поверхностного потенциала при насыщении поверхностно-активным веществом исследуемого и стандартного растворов измерить раздельно величины  $\Delta E_j$  и  $\Delta\chi$ , что позволит внести соответствующие поправки в значения  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  и рН и получить значения  $\text{ра}_\text{H}^\text{H}$  растворов монохлоруксусной кислоты.

**Список литературы:** 1. Рыбкин Ю. Ф., Шевченко Н. Ф., Измайлов Н. А. Электрометрическая установка с динамическим конденсатором для измерения контактных разностей потенциалов. — Журн. физ. химии, 1961, 35, с. 220—221. 2. Boyd R. H. Solute-Solvent Interactions, end Coetzee J. F., Ritchie C. D., Marcel Dekker, New-York, 1969, p. 110—111. 3. Фрумкин А. Н. К вопросу о строении поверхностного слоя. Ч. 2. — Тр. хим. ин-та им. Кар-

УДК 532.77+541.8

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,  
Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ, канд. хим. наук, А. А. КИРЕЕВ

### ЭНЕРГЕТИКА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Хлористый водород является одним из электролитов, для которого довольно широко исследованы термодинамические характеристики сольватации. Поэтому он стал своего рода «электролитом сравнения», с которым сравнивают сольватацию других электролитов. Однако для многих смешанных растворителей не была исследована энергетика сольватации ионов хлористого водорода.

В статье с помощью метода э. д. с. цепей без переноса определены стандартные свободные энергии сольватации ионов  $HCl$  ( $\Delta G_{C(HCl)}^0$ ) в семи системах смешанных растворителей: этиленгликоль—вода (система 1), диэтиленгликоль—вода (система 2), муравьиная кислота—вода (3), уксусная кислота—вода (4), уксусная кислота—муравьиная кислота (5), муравьиная кислота—диметилсульфоксид (6), уксусная кислота—диметилсульфоксид при 25°C.

Для систем 1 и 2 необходимые значения стандартных э. д. с. цепи (1) ( $E_0$ )  $Pt(H_2)|HCl|Ag, Cl, Ag$ , определялись методом Харнеда. Для остальных систем, характеризующихся высокими значениями ионных произведений, при определении стандартных э. д. с. воспользовались методом, предложенным нами ранее [1, 2]. С помощью полученных значений  $E_0$  рассчитаны суммарные свободные энергии сольватации ионов хлористого водорода ( $\Delta G_{C(HCl)}^0$ ), которые приведены в таблице.

Очистка растворителей проводилась по известным методам. Смешанные растворители готовились весовым методом. Исходные растворы хлористого водорода получали насыщением растворителей газообразным хлористым водородом. Интервал исследованных концентраций  $HCl$  обычно составлял 0,001—0,06 моль/1000 г растворителя. В системах 1—4 для измерений использовали платинированные или палладированные газозонные водородные электроды. В системах 5—7 использовали стеклянный электрод ЭСЛ-11 Г-04. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, который изготовляли термоэлектролитическим способом.

Величины стандартной свободной энергии сольватации ионов хлористого водорода ( $\Delta G_{\text{C}(\text{HCl})}^{\circ}$ ) в семи системах смешанных растворителей при 25°C

Мас- совое содержа- ние пер- вого компо- нента, %	1	2	3	4	5	6	7
0	338,2	338,2	338,2	338,2	327,8	334,1	334,1
5	338,1	338,1	338,1	338,1	—	—	—
10	338,0	338,0	338,0	337,9	327,7	335,1*	335,2*
20	—	—	337,6	337,6	—	334,9*	334,5**
30	—	337,7	337,2	337,2	327,5	334,7	334,0
40	—	—	336,7	336,8	—	334,4	333,1
50	—	337,3	336,1	336,2	327,0	334,0	332,2
60	337,2	—	335,4	335,6	—	333,5	331,6
70	—	336,6	334,5	334,5	325,8	—	330,9
75	336,7	—	—	—	—	332,9	—
80	336,6	—	333,3	332,9	324,5	—	329,4
90	335,8	335,2	331,8	330,3	—	331,5	327,4
95	335,1	334,3	330,7	327,4	—	—	—
100	333,9	331,5	327,8	320,2	320,2	327,8	320,2

\* Без учета комплексообразования.

Методика измерений описана в работе [3]. В чистой уксусной кислоте измерения проводили с помощью установки с динамическим конденсатором [4].

Полученные данные свидетельствуют о том, что свободные энергии сольватации ионов HCl убывают в следующем ряду чистых растворителей: вода, диметилсульфоксид, этиленгликоль, диэтиленгликоль, муравьиная кислота, уксусная кислота. Величины стандартных свободных энергий сольватации ионов хлористого водорода в растворителях с более выраженными основными свойствами больше, чем в кислых растворителях.

Изменение энергии сольватации с составом растворителя тем больше, чем больше разница в величинах энергий сольватации компонентов. Вблизи компонента, лучше сольватирующего HCl, изменение  $\Delta G_{\text{C}(\text{HCl})}^{\circ}$  с составом смешанного растворителя близко к линейному. Линейность сохраняется в большинстве случаев до 50% мольного содержания второго компонента. В дальнейшем с ростом содержания слабо сольватирующего компонента  $\Delta G_{\text{C}(\text{HCl})}^{\circ}$  уменьшается все в большей степени. Наибольшее изменение свободных энергий сольватации ионов хлористого водорода наблюдается вблизи чистого компонента, обладающего меньшей сольватирующей способностью по отношению к этим ионам.

Рассмотрение влияния диэлектрических свойств растворителя на энергии сольватации ионов хлористого водорода показывает, что при средних и высоких значениях диэлектрической проницаемости эта величина не является определяющим фактором изменения энергий сольватации ионов. При низких же значениях диэлектрической проницаемости энергия сольватации ионов во многом определяется диэлектрическими свойствами растворителя.

Список литературы: 1. Александров В. В., Киреев А. А. Стандартные э. д. с. цепи  $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$  в системе муравьиная кислота — вода. — Электрохимия, 1979, 15, с. 1065—1067. 2. Александров В. В., Киреев А. А. Ионные произведения смесей муравьиной кислоты с водой. — Журн. физ. химии, 1979, 53, с. 681—684. 3. Александров В. В., Безпальный Б. Н., Киреев А. А. Исследование константы автопротолиза этиленгликоля. — Журн. физ. химии, 1976, 50, с. 524—526. 4. Рыбкин Ю. Ф., Шевченко Н. Ф., Измайлов Н. А. Электрохимическая установка с динамическим конденсатором для измерения контактных разностей потенциалов. — Журн. физ. химии, 1961, с. 220—221.

Поступила в редколлегию 11.03.80.

УДК 546.264+546.732

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{CoCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ И $\text{CoCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Вопросу взаимодействия водных растворов солей кобальта с карбонатами и бикарбонатами щелочных металлов и аммония посвящен ряд работ [1—3]. Известно, что из водных растворов карбонатные осадители осаждают кобальт в виде основных карбонатов. Однако данные об их составе, полученные различными авторами, весьма противоречивы.

С целью выяснить условия осаждения карбонатных соединений кобальта и определить их химический и фазовый состав нами изучено взаимодействие в системах  $\text{CoCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$  в диапазоне молярных отношений хлорида кобальта и осадителя от 9,5:0,5 до 1:9. Пробы готовили приливанием осадителя к раствору хлорида кобальта по ранее описанной методике [4]. При этом в качестве рабочих растворов использовали одномолярные растворы хлорида кобальта и карбоната аммония и 0,98-молярный раствор бикарбоната натрия, которые готовили из соответствующих солей марки х. ч., дополнительно очищенных перед кристаллизацией. Все анализы проводили непосредственно после приготовления проб. Газовую фазу анализировали на содержание  $\text{CO}_2$ , а жидкую и твердую — на содержание кобальта и карбоната или бикарбонат-ионов. Анализ твердой фазы проводили после тщательной промывки ее от маточного раствора дистиллированной водой и высушивания на воздухе до постоянного веса. Во всех случаях кобальт определяли комплексометрически, а карбонат- или бикарбонат-ион — гравиметрически. Кислотность маточного раствора регистрировали рН-метром типа рН=673 с использованием в качестве датчика пары стеклянный — хлорсеребряный электрод.

Результаты анализов приведены в табл. 1, 2 и на рисунке, где остаточные концентрации хлорида кобальта ( $\text{C}_{\text{CoCl}_2}$ ) (кри-

1. Условия осаждения и результаты анализа газовой, жидкой и твердой фаз в системе  $\text{CoCl}_2\text{—NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$

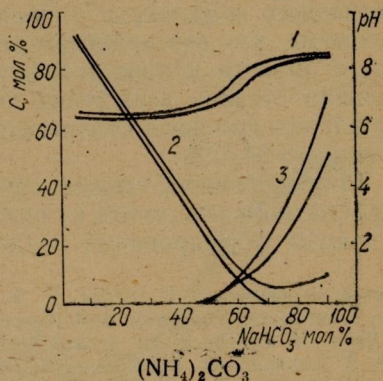
Молярный состав пробы, %		pH	$C_{\text{CoCl}_2}$	$C_{\text{NaHCO}_3}$	$C_{\text{CO}_2}$	Массовое содержание в осадке, %		Co/CO <sub>2</sub>
CoCl <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>					Co	CO <sub>2</sub>	
95	5	6,48	91,51	> 0,01	64,28	47,74	12,18	2,93
90	10	6,40	83,43	> 0,01	50,31	47,15	14,63	2,42
80	20	6,41	68,66	> 0,01	31,74	44,42	14,69	2,42
70	30	6,42	52,80	> 0,01	18,28	42,64	14,44	2,20
60	40	6,46	36,46	> 0,01	7,05	41,38	14,01	2,22
55	45	6,50	29,74	> 0,01	2,37	41,30	13,63	2,26
50	50	6,65	20,03	0,83	—	41,20	12,80	2,40
45	55	6,80	14,08	2,83	—	40,40	11,60	2,61
40	60	7,20	9,32	6,86	—	40,56	11,08	2,73
35	65	7,74	3,91	14,51	—	42,04	11,20	2,80
30	70	8,03	1,28	25,03	—	43,07	11,04	2,91
20	80	8,33	0,01	42,92	—	44,03	10,94	3,02
10	90	8,45	0,01	67,04	—	44,25	11,00	3,00

2. Условия осаждения и результаты анализа газовой, жидкой и твердой фаз в системе  $\text{CoCl}_2\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Молярный состав пробы, %		pH	$C_{\text{CoCl}_2}$	$C_{\text{(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3}$	$C_{\text{CO}_2}$	Массовое содержание в осадке, %		Co/CO <sub>2</sub>
CoCl <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					Co	CO <sub>2</sub>	
95	5	6,52	96,35	> 0,01	39,83	45,65	14,94	2,28
90	10	6,47	90,41	> 0,01	28,51	45,07	17,17	1,96
80	20	6,43	79,83	> 0,01	12,73	46,02	18,96	1,81
70	30	6,40	63,10	> 0,01	4,49	44,32	18,80	1,79
60	40	6,41	47,08	> 0,01	0,35	44,45	18,32	1,81
55	45	6,40	40,10	> 0,01	—	44,38	18,10	1,83
50	50	6,62	30,18	0,43	—	43,96	18,00	1,83
45	55	7,23	23,11	2,04	—	43,71	17,00	1,92
40	60	7,64	16,45	5,81	—	44,07	16,21	2,03
35	65	7,91	9,63	9,93	—	43,60	14,78	2,20
30	70	8,21	5,58	15,21	—	45,19	13,87	2,43
20	80	8,40	5,67	29,81	—	45,59	12,55	2,71
10	90	8,42	8,93	57,43	—	46,17	12,17	2,83

вые 2) и осадителя ( $C_{\text{NaHCO}_3}$  и  $C_{\text{(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3}$  (кривые 3) выражены в процентах от их содержания в исходных смесях, а содержание  $\text{CO}_2$  в газовой фазе — в процентах осадителя, израсходованного на его образование (1 — кривые изменения pH).

Цифрами обозначены кривые для  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Анализ данных таблиц показывает, что независимо от природы осадителя и соотношения компонентов взаимодействие в обеих исследованных нами системах приводит к образованию основных карбонатов кобальта. Сам процесс осадкообразования сопровождается нейтрализацией кислого раствора хлорида кобальта осадителем с выделением углекислого газа и протекает в буферной области с  $\text{pH} = 6,4 - 6,6$ , охватывающей смеси, молярное содержание осадителя в которых ниже 70%. При этом в системе  $\text{CoCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при молярном содержании  $\text{NaHCO}_3 \geq 70\%$  наблюдается количественное осаждение кобальта.



В смесях с меньшим содержанием осадителя количество осажденного кобальта зависит от состава смеси, причем вплоть до молярного содержания 50%  $\text{NaHCO}_3$  эта зависимость имеет линейный характер, а выше — параболический. Интересно отметить, что в области концентраций компонентов, отвечающей линейной зависимости осаждения кобальта, бикарбонат натрия полностью расходуется, в то время как в области параболической зависимости в растворе одновременно присутствуют оба исходных компонента. Кривая  $\text{pH}$  в этой области смесей резко поднимается и проходит через точку перегиба при молярном содержании 65%  $\text{NaHCO}_3$ .

Расчеты отношения  $\text{Co}:\text{CO}_2$  (см. табл. 1) по данным анализа твердой фазы свидетельствуют о существовании в системе двух областей образования осадков постоянной основности. Первая область включает смеси с молярным содержанием  $\text{NaHCO}_3$  в интервале 20—45%. Для этих осадков среднее отношение  $\text{Co}:\text{CO}_2$  равно  $2,23 \pm 0,03$ . Вторая область охватывает смеси, содержащие три и более молей  $\text{NaHCO}_3$  на моль  $\text{CoCl}_2$ . Отношение  $\text{Co}:\text{CO}_2$  для осадков этой области составляет в среднем  $3,02 \pm 0,05$ . При молярном содержании  $\text{NaHCO}_3$  менее 20%, а также в интервале  $45 < \text{NaHCO}_3 < 75$  образующиеся осадки имеют переменную основность.

Совершенно аналогичный характер изменения степени осаждения кобальта, расхода осадителя, а также основности осадков в этих же пределах концентраций кобальта наблюдается и в системе  $\text{CoCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Однако образующиеся в этой системе осадки во всем диапазоне концентраций являются менее основными, чем в системе  $\text{CoCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ : так, первая область образования осадков постоянной основности харак-

теризуется средним значением отношения  $\text{Co}:\text{CO}_2$ , равным  $1,81 \pm 0,02$ , а вторая —  $2,81 \pm 0,02$ .

Второй особенностью взаимодействия в системе  $\text{CoCl}_2$  —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ , которая, по-видимому, влияет на понижение основности осадков, является образование устойчивых аммиачных комплексов кобальта в растворе. В связи с этим в системе, как это видно из рисунка, отсутствуют концентрационные области количественного осаждения кобальта: максимальная степень осаждения кобальта приходится на конец осаждения (мольное содержание  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  68—75%) и составляет всего 94,52%.

Таким образом, можно сделать заключение, что природа карбонатного осадителя не оказывает существенного влияния на механизм формирования осадка, но влияет на его основность.

**Список литературы:** 1. Mellor Y. W. Cobaltous Carbonate. — A Comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical chemistry. — 1935, 14, p. 808—813. 2. Remy H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. — Leipzig, 1959, 2, S. 357—358. 3. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества—М.: Химия, 1974. — 213 с. 4. Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. О взаимодействии хлорида кобальта с карбонатом натрия в водных растворах. — Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202. Вопросы физ. химии, вып. 11, с. 9—13.

Поступила в редколлегию 11.03.80.

УДК 541.13

В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук, Т. А. ТКАЧЕНКО,  
А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИССОЦИАЦИИ $\text{LiCl}$ В СМЕСЯХ ВОДА — ТЕТРАГИДРОФУРАН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

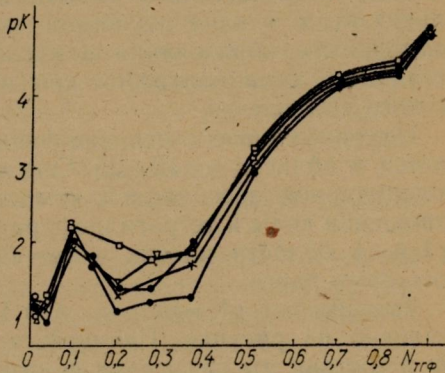
В качестве растворителя мы выбрали систему вода ( $\text{H}_2\text{O}$ )—тетрагидрофуран (ТГФ). Дипольный момент ТГФ ( $\mu=1,7$ ) близок к дипольному моменту  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu=1,87$ ), что указывает на возможность значительного взаимодействия между компонентами растворителя. Эта система позволяет изучать растворы в широком интервале диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (7,4—78,5).

В качестве электролита использовали  $\text{LiCl}$ , хорошо растворимый в данной системе. Свойства раствора  $\text{LiCl}$  исследовали методом электропроводности по методике [1], в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-2}$ — $3,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Растворители очищали по методикам [2]. Чистоту ТГФ контролировали по температуре кипения и плотности ( $d=0,8811$ ,  $T_{\text{кип}}=65,6$ — $65,9^\circ\text{C}$ ) [3]. Чистоту воды контролировали по электропроводности ( $\kappa=1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \times 10^{-6}$ ). Соль  $\text{LiCl}$  применяли квалификации «о. ч».

На основании полученных экспериментальных данных построены и проанализированы изотермы электропроводности в координатах  $\lg \lambda - \lg c$  и  $\lambda - \sqrt{c}$ . Изотермы  $\lambda - \sqrt{c}$  линейны при  $\epsilon \geq 25$ .

По мере увеличения количества органического компонента и уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя линейный характер функции  $\lambda = f(\sqrt{c})$  нарушается. При содержании ТГФ до 70%  $\lg \lambda$  линейно снижается с ростом  $\lg c$ . Значения тангенсов углов наклона прямых свидетельствуют о том, что закон разведения Оствальда приблизительно соблюдается с низкими диэлектрическими проницаемостями. Зависимость  $\lg \lambda - \lg c$  нелинейна, так как состояние электролита в смесях различно.

Предельную эквивалентную электропроводность  $\lambda_0$  и константу диссоциации  $\rho K$  рассчитывали на основании данных, полученных с концентрационной зависимости электропроводности растворов LiCl. Расчеты проводили на ЭВМ методом последовательных приближений по Шидловскому\*. Значения  $\lambda_0$  и  $\rho K$  приведены в таблице.



Предельная эквивалентная электропроводность и константа диссоциации растворов LiCl в смесях  $H_2O$ —ТГФ

$N_{ТГФ}$	$\lambda_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2, \text{°C}$					$\rho K, \text{°C}$				
	5	15	25	35	45	5	15	25	35	45
0,013	60,76	80,83	102,67	125,52	148,38	1,11	1,18	1,19	1,04	1,02
0,042	44,04	60,84	79,78	99,96	121,11	0,89	1,12	1,19	1,18	1,27
0,097	35,70	50,07	67,70	88,09	109,66	2,18	1,91	2,10	2,21	2,22
0,143	29,97	42,62	57,27	72,69	91,26	1,69	1,77	1,80	1,70	1,79
0,200	27,50	38,07	48,52	60,75	74,39	1,05	1,30	1,35	1,46	1,99
0,273	26,83	36,17	46,24	58,01	69,25	1,18	1,48	1,37	1,78	1,77
0,368	25,74	33,60	42,33	50,87	59,17	1,224	1,713	1,99	1,88	1,87
0,500	32,44	40,05	50,24	60,53	72,67	2,95	3,01	3,14	3,21	3,29
0,692	52,34	63,08	75,16	89,83	101,61	4,10	4,14	4,19	4,25	4,27
0,826	35,04	42,73	50,01	58,49	64,45	4,23	4,28	4,33	4,42	4,49
0,890	20,04	23,23	25,01	28,32	34,97	4,80	4,87	4,89	4,88	4,88

Зависимость  $\lg \lambda_0$  от состава растворителя и от  $1/\epsilon$  нелинейна, при небольших добавках ТГФ к воде  $\lg \lambda_0$  увеличивается, достигая при  $N_{ТГФ} \lesssim 0,1$  максимума, затем в интервале

\* Программы для расчетов на ЭВМ составлены А. Г. Николайчуком.

$0,1 < N_{\text{ТГФ}} < 0,3 \lg \lambda_{0\eta_0}$  линейно снижается, т. е. соблюдается экспоненциальная зависимость  $\lg \lambda_{0\eta_0}$  от  $1/\epsilon$ , и далее при  $N_{\text{ТГФ}} > 0,7$  кривая резко падает.

Появление максимума произведения Писаржевского—Вальдена в области небольших содержаний тетрагидрофурана связано, по-видимому, с образованием ассоциатов  $\text{H}_2\text{O}$  с ТГФ. Анализ литературных данных по изучению давления пара, энтальпии и избыточного объема смешения, вязкости, скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости [3] указывает на возможность образования в исследуемой системе  $\text{H}_2\text{O}$ —ТГФ ассоциатов типа клатратов при малых концентрациях органического компонента.

Незначительное изменение функции  $\lg \lambda_{0\eta_0}$  от состава наблюдается в области  $\epsilon = 12$ —25. Оно связано, по-видимому, с межмолекулярной ассоциацией компонентов растворителя при соотношении воды и тетрагидрофурана 1:2 и 1:1. Падение функции  $\lg \lambda_{0\eta_0}$  в области низких  $\epsilon$  ( $\epsilon = 10$ —12) неоднократно отмечалось нами ранее.

Зависимость  $pK = f(N_{\text{ТГФ}})$  для  $\text{LiCl}$  в смесях  $\text{H}_2\text{O}$ —ТГФ представлено на рисунке. Нелинейное изменение  $pK$  как функции  $1/\epsilon$  и состава мы связываем со структурой растворителя.

В результате исследования влияния температуры на диссоциацию  $\text{LiCl}$  и предельную эквивалентную электропроводность установлено, что с повышением температуры подвижность электролита растет. Зависимость  $pK$  от  $1/T$  в изученном интервале линейна. В смесях, обогащенных водой, сила электролита с повышением температуры незначительно возрастает, а в смесях, обогащенных тетрагидрофураном, уменьшается.

Из температурной зависимости констант  $\text{LiCl}$  в смесях  $\text{H}_2\text{O}$ —ТГФ рассчитаны термодинамические характеристики диссоциации: изменение  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ . Увеличение  $\Delta G$  с повышением температуры в растворах с большим содержанием ТГФ указывает на энергетическое затруднение процесса диссоциации.

**Список литературы:** 1. Шкодин А. М., Садовничая Л. П. Кислотноосновные равновесия в уксусной кислоте. — Журн. физ. химии, 1962, 36, с. 1829—1830. 2. Вайсбергер А. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 335 с. 3. Singer K., Arm H., Dacniker H. Untersuchung über das Verhalten organischer Mischphasen. — Helv. Chim. acta, 1969, 52, S. 2347—2348.

Поступила в редколлегию 12.11.79.

УДК 378.147.—302.2

Л. Я. ШАПОВАЛОВА, канд. хим. наук, Л. М. ОСАНОВА  
К МЕТОДИКЕ ПРЕПОДАВАНИЯ ТЕМЫ «ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН  
И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»  
НА ПОДГОТОВИТЕЛЬНОМ ФАКУЛЬТЕТЕ  
ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ ГРАЖДАН

Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева — важнейший раздел курса химии для подготовительных факультетов. Изучение этой темы повышает тео-

ретический уровень преподавания химии, способствует формированию диалектико-материалистического мировоззрения у студентов-иностранцев.

Как показал анкетный опрос 127 студентов-иностранцев, готовящихся к поступлению в различные вузы нашей страны, периодический закон и систему у себя на родине изучали только 52 студента. Из них 14 студентов из Вьетнама, где химию изучают по программе советской средней школы, студенты из Нигерии и Ливана, изучавшие химию у себя на родине в течение 6—7 лет. Из числа студентов, изучавших периодический закон и систему, только 4 смогли написать его формулировку, да и то неточную, 12 студентов смогли описать структуру периодической системы. Большинство студентов показали полное незнание периодического закона и системы Менделеева.

Поэтому методике преподавания этой темы следует уделить большое внимание.

Для усвоения студентами периодического закона и системы Д. И. Менделеева необходимо заложить теоретический фундамент, способствующий подготовке к восприятию этого важного раздела химии. Поэтому рабочий план по химии на подготовительном факультете следует построить так, чтобы студенты воспринимали на русском языке систему основных понятий и законов по химии, объединенных атомно-молекулярным учением, и классы неорганических соединений.

Первым шагом к изучению периодического закона является понятие о химическом элементе как разновидности атомов, которое дается на первом занятии вводного курса с использованием таблицы Д. И. Менделеева.

При изучении основных химических элементов необходимо указывать номер в таблице Менделеева, его символ, произношение символа, русское название элемента, атомную массу, обращать внимание студентов на то, что с увеличением номера элемента увеличивается его атомная масса.

На следующем занятии вводного курса при изучении темы «Атом» студентам объясняют, что номер любого элемента в таблице Менделеева соответствует величине заряда его атомного ядра и равен числу электронов в атоме; массовое число представляет собой сумму протонов и нейтронов, составляющих атомное ядро; при химических реакциях одни атомы отдаются, а другие — принимают электроны.

Далее раскрывают химическую индивидуальность элементов делением их на металлические и неметаллические.

Атомистические представления позволяют рассмотреть такие понятия, как простое и сложное вещество.

Следующим шагом, приближающим к понятию периодического закона, является тема «Классы неорганических соединений».

Для формирования понятий о группе и периоде необходимо знать свойства основных, амфотерных, кислотных оксидов и их гидратов. Эти представления углубляются на лабораторных занятиях. Для опытов специально подбирают вещества, которые в дальнейшем способствуют формированию понятий о периодах и группах: оксиды натрия и калия, оксиды магния, кальция, бария, цинка и их гидроксиды, оксид и гидроксид алюминия, угольный ангидрид и угольная кислота, азотный и фосфорный ангидриды и азотная и фосфорная кислоты, серный ангидрид и серная кислота и др. Подробно рассматривают классификацию оксидов, оснований, кислот, солей. Особое внимание обращают на изучение амфотерных соединений и элементов, проявляющих металлические и неметаллические свойства.

Показывают, что благодаря установленной генетической связи между оксидами, основаниями, кислотами и солями неорганические соединения приводятся в систему, объединяются в группу важнейших классов неорганических соединений.

Изучать периодический закон и систему начинают с истории классификации элементов. Показывая, что доменделеевский период в химии характеризуется бессистемностью в знаниях об элементах, коротко останавливаются на предшественниках Д. И. Менделеева — Деберейнере, Шанкуртуа, Ньюлендсе, Мейере — и отмечают, что их попытки создать классификацию элементов были неудачными, так как сводились к объединению элементов в небольшие группы, которые не были связаны в единую систему. Подчеркивают, что первая научная классификация элементов была создана великим русским ученым Д. И. Менделеевым в 1869 г.

После краткого исторического обзора переходят к изложению сущности периодического закона, выясняют, что было положено в основу классификации элементов, устанавливают периодичность изменения свойств элементов, расположенных в порядке возрастания величины их атомных масс.

При изучении сущности периодического закона применяли два метода. В контрольных группах использовали метод информационного изложения, а в экспериментальных — метод проблемного изложения.

В данном случае в экспериментальных группах применяли метод эвристической беседы. В качестве наглядного пособия были использованы карточки-клетки разрезанной таблицы Менделеева, где указаны номер, символ, русское название и атомная масса элемента.

Установив, что в основу классификации элементов Д. И. Менделеева положена атомная масса, студентам сообщают, что Менделеев расположил 63 известных (в то время) элемента в ряд по возрастанию их атомных масс.

Первым элементом был самый легкий — водород, в конце ряда — тяжелый элемент уран.

В экспериментальных группах перед студентами была поставлена проблема — составить таблицу, характеризующую свойства соединений первых 18 элементов и их соединений по схеме:

1) номер и символ химического элемента; 2) атомная масса; 3) формула гидроксида; 4) формула высшего оксида; 5) характер оксида; 6) характер гидроксида; 7) степень окисления по кислороду; 8) формула газообразного водородного соединения; 9) степень окисления по водороду.

Используя знания указанных выше разделов, студенты с интересом и в большинстве случаев правильно составили предложенную таблицу.

Таблица предусматривала ответы на ряд вопросов:

1. Как изменяются свойства элементов с № 3 до № 10? 2. Как изменяются свойства элементов с № 11 до № 18? 3. Какие свойства имеют соединения элементов № 3 и № 11; № 4 и № 12; № 5 и № 13? 4. Что общего в свойствах соединений элементов № 6 и № 14; № 7 и № 15; № 9 и № 17; № 10 и № 18? 5. Почему свойства этих элементов изменяются периодически? 6. Какую закономерность Вы здесь соблюдаете? 7. Сформулируйте эту закономерность.

Студенты экспериментальных групп отвечали на вопросы задачи и самостоятельно приходили к выводу, что свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер этих атомов.

Таким образом, студенты участвовали в беседе, как в интересном умственном труде, несмотря на еще существующие затруднения в изложении ответов на русском языке. Преподаватель лишь подводил итоги результатов работы по теме.

В качестве домашнего задания студентам экспериментальных групп предлагали работу не только по адаптированному пособию, но и работу с неадаптированными текстами по пособию «Химия» (Л. Я. Шаповалова, Н. Т. Жирный).

На следующем занятии рассматривали структуру периодической системы. Перед студентами экспериментальных групп ставили задачу выяснить:

1. Что такое период и как изменяются свойства элементов в периодах с возрастанием величины их атомных масс и зарядов их атомных ядер? 2. Что такое группа и подгруппа? Чем отличаются главные подгруппы от побочных? 3. Какая закономерность наблюдается в изменении свойств элементов в главных подгруппах с увеличением их атомных масс? 4. Какие факты подтверждают, что деление элементов на металлические и неметаллические является относительным?

Многие студенты высказывали довольно полные суждения об изменениях в малых периодах и в главных подгруппах. При дополнении ответов студентов обращали внимание на закономерность периодических изменений в больших периодах. Под-

черкивали, что в больших периодах переход от типичных металлических к типичным неметаллическим элементам осуществляется через большое количество элементов. (Причину этого указывали позже при изучении строения атома).

В качестве домашнего задания предлагали работу с адаптированным текстом, с указанным выше неадаптированным пособием, а также вопросы для письменных ответов.

В экспериментальных группах в качестве закрепления теоретического материала предлагали специально составленные тренировочные упражнения. Далее рассматривали вопрос, как пользоваться периодической системой.

Для характеристики элемента по его положению в периодической системе студентам предлагали план:

1. Порядковый номер, символ, название, атомная масса элемента.
2. Положение элемента в периоде (большом, малом), ряду (четном, нечетном).
3. Положение элемента в группе (главной, побочной).
4. Предполагаемые свойства элемента по его положению в периоде (ряду), в группе (подгруппе).
5. Сравнение свойств данного элемента со свойствами элементов (соседних по периоду и подгруппе).
6. Степень окисления элемента по кислороду.
7. Формула оксида, гидроксида и их химические характеристики.
8. Степень окисления элемента по водороду и формула газообразного водородного соединения.

Пользование планом способствует выработке системы в характеристике свойств элементов.

Для закрепления умения пользоваться периодической системой предлагают тренировочные упражнения по программированному пособию.

Учитывая (как показали результаты анкетирования), что многие студенты мыслят идеалистически и у себя на родине изучали богословие, особое внимание следует уделять формированию у них научного мировоззрения.

При изучении периодического закона и системы показывают, что периодический закон раскрывает всеобщую связь между химическими элементами, т. е. он иллюстрирует одну из закономерностей материалистической диалектики, утверждающей, что все в природе находится во взаимной связи и взаимозависимости. Периодический закон раскрывает зависимость качественной характеристики каждого элемента от количественной характеристики — атомной массы (в настоящее время от величины заряда атомного ядра).

Показывают, как в законе Менделеева проявляется закон диалектики — единство и борьба противоположностей. Противоположные свойства элементов (металлические и неметаллические) находятся в единстве, во взаимосвязи, но противоположность эта относительна. Анализ химических элементов показал, что эти свойства в том или ином соотношении присутствуют в каждом элементе.

Отмечают, что диалектическая сущность периодического закона проявляется и в том, что закономерная связь носит характер периодической зависимости. Периодическое повторение свойств — это выражение диалектического закона отрицания.

Подчеркивают, что величие закона Менделеева в том, что он не представляет собой застывшей формы, а обладает внутренней способностью к эволюционному развитию. Новые факты, новые научные течения не опровергают закон, а расширяют его содержание, уточняют его форму, вкладывают в него новые толкования, дополняя и углубляя его смысл.

В заключение изучения темы проводят семинар, который в экспериментальных группах носит характер творческой дискуссии.

*Поступила в редколлегию 12.12.79.*

УДК 378.147—302.2

Л. Я. ШАПОВАЛОВА, канд. хим. наук, Л. М. ОСАНОВА

#### **ПОЭТАПНОЕ ОБУЧЕНИЕ ХИМИИ СТУДЕНТОВ-ИНОСТРАНЦЕВ НА ПОДГОТОВИТЕЛЬНОМ ФАКУЛЬТЕТЕ ХГУ**

За 20 лет работы подготовительный факультет для иностранных граждан Харьковского госуниверситета подготовил свыше 3600 абитуриентов из развивающихся стран Азии, Африки, Латинской Америки, которые успешно обучаются в различных вузах и средних специальных учебных заведениях нашей страны.

За год обучения на подготовительном факультете студенты-иностранцы не только изучают русский язык, углубляют знания по физике, химии, математике, биологии в соответствии с программой для поступающих в советские вузы, но и ликвидируют те пробелы в знаниях, которые возникли в результате несоответствия советских и зарубежных программ по этим учебным предметам, знакомятся с дополнительной учебной и научной литературой на русском языке, а также с приемами работы в лаборатории.

Обучение химии на подготовительных факультетах для иностранных граждан требует разработки специальных методов, отличающихся от методов преподавания на подготовительных отделениях вузов (типа рабфаков) для советских студентов. Данная статья посвящена некоторым особенностям преподавания химии студентам-иностранцам на подготовительном факультете.

Работа со студентами-иностранцами начинается со вступительного тестирования, по результатам которого выясняют уровень их знаний.

Экзаменуемым предлагают специально составленные тесты на языке-посреднике (английском, французском, испанском) или родном языке (арабском, вьетнамском, персидском). В тесты включены вопросы из основных разделов химии по программе советской средней школы. Ответы на вопросы тестов показывают, что уровень знаний студентов неодинаков. Ниже приводится таблица результатов начального тестирования потока из 166 студентов-иностранцев.

Таблица результатов тестирования

Раздел программы	Число во-просов	Всего от-ветов	Из них							
			пра-вильный	%	непол-ный от-вет	%	невер-ный ответ	%	«не знаю»	%
Основные понятия и за-коны химии	4	664	73	11	220	34,3	93	12,5	278	32,1
Классы неорганических соединений	2	332	52	15,7	85	25,6	66	19,9	129	38,8
Периодический закон и система Менделеева	4	664	55	8,2	216	32,5	100	15	293	44,2
Строение атома										
Растворы										
Электролитическая дис-социация										
Гидролиз										
Окислительно - восстано-вительные реакции.										
Электролиз	5	830	72	8,7	167	20,0	262	31,6	329	39,7
Металлы и неметаллы	2	332	33	9,9	62	18,6	37	11,1	184	60,3
Органические соединения	3	498	33	6,6	67	13,5	35	7,0	363	73

Анализ ответов подтверждает, что многие иностранные учащиеся недостаточно знакомы с периодическим законом Д. И. Менделеева, а также со строением вещества, типами химической связи, с такими разделами, как «Теория электролитической диссоциации», «Гидролиз», «Электролиз» и др.

Результаты тестирования по химии и другим учебным предметам естественного цикла являются основанием для формирования учебных групп. Как правило, учебные группы формируют из 7—8 учащихся. Занятия в группах начинают с изучения русского языка. Занятия по химии вводят на 7 неделе с начала обучения русскому языку и проводят в потоках из 15—16 студентов. Учитывая требования по химии к поступающим в вузы, для подготовительных факультетов составили проект новой программы, который проходит экспериментальную проверку.

Согласно этому проекту повышается теоретический уровень преподавания химии, более углубленно изучается строение атома на основе квантово-механической теории, расширяется изучение вопросов о типах химической связи и о кинематике химических реакций.

Наш многолетний опыт и поиски форм работы с иностранными студентами позволяют сделать вывод, что обучение химии следует проводить поэтапно по мере усвоения ими русского языка. Период обучения химии на подготовительном факультете можно разделить на 4 этапа. Каждый этап предусматривает определенную цель.

Первый этап — подготовительный. Он начинается на 7 неделе с начала обучения русскому языку и включает в себя вводный курс. Эти занятия проводятся в течение 4 недель по 2 часа в неделю с целью дополнить русский словарный запас студентов специальной лексикой и химической терминологией, необходимой для усвоения программного материала по химии на русском языке.

Тема «Химический кабинет» знакомит иностранных студентов с русскими названиями предметов лабораторного оборудования, химической посуды, некоторых веществ. Следует отметить, что в ряде стран преподавание химии ведется описательно и некоторые учащиеся не знакомы с практикой работы в лаборатории и не знают названия этих предметов ни на языке-посреднике, ни на родном языке.

Тема «Химический элемент» знакомит студентов с русскими названиями химических элементов, с их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, с русской фонетикой химических знаков. Темы «Атом», «Молекула», «Химическая формула» дают лексический запас для усвоения первой программной темы «Атомно-молекулярное учение». Последняя тема вводного курса «Физические и химические явления» обогащает лексикой, позволяющей дать на русском языке характеристику физическим и химическим свойствам известных студентам химических соединений. После каждого вводного занятия следует их фонетическая отработка в лингафонном кабинете.

Таким образом, к изучению программного материала иностранные учащиеся приступают с достаточным запасом знаний химической терминологии и специальной лексики.

Второй этап начинается на 12 неделе с начала обучения русскому языку и продолжается до конца I учебного семестра по 4 часа в неделю. Теоретическую основу на этом этапе составляет атомно-молекулярное учение, на уровне которого учащиеся-иностранцы усваивают строение вещества, механизмы химических реакций, систему основных химических понятий и основных законов химии и классы неорганических соединений. На данном этапе студентов готовят к изучению последующих разделов общей химии (периодического закона, периодической системы, строения вещества, теории электролитической диссоциации).

При этом кроме рассказа преподавателя, сопровождаемого записью на доске, применяют метод эвристической беседы. Этот

метод является подготовительным к семинарским занятиям, которые вводят на следующем этапе. На этом этапе используют метод самостоятельной работы с адаптированным пособием по плану, предложенному преподавателем, а также составление плана по заданному адаптированному тексту. Работу с пособием используют не только для закрепления знаний, но и при изучении нового материала.

В конце этапа вводят новую форму работы на занятии — запись основных положений новой темы под диктовку преподавателя. На данном этапе проводят самостоятельные лабораторные работы по специально составленным описаниям. Наряду с этим уделяют большое внимание составлению уравнений химических реакций, характеризующих химические свойства оксидов, оснований, кислот, солей и генетическую связь между ними. В качестве домашнего задания студентам предлагают работу по адаптированному пособию, составленному преподавателями секции химии. Вместе с тем продолжают внеаудиторную фонетическую отработку текстов. Этап заканчивается в конце I семестра зачетной письменной работой.

Третий этап начинается с начала II семестра и продолжается 7 недель по 6 часов в неделю. Это наиболее ответственный этап по содержанию учебного материала. На этом этапе изучают центральную тему курса «Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева», «Строение атома», а также разделы «Растворы», «Теория электролитической диссоциации», «Кинетика химических реакций», «Электролиз», «Гидролиз».

Многие иностранные студенты не изучали периодический закон Д. И. Менделеева у себя на родине. Так, из 100 студентов-африканцев, которым был задан вопрос: «Знаете ли Вы периодический закон Д. И. Менделеева?», 44 ответили отрицательно, 36 ответили, что изучали, но забыли, 20 ответили, что знают периодическую таблицу элементов и умеют ею пользоваться. Эти 20 студентов изучали химию на родине в течение 5—6 лет. Поэтому методике изучения данного раздела мы придаем особое значение. На данном этапе постепенно вводят лекционно-семинарский метод работы.

Первые занятия-лекции по структуре близки к беседе. Они предусматривают знакомство студентов с темой и планом лекции. На первых лекциях преподаватель излагает материал строго по плану. Первые лекции читают в медленном темпе. Чтение лекции сопровождают записью новых слов на доске и объяснением их значения. В дальнейшем темп лекций ускоряется. Лекции проводят в форме проблемного изложения. Кроме двухчасовой лекции еженедельно проводят практические занятия, на которых закрепляют услышанное и записанное на лекции, решают задачи и упражнения. При изучении тем «Растворы», «Теория электролитической диссоциации», «Гидролиз» проводят лабораторные работы. На занятиях широко используют ме-

тод безмашинного программированного обучения и контроля знаний.

Четвертый (последний) этап обучения начинается с первой недели апреля и продолжается до окончания второго семестра. На этом этапе начинается чтение общих лекций для всех потоков одной специальности. Теоретический материал данного этапа представляет собой обзор металлов и неметаллов и основные разделы органической химии. Основная цель при этом — обучение студентов умению слушать монологическое изложение преподавателем теоретического материала, правильно отбирать материал и записывать его, что очень важно для будущей работы в вузе.

Лекцию читают в начале недели. Материал общей лекции отрабатывают на последующих практических занятиях отдельно в каждом потоке, уделяют внимание решению задач и упражнений. Кроме контрольных работ, проверок на машинах КИСИ-5 и семинарских занятий вводят новую форму проверки знаний — коллоквиум. Коллоквиумы проводят, как правило, по таким разделам: «Металлы», «Неметаллы», «Теория химического строения органических веществ», «Углеводороды», «Кислородсодержащие органические соединения», «Азотсодержащие органические соединения».

Продолжают составлять конспекты с использованием неадаптированных пособий и учебников, а также составлять тематические рефераты, при работе над которыми студенты используют не только учебник, но и научную литературу.

Последний этап обучения химии завершается экзаменом, который на подготовительных факультетах является одновременно и вступительным экзаменом в вуз.

*Поступила в редколлегию 12.12.79.*

УДК 541.13

А. М. БЕСКРОВНЫЙ, канд. биол. наук, И. П. КОТЛЯРЕНКО,  
канд. хим. наук, Л. Д. ТОНДИЙ, канд. мед. наук, Н. Ф. СЕВЕРИН,  
канд. физ.-мат. наук, О. А. СУКАЧЕВА

#### **К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГУМИНОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ, ЛУЧЕВЫХ И МАГНИТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА БУФЕРНЫЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ**

Согласно опубликованным данным [1—2], при энергетических воздействиях на водные растворы сахаров, фенолов в органических кислот в присутствии ионов переходных металлов, окислителя и слабощелочной буферной системы (фосфатной,

бикарбонатной) образуются биологически активные координационные соединения, названные биомосами. При получении биомосов наборы исходных компонентов могут варьировать в широких пределах: от одного органического вещества и переходного металла — микроэлемента (например, глюкозы и  $\text{FeCl}_3$ ) до сложных смесей типа соков и экстрактов из растительного сырья, содержащих широкий набор органических веществ и разнообразных минеральные компоненты.

Установлено, что методы получения биомосов и протекающие при этом реакции моделируют (с известной степенью приближения) различные варианты образования металлокомплексных соединений в гумусовом слое почвы [1, 2]. Показано совпадение или близость характеристик, являющихся диагностическими для гуминовых веществ почвы, с соответствующими характеристиками синтезированных биомосов.

В статье рассмотрены некоторые аспекты механизмов образования наиболее простых по структуре («модельных») биомосов, получаемых на основе ограниченного набора исходных компонентов. Исследования базировались на установленных ранее данных [1, 2], согласно которым модельный препарат «глюкомос», полученный при термических или лучевых воздействиях на водный раствор глюкозы и  $\text{FeCl}_3$  в присутствии фосфатного буфера (рН в интервале 7,4—8,0) и при доступе окислителя — кислорода воздуха — обладает высокой противовоспалительной (противоотечной) активностью; в то же время набор исходных компонентов (до энергетического воздействия), а также препараты, полученные в отсутствие одного из перечисленных выше необходимых компонентов, противовоспалительным действием не обладают.

Глюкомос, синтезированный с соблюдением всех необходимых условий, дает качественные реакции на гуминовые вещества и, в частности, разделяется на гуминоокислито- и фульвокислотоподобные фракции. Препараты, полученные в отсутствие либо ионов переходных металлов, либо буферной системы или окислителя, не разделяются на указанные фракции, а также не обладают свойствами амфотерного полиэлектролита, характерными для всех биомосов. Это свидетельствует о различном химизме образования конечных продуктов реакции.

В «оптимальном» варианте реакции в слабощелочной среде под влиянием термического или лучевого воздействия (кипячение раствора или его облучение УФ-лампой ПРК-4 в течение 100—120 мин) уже на первом этапе быстро повышается содержание оксоформы глюкозы, обладающей высокой химической активностью. Этим обеспечивается легкость эимеризации глюкозы, с превращением ее через энольную форму (промежуточный продукт) в маннозу и фруктозу и последующим окислением до глюконовой кислоты. Наряду с этим процессом в присутствии фосфатных группировок идет образование фосфорнокислых эфи-

ров глюкозы, с дальнейшим расщеплением до молочной и частично муравьиной кислот, которые наряду с глюконовой кислотой принимают участие в процессах образования координационных комплексов с переходными металлами, конденсации и последующей полимеризации образующихся продуктов (конденсационной полимеризации).

Таким образом, в ходе рассматриваемой реакции осуществляется окисление и расщепление глюкозы; наряду с фосфатными группировками в активации этих реакций, а также процессов конденсации и полимеризации принимают участие ионы переходных металлов [3—4].

При отсутствии в реакционной смеси слабощелочной буферной системы глюкоза находится преимущественно в таутомерной циклической форме внутримолекулярных полуацеталей многоатомного альдегидоспирта; содержание наиболее реакционноспособной альдегидной формы весьма мало (менее 0,3%). Соответственно при энергетической обработке такого раствора процессы полимеризации (с образованием полисахаридов) превалируют над процессами окисления [4]. Конечный продукт полимеризации не обладает биологической активностью, свойственной биомосам; отсутствие в растворе слабощелочной буферной системы препятствует достаточно активному осуществлению процессов образования кислот — одного из источников протонов, необходимых для осуществления протонно-апротонного катализа, лежащего в основе механизма образования биомосов.

При отсутствии в растворе ионов переходных металлов не обеспечивается наличие второго (апротонного) компонента катализа и не происходит образование координационных комплексов; образующиеся продукты полимеризации не обладают биологической активностью, свойственной биомосам.

В отличие от бесцветных опалесцирующих растворов, получаемых при лучевых воздействиях, конечные продукты термических воздействий представляют собой вязкие вещества красновато-бурого цвета (вследствие частичного осмоления глюкозы): при реакциях термически возбужденных состояний энергия передается за счет столкновения молекул с одновременным возбуждением как желательных, так и нежелательных состояний (и связей) всех реагентов. Воздействие УФ-светом приводит к избирательному изменению электронной конфигурации молекул; при этом электронно-возбужденное состояние молекулы отделено от исходного энергетическим интервалом порядка 100—800 кДж/моль. Термическое возбуждение до такого состояния потребовало бы температур порядка 10 000°C [5]. Таким образом, существенным отличием фотохимического способа получения биомосов является квантованность энергии возбуждения (вследствие квантованности по энергиям молекулярных орбиталей) и передача энергии строго определенной электронной системе молекулы, имеющей соответствующую

полосу поглощения. Вследствие этих различий конечные продукты реакции при термических и лучевых воздействиях не идентичны; однако благодаря определяющему действию прочих равных исходных условий характер биологического действия (прежде всего противовоспалительного) аналогичен для биомосов, полученных обоими способами.

Основные механизмы образования глюкомоса в более простой (фотохимической) системе можно представить следующим образом.

$Fe^{3+}$ -ион в высокоспиновом состоянии проявляет большую склонность к образованию аквокомплексов  $(Fe(H_2O)_6)^{3+}$ . При этом в слабощелочной среде гидролиз ионов с большим зарядом сопровождается образованием гидроксо-комплексов (тем более, что отрицательно заряженная гидроксильная группировка имеет три неподеленные пары электронов, проявляя сильную тенденцию к комплексообразованию). Акво-гидроксо-комплексы железа образуют многоядерные структуры с гидроксильными мостиками между ионами железа. При этом имеет место значительная активация воды, входящей в аквокомплекс с переходным металлом:  $K_{ион}$  последней возрастает во много раз [3].

Наряду с образованием акво-гидроксо-комплексов вероятно образование возбужденных комплексов (эксиплексов)  $Fe^{3+}$  с глюкозой [3]. В этом случае осуществляется перенос заряда (ПЗ) за счет перехода электронов, локализованных на орбиталях лиганда (глюкозы), на орбитали центрального атома, который при этом восстанавливается до  $Fe^{2+}$ . Реакция ПЗ является исходной в цепи фотохимического окисления глюкозы до глюконовой кислоты; однако процесс окисления инициируется также и акво-гидроксо-комплексами железа. Развитием реакции ПЗ является передача электрона кислороду; окисляя  $F^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , кислород восстанавливается до перекиси или воды. Следует подчеркнуть, что в рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции осуществляется перенос не только электронов, но и протонов; один из источников последних — диссоциация воды, входящей в аквокомплекс с железом [3]. По мере накопления продуктов окисления вероятно замещение (фотоанация) молекул воды в гидроксо-, акво-гидроксо- и аквокомплексах  $Fe^{3+}$  анионами органических кислот, образующихся из глюкозы.

С изложенной точки зрения высокая биологическая активность глюкомоса обусловлена не только свойствами комплекса  $Me$  — органический лиганд, но и  $Me$  — неорганический лиганд (вода, гидроксильные группировки). Те и другие в возбужденном состоянии сходны с электроно-донорно-акцепторными комплексами (ЭДА): вместо структуры  $D...A$  (донор — акцептор электронов) за счет эффекта поляризации преобладает структура  $D^+...A^-$  (ионная пара); молекула ионизируется под влиянием света. При этом активируются не только органические лиганды, но и гидроксильные группы и молекулы воды. Воз-

можно, такие возбужденные комплексы способны инициировать образование биомосов непосредственно в организме (из ресурсов последнего). Этим в какой-то мере может быть обусловлена высокая активность глюкомоса, получаемого на основе весьма малых концентраций исходных продуктов (концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  менее  $10^{-3}\%$ ).

Исходя из разработанной концепции представлялось возможным использовать в качестве исходной среды для индукции образования биомосов (УФ-облучением) природные минеральные воды: многие из них представляют собой буферные растворы органо-минеральных компонентов, в том числе малых концентраций ионов переходных металлов. Такие слабоминерализованные воды (например, некоторые воды Харьковского минерального яруса) не обладают высокой терапевтической активностью и нередко классифицируются как столовые, а не лечебные. В то же время в этих водах содержатся (в малых концентрациях) все компоненты, необходимые для образования биомосов.

Действительно, проведенные экспериментальные исследования показали, что после 100—120-минутного облучения под УФ-лампой ПРК-4 (на расстоянии 10—12 см от лампы до зеркала воды) слабоминерализованная вода («Рай-Еленовская», «Харьковская № 1») приобретает высокую противовоспалительную активность, тогда как необлученная (исходная) минеральная вода и облученная и необлученная дистиллированная вода такой активности не проявляет. УФ-спектры пропускания в области 270—210 нм демонстрируют плавный ниспадающий характер кривых зависимости оптического коэффициента от длины волны, аналогичных как для облученной минеральной воды, так и для растворов биомосов [2]. Последующее клиническое применение метода индуцирования УФ-светом образования биомосов в слабоминерализованной воде позволило установить, что такая вода действительно приобретает высокую противовоспалительную и антиоксидантную активность; это позволяет использовать активированную воду при лечении длительно незаживающих воспалительных процессов, а также гиперхолестеринемии.

Химизм образования биомосов в слабоминерализованных водах, по-видимому, принципиально сходен с описанным выше, но не идентичен ему: в исходной минеральной воде (еще до облучения) органические вещества, очевидно, находятся в форме координационных комплексов с ионами переходных металлов типа «комбинированных» акво-гидроксо-комплексов  $(\text{Me}^{\text{III}}(\text{AC})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}))\text{X}_2$ , где X — любой одновалентный анион, а также комплексов одно-, двух и трехатомных фенолов типа  $(\text{Me}^{\text{III}}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6)^{3-}$ . Так же, как и в рассмотренной выше системе глюкомоса, эти комплексы под влиянием УФ-облучения переходят в возбужденное состояние ЭДА. При этом активируется процесс окисления фенолов (и других соединений) в ли-

гандной компоненте. Такое окисление ослабляет связь «металл—лиганд» с образованием свободных органических радикалов; последние, в свою очередь, обладают высокой склонностью к участию в реакциях конденсационной полимеризации. Кроме того, возрастание реакционной способности системы в целом обеспечивается возрастанием степени ионизации воды (за счет ее активации в аквакомплексах переходных металлов) и увеличением концентрации в воде протонов, которые также ускоряют окислительно-восстановительные процессы.

Наряду с разработанным методом индукции биомосов в слабоминерализованных водах известен и широко применяется (в последнее время также и для активации минеральных вод в клинических целях) метод магнитной обработки воды. Механизм такой активации до настоящего времени является предметом дискуссии.

Представлялось интересным изучить действие магнитных полей на модельной системе биомоса (глюкомоса). Проведенные эксперименты показали, что после обработки исходного раствора (глюкоза,  $FeCl_3$ , слабощелочной фосфатный буфер) в постоянном магнитном поле напряженностью на полосах от 300 до 6—8 эрстед (в центре от 150 до 2—4 э) раствор приобретает противовоспалительную (противоотечную) активность, приближающуюся (хотя и более слабую) к активности аналогичного раствора после его УФ-обработки. В соответствии с представленным выше материалом при отсутствии в системе хотя бы одного из необходимых компонентов магнитная обработка не приводит к повышению противоотечной активности.

В другом варианте опытов помещение растворов биомосов (полученных при термической или лучевой обработке) в круговое движущееся магнитное поле лабораторной мешалки ММ-3 сопровождалось потерей биологической активности (противовоспалительной), а также антиокислительной активности в химических реакциях. Равным образом УФ-облучение исходных растворов при размещении их в круговом движущемся МП также не сопровождалось образованием биологически активных продуктов. Более того, для последующего восстановления биологической активности в растворе биомоса, предварительно обработанного в круговом движущемся МП, требуется значительно большее энергетическое воздействие, чем для первичного образования биомоса.

Таким образом, векторное МП способствует образованию биомосов (повидимому, вследствие уменьшения структурной неупорядоченности в реакционной среде и тем самым существенного снижения энергетического барьера активации реакций образования биомосов); круговое движущееся МП дестабилизирует и разрушает последние. Представляется обоснованным предположить, что аналогичная дестабилизация должна иметь место в условиях кругового (орбитального) движения раствора биомоса в векторном магнитном поле.

Исходя из опубликованной ранее концепции о широком образовании и важной биологической роли биомосов в живых системах [2], полученные нами данные могут служить одним из аспектов теоретического обоснования эффективности воздействия магнитных полей на организм животных и растений.

**Список литературы:** 1. Биологически активные искусственные гуминоподобные соединения/А. М. Бескровный, И. П. Котляренко, О. А. Сукачева, Л. И. Старовойта. — Биологические науки, 1979, № 3, с. 85—89. 2. Образование биологически активных препаратов при облучении ультрафиолетовым светом органо-минеральных растворов/А. М. Бескровный, О. А. Сукачева, И. П. Котляренко и др. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика, Харьков, изд. ХФТИ АН УССР, 1979, вып. 2(8), с. 66—69. 3. Неорганическая биохимия/Под ред. Эйхгорна Г. — М.: Мир, 1978, т. 1.— 711 с. т. 2. — 736 с. 4. Яцемирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. — Киев: Наук. думка, 1976.—141 с. 5. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Беккера Г. О. —Л.: Химия, 1976,—379 с.

Поступила в редколлегию 10.03.80.

УДК 543.8

Л. Д. ТОНДИЙ, канд. мед. наук,  
А. М. БЕСКРОВНЫЙ, канд. биол. наук,  
Л. Г. ШИГАНОВА, Л. А. ДРОБИТЬКО, канд. мед. наук,  
Т. Е. КУЛЬМИНСКАЯ, Л. В. ХОЛТОБИНА,  
М. Р. ШТЕРН, О. А. СУКАЧЕВА, Л. Л. РЕМИЗОВА

### ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ФОДОМОСА В КОМПЛЕКСНОМ ЛЕЧЕНИИ БОЛЬНЫХ ДЕФОРМИРУЮЩИМ ОСТЕОАРТРОЗОМ

Препарат «фодомос» представляет собой высокополимер, в котором определенные металлы-микроэлементы (железо, марганец и другие) образуют с органической компонентой комплексное соединение. Фодомос относится к группе биологически активных металлосодержащих соединений, образующихся при термических и лучевых воздействиях на растворы определенных кислот, сахаров и полифенолов в присутствии металлов-комплексобразователей, фосфатного или бикарбонатного буфера и окислителя. Эти вещества были названы «биомос» [1, 2].

Согласно опубликованным данным экспериментальных и клинических наблюдений фодомос при пероральном и наружном применении дает благоприятный эффект в терапии некоторых патологических процессов [3, 4].

Благодаря высокой полифункциональности и наличию в кластерной макромолекуле вакантных энергетических уровней фодомос обладает способностью значительно повышать адаптационный потенциал организма в отношении экзогенных и эндогенных неблагоприятных факторов [5]. В связи с этим представляется перспективным изучить возможность использования фодомоса

в физиотерапии, в том числе в целях лекарственного электрофореза.

Предварительные экспериментальные исследования показали, что биологически активные вещества, входящие в состав фодомоса, перемещаются в электрическом поле от катода к аноду, проходят через животную мембрану (бычий пузырь).

Учитывая биостимулирующий эффект фодомоса, мы применили электрофорез этого препарата 45 больным (35 женщин и 10 мужчин в возрасте от 32 до 63 лет) деформирующим остеоартрозом с целью улучшить трофические процессы. Давность заболевания от 3 до 15 лет. В зависимости от выраженности клинико-рентгенологических данных у 22 больных выявлена I стадия заболевания (по Н. С. Косинской), у 23 — II стадия, явления синовита — у 17 больных. Больные предъявляли жалобы на боли в суставах, усиливающиеся при физической нагрузке, у 2/3 больных боли различной интенсивности локализовались в коленных, тазобедренных и других суставах, умеренная или незначительная припухлость суставов отмечена у 14 человек, ограниченное подвижности в тазобедренных и коленных суставах — у 8 человек.

Эффективность лечения фодомосом изучалась у 2-х групп больных: 1-я (15 чел.) получала только электрофорез фодомоса из 2,5% водного раствора в область пораженных суставов, преимущественно крупных (плотность тока 0,03—0,05 мА/см<sup>2</sup>, продолжительность воздействия 20 мин, ежедневно или через день); больным 2-й группы (30 чел.) проводилось комплексное лечение, включающее радоновые ванны с концентрацией радона 36 иКи/л, температурой воды 36°C, продолжительностью 10 мин, через день, и электрофорез фодомоса. Курс лечения состоял из 10 процедур электрофореза фодомоса и 10 радоновых ванн.

Переносимость электрофореза фодомоса была вполне удовлетворительной, лишь у 3-х из 45 больных отмечалось раздражение кожи, в связи с чем эту процедуру им отменили.

В процессе лечения у больных отмечалась благоприятная динамика клинических показателей. В 1-й группе боли в пораженных суставах прекратились у 8 человек, уменьшились — у 4, без изменения — у 2 больных. Динамика клинических проявлений заболевания во 2-й группе была более отчетливой: прекратился или уменьшился болевой синдром у всех 28 больных. Отмечалось увеличение объема движений в суставах, уменьшение или исчезновение припухлости суставов, улучшение общего состояния.

Чтобы оценить эффективность лечения, мы наряду с клиническими и лабораторно-диагностическими исследованиями (анализ крови, мочи, рентгенография суставов) изучали некоторые биохимические показатели (содержание в сыворотке крови церулоплазмينا, иммуноглобулинов, нерастворимых в воде белково-углеводных комплексов (НБУК), гликозаминогликансульфатов (СГ), отражающие степень воспалительного процесса, состояние гуморального иммунитета, состояние обмена в соединительной ткани. Статистическая обработка полученных данных проводилась методом прямых разностей и парного критерия Вилкоксона.

Анализ результатов исследования показал следующее: у больных обеих групп до лечения отмечались те или иные отклонения биохимических показателей от нормы — повышение содержания церулоплазмينا, повышение или снижение иммуноглобулинов, фракций или суммы сульфогликанов и НБУК,

У больных 1-й группы электрофорез фодомоса вызывал достоверные изменения в сторону нормализации содержания игМ ( $p < 0,01$ ), игГ<sub>1</sub> ( $p < 0,01$ ), СГ—II фракции ( $p < 0,05$ ), НБУК II фракции ( $p < 0,05$ ). Изменения в содержании других показателей были недостоверными. При применении электрофореза фодомоса в комплексе с радоновыми ваннами (2-я группа больных) наиболее отчетливые изменения в процессе лечения отмечены в содержании церулоплазмينا ( $p < 0,05$ ), игМ ( $p < 0,05$ ), игГ<sub>2</sub> ( $p < 0,01$ ), НБУК — I фракции ( $p < 0,01$ ), НБУК — II фракции ( $p < 0,1$ ).

Проведенные исследования показывают, что электрофорез фодомоса является достаточно активным фактором, вызывающим у больных деформирующим остеоартрозом наряду с клиническими изменениями определенные сдвиги в обменных процессах в соединительной ткани и состоянии гуморального иммунитета. Включение в комплексное лечение радоновых ванн вызывает аналогичные сдвиги в биохимических показателях и, кроме того, способствует более отчетливому противовоспалительному эффекту применяемой терапии.

**Список литературы:** 1. А. с. 459477 (СССР). Способ получения биологически активного вещества/А. М. Бескровный, Е. Г. Бобылев, И. А. Розенцвейг и др. — Оpubл. в Б. И., 1975, № 5. 2. *Некоторые характеристики условий образования и элементного состава биомосов как бинеоорганических соединений*/А. М. Бескровный, И. П. Котляренко, О. А. Сукачева и др. — В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика, Харьков, изд. ХФТИ АН УССР, 1979, вып. 2(8), с. 58—65. 3. *Экспериментальные обоснования к применению веществ биомос в лечении ожоговой болезни*/А. М. Бескровный, Д. Е. Пекарский, И. А. Черкасов. — Острая ожоговая токсемия. Киев: Здоров'я, 1976, с. 144—145. 4. *Влияние высокополимерного металлосодержащего биостимулятора на иммунологическую реактивность организма экспериментальных животных*/А. М. Бескровный, Г. С. Кулакова, А. И. Лысенко и др. — Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии, 1979, № 8, с. 58—62. 5. *Вещества биомос и перспективы их применения для повышения резистентности организма к экстремальным воздействиям*/А. М. Бескровный, В. Т. Зайцев, Д. Е. Пекарский и др. — В кн.: Сб. науч. работ по реаниматологии. Саранск, 1976, с. 162—166.

*Поступила в редколлегию 10.03.80.*

УДК 541.18.041

В. Д. ЧЕХОВСКОЙ, канд. хим. наук

#### **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭФИРОВ РЕТИНОЛА МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДНЫМ ЯДРОМ И ПОЛИОКСИЭТИЛЕНОВОЙ ОБОЛОЧКОЙ МИЦЕЛЛ ТВИНОВ**

Продукты оксигетилирования моноэфиров ангидросорбита — твины — благодаря крайне малой токсичности и относительной доступности широко применяются в народном хозяйстве, осо-

бенно в пищевой и фармацевтической промышленности. Они включены в фармакопей многих стран.

Особенно интенсивно твины используются для солюбилизации — увеличения растворимости липофильных соединений при добавлении поверхностно-активных веществ. «Растворение» в данном случае заключается в ассоциации труднорастворимого вещества с мицеллами, образуемыми молекулами ПАВ в водном растворе.

Многие физико-химические свойства солюбилизированных систем, а также их стабильность в значительной степени определяются местоположением растворяемого вещества в мицеллах ПАВ. Для оксиэтилированных соединений характерно распределение солюбилизата между углеводородным ядром и полиоксиэтиленовой оболочкой мицелл [1]. Углеводороды солюбилизируются путем проникновения в углеводородное ядро. При солюбилизации веществ, состоящих из дифильных молекул, происходит их ориентация в мицелле таким образом, что полярные группы располагаются между концевыми группами молекул ПАВ, образующими наружную оболочку мицеллы, а углеводородные радикалы — между такими же радикалами молекул ПАВ. Наконец, соединения, обладающие значительной растворимостью в воде, могут солюбилизироваться путем адсорбции на поверхности мицелл. Это справедливо, однако, лишь для усредненной, гипотетической позиции, тогда как для отдельных молекул можно допустить различное расположение.

Солюбилизация синтетических эфиров ретинола — ретинолацетата и ретинолпальмитата — изучена нами ранее [2]. Установлено, что ретинолпальмитат солюбилизируется лучше, чем ретинолацетат, хотя из литературных данных известно, что коллоидная растворимость при увеличении молекулярного веса в гомологическом ряду должна уменьшаться. Кроме того, ретинолпальмитат в растворах ПАВ оказался более стабильным. Эти различия можно объяснить, предположив различный механизм солюбилизации указанных эфиров: ретинолацетат солюбилизируется в значительной степени в наружной периферической части мицелл, образованной полиоксиэтиленовыми цепями, тогда как солюбилизация ретинолпальмитата происходит, главным образом, путем проникновения во внутреннее гидрофобное ядро мицелл.

Цель данной статьи — оценить относительную эффективность двух областей солюбилизации — углеводородного ядра и полиоксиэтиленовой оболочки мицелл твинов в отношении синтетических эфиров ретинола.

Распределение солюбилизата между ядром и оболочкой мицелл ПАВ общей формулы  $R-(CH_2-CH_2-O)_nH$  можно установить, предположив, что количество солюбилизата в ядре пропорционально числу эквивалентов R, а количество солюбилизата в оболочке пропорционально числу эквивалентов этилен-

оксида [3]. Тогда общее содержание солибулизата в эквивалентах на литр раствора выразится уравнением  $C = aC_{э.о} + bC_R$  (1), где  $C_{э.о}$ ,  $C_R$  — число эквивалентов  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  и R



в литре раствора;  $a$ ,  $b$  — коэффициенты пропорциональности, показывающие соответственно количество солибулизата в оболочке на эквивалент этиленоксида и количество солибулизата в ядре на эквивалент R.

Разделив левую и правую часть на  $C_{э.о}$ , получим  $C/C_{э.о} = a + bC_R/C_{э.о}$  (2). Таким образом, получаем линейную зависи-

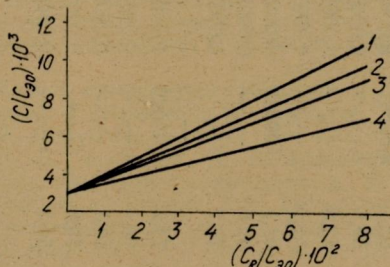


Рис. 1

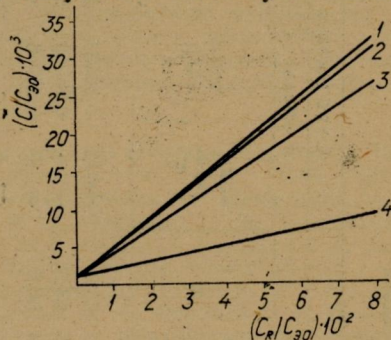


Рис. 2

мость, из которой графически можно определить коэффициенты  $a$  и  $b$ .

Для получения необходимых данных мы изучили солибулизацию ретинолацетата и ретинолпальмитата в 10%-ных растворах твинов 20, 40, 60 и 80 с различным числом оксиэтиленовых групп, синтезированных и очищенных нами по методу М. Х. Глузмана и др. [4]. Получение солибулизированных систем и определение содержания эфиров ретинола проводилось так, как описано в [2].

Графики уравнения (2) для ретинолацетата (1 — твин-80; 2 — твин-20; 3 — твин-40; 4 — твин-60) и ретинолпальмитата (1 — твин-60; 2 — твин-80; 3 — твин-40; 4 — твин-20) представлены на рис. 1 и 2.

В таблице приведены величины, характеризующие распределение эфиров ретинола между углеводородным ядром и оксиэтиленовой оболочкой мицелл твинов.

Оказалось, что предположения, на которых основано уравнение (1), справедливы лишь в определенных пределах оксигилирования. Для образцов твина-20 с 30-ю оксиэтиленовыми группами и твина-60 с 80-ю оксиэтиленовыми группами содержание эфиров ретинола меньше.

Количество молей обоих эфиров ретинола, приходящихся на эквивалент этиленоксида в оболочке мицелл, не зависят от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ. Содержание ре-

Распределение ратинолацетата и ретинолпальмитата между ядром  
и оболочкой мицелл твинов

Наименование ПАВ	Число окси- этиленовых групп	Содержание ретинолацетата						Содержание ретинолпальмитата					
		в оболочке			в ядре			в оболочке			в ядре		
		моль/ экв. э.о.	моль/ литр	%	моль/ экв. к	моль/ литр	%	моль/ экв. э. о.	моль/ литр	%	моль/ экв. к	моль/ литр	%
Твин-20	15,5	0,0030	0,0042	34,7	0,084	0,0072	65,3	0,00042	0,00064	5,0	0,128	0,0120	95,0
—, —	16	—, —	0,0043	36,1	—, —	0,0076	63,9	—, —	0,00065	5,1	—, —	0,0117	94,9
—, —	19	—, —	0,0045	39,1	—, —	0,0070	60,9	—, —	0,00068	6,0	—, —	0,0107	94,0
—, —	30	—, —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Твин-40	15,5	0,0030	0,0043	37,3	0,078	0,0071	62,3	0,00042	0,00060	1,8	0,350	0,0320	98,2
—, —	17,5	—, —	0,0045	40,5	—, —	0,0066	59,5	—, —	0,00063	2,1	—, —	0,0303	97,9
—, —	22	—, —	0,0048	46,2	—, —	0,0056	53,8	—, —	0,00067	2,6	—, —	0,0255	97,4
—, —	23	—, —	0,0049	47,5	—, —	0,0054	52,5	—, —	0,00070	2,8	—, —	0,0245	97,2
Твин-60	20	0,0030	0,0044	48,9	0,060	0,0046	51,1	0,00042	0,00064	2,0	0,411	0,0313	98,0
—, —	32	—, —	0,0049	60,5	—, —	0,0032	39,5	—, —	0,00073	3,2	—, —	0,0220	96,8
—, —	37,5	—, —	0,0050	63,5	—, —	0,0029	36,7	—, —	0,00075	3,7	—, —	0,0197	97,3
—, —	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Твин-80	11	0,0030	0,0040	28,5	0,09170	0,0103	71,5	0,00042	0,00051	1,1	0,406	0,0443	98,9
—, —	14	—, —	0,0044	33,6	—, —	0,0087	66,4	—, —	0,00056	1,4	—, —	0,0386	98,6
—, —	15,5	—, —	0,0046	35,9	—, —	0,0082	64,1	—, —	0,00059	1,6	—, —	0,0365	98,4
—, —	18	—, —	0,0049	40,2	—, —	0,0073	59,8	—, —	0,00063	1,9	—, —	0,0327	98,1
—, —	23	—, —	0,0052	44,8	—, —	0,0064	55,2	—, —	0,00067	2,3	—, —	0,0286	97,7

тинолацетата в ядре в молях на эквивалент R с увеличением длины углеводородного радикала твинов, образованных предельными кислотами, уменьшается, а содержание ретинолпальмитата возрастает.

Из полученных данных видно, что 94—99% всех молекул ретинолпальмитата располагаются в углеводородном ядре мицелл, тогда как значительная часть молекул ретинолацетата (28—63%) солюбилизирована в полиоксиэтиленовой оболочке. Вероятно, наличие сопряженных двойных связей сообщает значительную полярность молекуле ретинолацетата, что и обуславливает механизм солюбилизации, присущий полярным соединениям. Именно различием в механизме солюбилизации можно объяснить лучшую коллоидную растворимость ретинолпальмитата. Очевидно также, что вещества, проникающие во внутреннее углеводородное ядро мицелл, должны быть в большей степени защищены от внешних воздействий, чем вещества, находящиеся в их периферической части. Этим можно объяснить большую устойчивость ретинолпальмитата в растворах ПАВ.

**Список литературы:** 1. *Коллоидные* поверхностно-активные вещества/К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. — М.: Мир, 1966. — 360 с. 2. *Получение водных растворов ретинолацетата и ретинолпальмитата*/ В. Д. Чеховской, Д. Г. Арлзоров, М. Х. Глузман, Б. И. Дашевская. — Масложировая промышленность, 1970, № 7, с. 11—13. 3. *Mukerjee P. Solubilization of Benzoic Acid Derivatives in Hydrocarbon Core of Micelles and Polyoxyethylene Mantle.* — Journ. of Pharmasewtical Sciences, 1971, 60, № 10, p. 1528—1531. 4. *Глузман М. Х., Дашевская В. И., Фридман Г. М.* Получение моноэстеров сорбитана (спенов) и продуктов их оксиэтилирования (твинов). — ЖПХ, 1965, 38, № 10, с. 2319—2325.

Поступила в редколлегию 11.01.80.

УДК 541.13;678.028

Л. П. САДОВНИЧАЯ, канд. хим. наук

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Известно, что разбавленные растворы полимеров подчиняются многим закономерностям, характерным для истинных растворов. На основании проведенного исследования электропроводности многокомпонентных растворов мономеров и олигомеров в полярных растворителях был установлен линейный характер зависимости удельной электропроводности этих систем от концентрации раствора.

В статье приводятся результаты измерения проводимости растворов эпоксидной смолы ЭД-20 с различными отвердителями и ускорителями в ацетоне (таблица). Компоненты исследованных растворов входят в состав эпоксидных связующих, которые в процессе полимеризации образуют трехмерные полимеры. Линейный характер зависимости удельной электропроводности от содержания неотвержденного связующего в одном миллилитре раствора лег в основу анализа степени отверждения подобных композиций.

Электропроводность многокомпонентных растворов в ацетоне при 25°C

Компоненты раствора	$C \cdot 10^3$ г/мл	$\chi \cdot 10^6$ $\text{Ом}^{-1}$ $\text{см}^{-1}$	Компоненты раствора	$C \cdot 10^3$ г/мл	$\chi \cdot 10^6$ $\text{Ом}^{-1} \times$ $\times \text{см}^{-1}$
Эпоксидная смола	5,00	3,50	ЭД-20 — 53%,	20,4	2,85
ЭД-20 — 60%, но-	2,93	2,04	изометилтетрагид-	10,5	1,62
волачная смола —	1,38	1,24	рофталевый ангид-	5,5	1,00
40%	0,82	0,80	рид — 47%	2,1	0,46
ЭД-20 — 60%, ре-	12,9	15,40	ЭД-20 — 52,5%,	6,50	4,50
зольная смола —	9,40	10,80	смесь ангидридов	3,01	2,20
39,9%, уротропин	6,70	7,29	— 47%, третичный	1,63	1,42
— 0,1%	2,44	2,94	амин — 0,5%	0,81	0,85
Эпоксидная смола	20,30	14,80	ЭД-20 — 52,5%,	3,09	1,81
ЭД-20, полиэтилен-	15,60	13,00	эндиковый ангид-	2,35	1,40
полиамин	10,20	9,70	рид — 47%, тре-	1,43	1,04
	5,76	7,03	тичный амин —	0,67	0,50
			0,5%		

В настоящее время степень полимеризации (отверждения) сетчатых полимеров часто оценивают по содержанию в них растворимых фракций. С этой целью в лабораторной практике применяется трудоемкий метод экстракции в аппарате Сокслета [1, 2], требующий обработки проб в течение 12—20 ч.

Мы предлагаем способ оценки количества растворимых фракций по величине удельной электропроводности растворов, образующихся при кипячении навески размельченного до определенной степени дисперсности отвержденного связующего в полярном растворителе.

Проводимость растворов отвержденных и неотвержденных связующих в полярных растворителях обусловлена растворением и диссоциацией одних и тех же исходных компонентов. Для каждого состава связующего можно получить калибровочный график зависимости удельной электропроводности от содержания неотвержденного связующего в растворе, по которому затем определять концентрацию исследуемого раствора отвержденного полимера и рассчитывать общее содержание растворимых фракций по формуле  $n\% = (CV100)/a$ , где  $C$  — концентрация исследуемого раствора, определяемая по калибровочному графику, г/мл;  $V$  — точный объем растворителя, в котором растворяется навеска исследуемого полимера, мл;  $a$  — навеска отвержденного полимера, г.

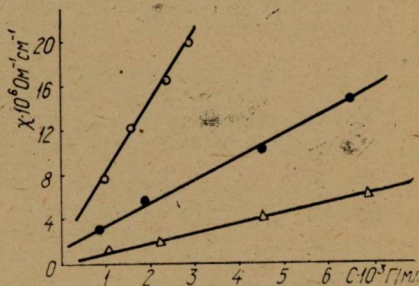
В процессе образования трехмерных полимеров из мономеров и олигомеров их растворимость стремится к минимуму. Если подобные системы обнаруживают незначительную растворимость, то это указывает на наличие остатков исходных компонентов. Растворение полимеров происходит с малой скоростью, что требует длительного времени для достижения равновесия между твердой фазой и раствором. Как уже указыва-

лось, при экстракции в аппарате Сокслета образцы выдерживаются 12—20 ч. Мы предлагаем получать исследуемый раствор путем кипячения навески полимера в определенном количестве полярного растворителя. Равновесие между твердой фазой и раствором в этом случае наступает 1,5—2,5 ч, за это время электропроводность раствора достигает максимального значения и затем не изменяется.

Таким образом, для определения количества растворимых фракций по измерению электропроводности растворов необходимо:

1. Построить калибровочный график  $\kappa$ — $C$  г/мл на основании измерения электропроводности растворов, приготовленных из неотвержденного связующего в полярном растворителе. Интервал концентраций  $1 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-4}$  г/мл.
2. Получить раствор исследуемого полимера. Для этого навеску образца в 0,5—1 г, взятую с точностью 0,0002 г, поместить в круглодонную колбу, прилить пипеткой 50—100 мл растворителя и кипятить с обратным холодильником 1,5—2,5 ч.
3. Измерить электропроводность полученного раствора.
4. По калибровочному графику на основании величины удельной электропроводности определить концентрацию раствора в г/мл и по приведенной выше формуле рассчитать общее число растворимых фракций в образце.

Описанный метод проверен на различных эпоксидных композициях. На рисунке приведены примеры калибровочных графиков, по которым определялось количество растворимых фракций в пробах, взятых при различных степенях отверждения (1—ЭД-20 (60%), новолак-18 (39,9%), уротропин (0,1%); 2—ЭД-20 (60%); смесь ангидридов (40); 3—ЭД-20 (60%); лак ИФ (10%), новолак-18 (30%)). Сходимость результатов между параллельными опытами составляет 1—3%, в то же время для экстракционного метода она обычно не менее 10%.



В работе [3] данный метод был применен для изучения кинетики отверждения эпоксифенольных связующих. Кинетические кривые и величины энергии активации, полученные по изменению количества растворимых фракций и по изменению эпоксидного числа, имели идентичный характер и одинаковые значения.

Таким образом, предложенный метод определения растворимых фракций в процессе полимеризации является более точным и быстрым, чем экстракционный метод, и может быть успешно применен для анализа и исследования различных полимерных композиций.

Список литературы: 1. *Андреевская Г. Д.* Высокопрочные ориентированные стеклопластики. — М.: Наука, 1966. — 426 с. 2. *Николаев А. Ф., Тризно М. С.* О свойствах неотвержденных и отвержденных оксидно-новолачных композиций. — Пластмассы, 1965, № 4, с. 76—79. 3. *Садовничая Л. П., Стальнов В. К., Чеботкевич Р. Г.* Исследование кинетики процесса отверждения эпоксифенольных композиций. — Электротехническая промышленность. Сер. Электротехнические материалы, 1979, № 4, с. 72—75.

*Поступила в редколлегию 14.01.80.*

## СОДЕРЖАНИЕ

Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Верницкая В. В. Синтез и ИК-спектроскопическое исследование 1,7-дифенилгептатриен-1, 4, 6-онон-3 и 1,7-дифенилгептатриен-1, 4, 6-олов-3	3
Лаврушин В. Ф., Пономарев О. А., Тарахно З. Н., Митина В. Г., Пивненко Н. С. О протонировании арилиденпроизводных $\beta$ -дикетонов в сильнокислых средах	7
Никитченко В. М., Чуев В. П. Синтез и инфракрасные спектры ненасыщенных кетонов и дикетонов на основе формильных производных дифенилсульфида	14
Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Ракотоарисоа М. В. X. Исследование H-комплексов производных 1-фенил-3-метил-5-пиразолона методом ИК-спектроскопии	17
Толмачев В. Н., Ломако Л. А., Бабченко Н. Ф., Славикова И. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия полиуретансемикарбазида с ацетатом никеля в диметилформамидных растворах	19
Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Мугабо Л. Исследование скорости обмена ионов меди на макропористом комплексе полистирол-азо- <i>l</i> -крезоле	23
Бидная Д. С., Понирювская Л. И., Радущинская Р. Б., Матушкина Е. М. Влияние растворителя на сорбцию органических ионов	26
Толмачева Ю. А. Исследование обмена анионов на анионитах в смешанных растворителях различной природы	29
Кучук А. Н., Степанченко Т. К. Изучение кинетики окисления бурых углей и их сорбционных свойств	32
Руднева С. И., Игнатов Ю. И. Влияние добавок уксусной кислоты на избирательность сульфокатионитов по отношению к ионам цветных металлов	35
Руднева С. И., Игнатов Ю. И. Сорбция ионов щелочных металлов сульфокатионитами в безводных кислых растворителях	37
Перьков И. Г., Зайен Х. Б. С., Воловик Н. Н. Спектрофотометрическое изучение условий комплексообразования в водных растворах лантаноидов и 1-(2-пиридилазо)-резорцина	40
Токарь Л. В., Перьков И. Г., Ты Вьет Шанг, Сайнтас Ж. Измерение состава и коэффициентов молярного погашения комплексов некоторых <i>d</i> -элементов с пиридилазорезорцином	43
Перьков И. Г., Дрозд А. В., Йосен Г., Базавлук Т. В. Определение состава экстрагируемых в хлороформ комплексов некоторых металлоионов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом	45
Литинская В. В., Хименко М. Т. Влияние концентрации на поляризуемость и эффективный радиус молекул метанола в метанол-водных смесях	50
Шевченко Н. Ф., Феоктистова Н. М. Кислотность концентрированных растворов монохлоруксусной кислоты	51
Александров В. В., Беспалый Б. Н., Киреев А. А. Энергетика сольватации ионов хлористого водорода в смешанных растворителях	55
Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. Исследование взаимодействия в системах $\text{CoCl}_2\text{—NHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$	57
Подолянюк В. А., Ткаченко Т. А., Шкодин А. М. Исследование температурной зависимости диссоциации LiCl в смесях вода-тетрагидрофуран методом электропроводности	60
Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. К методике преподавания темы «Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева» на подготовительном факультете для иностранных граждан	62
Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. Поэтапное обучение химии студентов-иностранцев на подготовительном факультете ХГУ	67

Бескровный А. М., Котляренко И. П., Тондий Л. Д., Северин Н. Ф., Сукачева О. А. К вопросу о механизмах образования биологически активных гуминоподобных соединений при термических, лучевых и магнитных воздействиях на буферные органо-минеральные растворы	71
Тондий Л. Д., Бескровный А. М., Шиганова Л. Г., Дробитько Л. А., Кульминская Т. Е., Холтобина Л. В., Штерн М. Р., Сукачева О. А., Ремизова Л. Л. Опыт применения электрофореза фодомоса в комплексном лечении больных деформирующим остеоартрозом	77
Чеховской В. Д. Распределение солилизованных эфиров ретинола между углеводородным ядром и полиоксиэтиленовой оболочкой мицелл твинов	79
Садовнича Я. П. Применение метода электропроводности для анализа степени отверждения полимеров	83

**ВЕСТНИК  
ХАРЬКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА**

№ 215

**Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве**

Выпуск 12

Редактор *А. П. Гужва*  
Художественный редактор *Т. П. Воробиевко*  
Технический редактор *Г. П. Александрова*  
Корректор *В. Л. Максименко*

Сдано в набор 22.12.80. Подп. в печать 10.06.81.  
БЦ 09246. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 3.  
Лит. гарн. Выс. печать. 6 усл. печ. л. 7 уч.-изд. л.  
Тираж 1000 экз. Изд. № 908. Зак. 1975. Цена 1 р.

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

Харьковская городская типография № 16 Областного  
управления по делам издательств, полиграфии и книж-  
ной торговли, 310003, Харьков-3, Университетская, 16.

УДК 547.568+547

**Синтез и ИК-спектроскопическое исследование 1,7-дифенилгептатриен-1, 4, 6-онов-3 и 1,7-дифенилгептатриен-1, 4, 6-олов-3.** Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Верницкая В. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215: Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 3—6.

Измерены ИК-спектры 1,7-дифенилгептатриен-1, 4, 6-онов-3 и 1,7-дифенилгептатриен-1, 4, 6-олов-3 в области валентных колебаний карбонильной и гидроксильной групп. Показано, что изученные кетоны являются транс-изомерами и находятся преимущественно в *s*-*cis*-*s*-*trans*-конформациях. Установлено, что чувствительность  $\nu_{OH}$  к влиянию заместителей повышается при образовании спиртами водородной связи с электронодонором. Трансмиссионный фактор двойной связи в исследованных спиртах ( $\mu' = 0,52$ ) значительно меньше соответствующей характеристики для кетонов.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 547.572 : 543.422

**О протонировании арилиденпроизводных  $\beta$ -дикетонов в сильноокислых средах.** Лаврушин В. Ф., Пономарев О. А., Тарахно З. Н., Митина В. Г., Пивненко Н. С. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215: Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 7—14.

Изучены ЭСП-21 арилиденпроизводного 1,3-индандиона (А), ацетил-ацетона (В) и бензоилацетона (С) в водных растворах  $H_2SO_4$  и  $SO_3 + H_2SO_4$ , определены СФ-методом  $pK_{BH^+}$  соединений ряда (А), (В), (С) и методом ПМР спектроскопии  $pK_{BH_2^{++}}$  соединений (С). Обсуждается влияние заместителей в бензилиденовой части молекул (А), (В), (С) на  $pK_{BH^+}$  и  $pK_{BH_2^{++}}$ .

Табл. 2. Ил. 3. Список лит.: 5 назв.

УДК 547.568+541.651

**Синтез и инфракрасные спектры ненасыщенных кетонов и дикетонов на основе формильных производных дифенилсульфида.** Никитченко В. М., Чуев В. П. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215: Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 14—17.

Кроновой конденсацией 4-формил- и 4,4-диформилдифенилсульфида с гетероциклическими и ароматическими метилкетонами, содержащими в ароматическом ядре заместители различной электронной природы, получены соответствующие непредельные кетоны и дикетоны. Изучены ИК-спектры синтезированных соединений, произведено отнесение частот.

Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 547.771.2+543

**Исследование Н-комплексов производных 1-фенил-3-метил-5-пиразолона методом ИК-спектроскопии.** Правоторова Л. А., Трусевич Н. Д., Ракоетоарисоа М. В. X. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215: Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 17—19.

Методом ИК-спектроскопии были исследованы характеристики водородной связи, образующейся при взаимодействии 4-ариллиденовых производных 1-фенил-3-метил-5-пиразолона с фенолом и *p*-нитрофенолом. Приведены значения сдвигов частот валентных колебаний гидроксильной группы фенолов при образовании Н-комплексов с пиразолонами, а также константы ассоциа-

ции. Исследовано изменение основности 5-пиразолонов в зависимости от их строения.

Табл. 1. Список лит.: 2 назв.

УДК 541.64 : 547.495

**Спектрофотометрическое изучение взаимодействия полиуретансемикарбазида с ацетатом никеля в диметилформамидных растворах.** Толмачев В. Н., Ломачко Л. А., Бабченко Н. Ф., Славикова И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 19—22.

Изучено взаимодействие макролиганда-полиуретансемикарбазида с ацетатом никеля. Рассчитаны величины, которые характеризуют процесс взаимодействия: константа комплексообразования равна  $3,6 \cdot 10^8$ ; максимальное число реакционных центров макролиганда равно 10. Показано, что состав координационных узлов в макрокомплексе отличается от состава комплекса с низкомолекулярным аналогом макролиганда.

Табл. 2. Ил. 3. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.6 : 541.183.12 : 541

**Исследование скорости обмена ионов меди на макропористом комплексите полистирол-азо-п-крезоле.** Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Мугабо Л. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 23—26.

Изучена скорость обмена ионов меди на макропористом комплексите полистиролазо-п-крезоле с различной степенью сшивки дивинилбензолом. Рассчитаны коэффициенты диффузии и константа скорости обмена ионов меди. Показано, что макропористые комплекситы значительно быстрее обменивают ионы меди по сравнению с аналогами обычного строения, причем активность определяется не степенью сшивания, а характером пористости комплексита.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.183

**Влияние растворителя на сорбцию органических ионов.** Бидная Д. С., Понировская Л. И., Радушинская Р. Б., Матушкина Е. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 26—28.

Исследовано влияние ацетоно-водного растворителя на сорбцию ароматических сульфонионов в зависимости от их строения. Избирательный характер сорбции ионов различной полярности повышается с увеличением содержания ацетона в смеси и достигает максимума при 70—90%.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.183.123

**Исследование обмена анионов на анионитах в смешанных растворителях различной природы.** Толмачева Ю. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 29—32.

Определены концентрационные константы обмена  $\tilde{K}$  анионов в системах  $Cl^- + NO_3^-$ ,  $CNS^- + NO_3^-$ ,  $Cl^- + SO_4^{2-}$  и  $CNS^- + SO_4^{2-}$  в смешанных рас-

творителях, мольное содержание этанола в которых от 0 до 0,8 ацетона и диметолформамида на анионитах АМП, ЭДЭ-10П, АН-22, АВ-16, АВ-17. Показано, что большой вклад в различное поведение изученных ионообменных систем вносят сольватационные эффекты в соответствующих растворителях.

Ил. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.1; 661.183.3

**Изучение кинетики окисления бурых углей и их сорбционных свойств.** Кучук А. Н., Степанченко Т. К. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 32—34.

Исследованы сорбционные свойства и кинетика окисления бурых углей Украинского и Подмосковского месторождений в различных температурных режимах и воздействия реактивов-окислителей. Сделан вывод о рентабельности использования образцов без предварительной обработки окислителями.

Табл. 3. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.183

**Влияние добавок уксусной кислоты на избирательность сульфокатионитов по отношению к ионам цветных металлов.** Руднева С. И., Игнатов Ю. И. — Вестн. Харьк. ун-те. № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 35—37.

Определена сорбционная емкость и избирательность ионита КУ-2 в натриевой форме по отношению к ионам меди и кобальта при их сорбции из 0,1 н. растворов хлоридов в воде и смесях воды с уксусной кислотой при содержании последней до 90%. Показано, что добавки уксусной кислоты в зависимости от их количества могут как повышать, так и снижать избирательность ионита по отношению к исследуемому иону.

Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.183

**Сорбция ионов щелочных металлов сульфокатионитами в безводных кислых растворителях.** Руднева С. И., Игнатов Ю. И. Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 37—40.

Определена сорбционная емкость и избирательность ионита КУ-2 в водородной и солевых формах по отношению к ионам щелочных металлов при их сорбции из растворов ацетатов щелочных металлов в муравьиной, уксусной кислотах и уксусном ангидриде. Показано, что на величину сорбции и избирательности исследуемых ионов существенное влияние оказывает проявление значительной ассоциации электролитов в кислых растворителях и степень кислотности последних.

Табл. 2. Список лит.: 3 назв.

УДК 543.70.541.122

**Спектрофотометрическое изучение условий комплексообразования в водных растворах лантаноидов и 1-(2-пиридилазо)-резорцина.** Перьков И. Г., Зайен Х. Б. С., Воловик Н. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 40—42.

В интервале  $6 < \text{pH} < 12$  измерен состав образующихся комплексов в системе лантаноид-1-(2-пиридилазо)-резорцин-вода. Методом изомольных

серий установлено, что при  $pH \approx 6$  лантан, церий, празеодим образуют комплексы с соотношением металлоиона к реагенту 1:1, при  $pH > 7,5$ —1:2 и при  $pH > 11$ —1:3. Коэффициенты молярного погашения комплексов состава 1:3 больше 100 000. Высказаны рекомендации по использованию полученных результатов в фотометрическом анализе.

Ил. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 543.70.541.122

**Измерение состава и коэффициентов молярного погашения комплексов некоторых *d*-элементов с пиридилазорезорцином.** Такарь Л. В., Перьков И. Г., Ты Вьет Шанг, Сайнтас Ж. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 43—45.

Методом изомолярных серий и «насыщения» измерен состав комплексов 1-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) с  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  при  $9 < pH < 10$  и с  $Mn^{2+}$  при  $pH = 10,5$ . Все приведенные металлоны с ПАР образуют комплексы состава  $M(ПАР)_2$  в области указанных  $pH$ .

Прямым и дифференциальным вариантом измерены коэффициенты молярного погашения образующихся комплексов  $E_{MP_2}^{2-}$ .

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 2 назв.

УДК 543.70.541.72

**Определение состава экстрагируемых в хлороформ комплексов некоторых металлоионов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.** Перьков И. Г., Дрозд А. В., Йосен Г., Базавлук Т. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 45—50.

В широком интервале  $pH$  водной фазы измерен состав экстрагируемых в хлороформ комплексов ионов меди (II), железа (II) и железа (III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН). Разными методами показано, что  $Cu^{2+}$ -ион в кислой области экстрагируется в виде разнолигандного комплекса с ПАН и хлорид-ионом  $Cu(ПАН)Cl$ , а при  $pH > 5$  экстрагируется  $Cu(ПАН)_2$ ; железо (II) во всем интервале  $pH$  экстрагируется в виде  $Fe(ПАН)_2$ .

Ил. 3. Список лит. 3 назв.

УДК 539.171

**Влияние концентрации на поляризуемость и эффективный радиус молекул метанола в метанол-водных смесях.** Литинская В. В., Хименко М. Т. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 50—51.

Измерены плотности и диэлектрические проницаемости растворов метанола в воде в широком интервале концентраций в диапазоне температур 15—60°C. Для расчета поляризуемости и эффективного радиуса молекул в растворе использован метод Беттхера. Показано, что с увеличением содержания воды в смеси поляризуемость молекул метанола растет.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 543.241.5

**Кислотность концентрированных растворов монохлоруксусной кислоты.** Шевченко Н. Ф., Феоктистова Н. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 51—55.

Методом вертикальной струи (методом Кенрика) измерены компенсирующие напряжения volta-цепей и гальванических цепей с переносом. На основе полученных экспериментальных данных определена кислотность  $\text{pH}$  и  $\text{pH}$  концентрированных (в интервале 0,1—9 М) водных растворов монохлоркислоты при 25°C.

Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 532.77+541.8

**Энергетика сольватации ионов хлористого водорода в смешанных растворителях.** Александров В. В., Безпалый Б. Н., Киреев А. А. — Вестн. Харьк. ин-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 55—57.

С использованием метода э. д. с. в цепях без переноса определены стандартные э. д. с. водород-хлорсеребряной цепи в семи системах смешанных растворителей при 25°C. На основании полученных значений стандартных э. д. с. рассчитаны стандартные свободной энергии сольватации ионов хлористого водорода в исследованных растворителях. Рассмотрено влияние состава и диэлектрической проницаемости растворителя на энергетику сольватации ионов хлористого водорода.

Табл. 1. Список лит.: 4 назв.

УДК 546.264+546.732

**Исследование взаимодействия в системах  $\text{CoCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .** Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 57—60.

Методом серий проб с использованием химического и потенциметрического методов анализа газовой, жидкой и твердой фаз исследовано взаимодействие хлорида кобальта с бикарбонатом натрия и карбонатом аммония в водных растворах при 20°C и мольном содержании осадителя 5—90%. Установлены общие закономерности влияния природы осадителя и состава исходных смесей на характер формирования и состав образующихся карбонатных соединений кобальта.

Табл. 2. Ил. 1. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.13

**Исследование температурной зависимости диссоциации  $\text{LiCl}$  в смесях вода—тетрагидрофуран методом электропроводности.** Подолянюк В. А., Ткаченко Т. А., Шкодин А. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 60—62.

Исследована электропроводность  $\text{LiCl}$  в бинарной системе вода—тетрагидрофуран при температурах (5—45°C). Определены предельные эквивалентные электропроводности  $\lambda_0$ , константы диссоциации  $\text{pK}$  и термодинамические характеристики диссоциации.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 378.147—302.2

**К методике преподавания темы «Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева» на подготовительном факультете для иностранных граждан.** Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. — Вестн. Харьк. ун-та,

№ 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 62—67.

Рассматривается методика изучения периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева с учетом специфики подготовительного факультета и его контингента.

УДК 378.147—302.2

**Поэтапное обучение химии студентов-иностранцев на подготовительном факультете ХГУ.** Шаповалова Л. Я., Осанова Л. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 67—71.

Рассмотрено поэтапное обучение химии студентов-иностранцев на подготовительном факультете. Показано, какую цель предусматривает каждый этап.

Табл. 1.

УДК 541.13

**К вопросу о механизмах образования биологически активных гуминоподобных соединений при термических, лучевых и магнитных воздействиях на буферные органо-минеральные растворы.** Бескровный А. М., Котляренко И. П., Тондий Л. Д., Северин Н. Ф., Сукачева О. А. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 71—77.

Рассмотрены некоторые аспекты механизмов образования биологически активных координационных соединений (биомосов) при энергетических воздействиях на буферные органо-минеральные растворы.

На основе разработанной теоретической концепции предложен и внедрен в клиническую практику метод индукции образования биомосов в слабо-минерализованных водах посредством их УФ-облучения.

Установлено, что постоянное векторное магнитное поле способствует образованию биомосов уже при комнатной температуре без дополнительных термических или лучевых воздействий. Круговое вращающееся магнитное поле (постоянное) разрушает биомосы и препятствует их образованию.

Список лит.: 5 назв.

УДК 543.8

**Опыт применения электрофореза фодомоса в комплексном лечении больных деформирующим остеоартрозом.** Тондий Л. Д., Бескровный А. М., Шигановлева Л. Г., Дробитько Л. А., Кульминская Т. Е., Холтобина Л. В., Штерн М. Р., Сукачева О. А., Ремизова Л. Л. — Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 77—79.

Рассмотрен механизм электрофореза фодомоса, определены его параметры. Показана возможность клинического применения электрофореза фодомоса у больных деформирующим остеоартрозом, установлены некоторые особенности терапевтического эффекта комплекса электрофореза фодомоса с радоновыми ваннами. Клинический эффект применяемых факторов подтвержден результатами биохимического исследования некоторых показателей обмена в соединительной ткани, а также некоторых критериев гуморального иммунитета.

Список лит.: 5 назв.

УДК 541.18.041

**Распределение солюбилизированных эфиров ретинола между углеводородным ядром и полиоксиэтиленовой оболочкой мицелл твинов.** Чеховской В. Д.— Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 79—83.

Изучено распределение ретинолацетата и ретинолпальмитата между углеводородным ядром и полиоксиэтиленовой оболочкой мицелл твинов. Установлено, что ретинолпальмитат солюбилизирован в основном в углеводородном ядре мицелл, тогда как значительная часть молекул ретинолацетата располагается в полиоксиэтиленовой оболочке. Различием в механизме солюбилизации объясняется лучшая коллоидная растворимость и большая устойчивость ретинолпальмитата в растворах ПАВ.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.13; 678.028

**Применение метода электропроводности для анализа степени отверждения полимеров.** Садовнича Л. П.— Вестн. Харьк. ун-та, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981, с. 83—86.

Установлен линейный характер удельной электропроводности от концентрации многокомпонентных растворов мономеров и олигомеров в ацетоне. Обнаруженная закономерность позволила разработать метод определения растворимых фракций в отвержденных эпоксидных связующих на основании измерения электропроводности растворов связующих в ацетоне до отверждения и после отверждения.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 3 назв.

Центральная библиотека  
Харьковского университета  
Харьков

elo-1<sup>u</sup>