

ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ В КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Теоретическое обоснование аналитических возможностей кондуктометрического метода анализа может быть проведено с помощью расчетов, в основу которых положены уравнения, характеризующие все химические равновесия, имеющие место при протекании химических реакций. Такие расчеты могут быть выполнены с достаточной степенью точности с применением современной электронно-вычислительной техники.

С помощью указанных расчетов оказалось возможным устанавливать критерии, позволяющие выяснить возможности кондуктометрических определений, не прибегая к эксперименту. Теоретическое обоснование возможностей метода кондуктометрического титрования в водных и неводных растворах дано в работах [1—4] путем построения теоретических кривых кондуктометрического титрования. Для этого рассмотрены случаи титрования с использованием кислотно-основного метода, методов комплексообразования и осаждения.

Для расчета величины удельной электропроводности раствора в процессе титрования необходимо знание как подвижностей ионов, так и величин их равновесных концентраций. Наибольшие трудности встречаются при определении равновесных концентраций ионов в любой момент титрования.

В качестве критериев кислотно-основного кондуктометрического титрования использованы константы диссоциации анализируемых электролитов. В основу выводов полных уравнений кислотно-основного титрования положены величины термодинамических констант диссоциации электролитов, участвующих в реакции, констант автопротолиза растворителей, уравнения электронной-тральной равновесия растворов и баланса реагирующих веществ.

В случае титрования электролитов в водных растворах — индивидуальных кислот, оснований, солей слабых кислот и солей слабых оснований, амфолитов, а также двух- трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей электролитов кислого или основного характера — полученная система уравнений путем математических преобразований сводится к линейным уравнениям третьей — шестой степени относительно равновесных концентраций ионов водорода, к решению которых и привлекается ЭВМ.

При титровании в неводных растворах расчеты значительно усложняются, что связано с неполной диссоциацией всех электролитов, участвующих в реакции, в том числе и солей. Для титрования в неводных и смешанных водно-органических растворителях индивидуальных кислот и оснований система уравнений состоит из семи уравнений. Эта система сводится к линейному уравнению шестой степени. С его помощью были рассчитаны кривые титрования кислот и оснований в диоксан-водной среде (45% массовых диоксана), ледяной уксусной кислоте, метаноле, диметилформамиде, ацетонитриле. При титровании солей слабых кислот и солей слабых оснований, кислот и оснований с учетом гомотекстурности, двухкомпонентных смесей электролитов незарядного или зарядного типа системы уравнений имеют более сложный вид и для их решения на ЭВМ необходимо программировать сами системы.

При определениях, использующих реакции комплексообразования, критериями являются константы нестойкости комплексов. Примером таких расчетов могут служить случаи титрования солей металлов комплексоном III в присутствии буферных растворов и без них. При кондуктометрическом титровании, основанном на реакции осаждения, используются произведения активности осадков и все другие константы, характеризующие все химические равновесия в каждом конкретном случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Худякова Т. А. Теоретические основы кислотно-основного метода кондуктометрического титрования и хронокондуктометрический анализ. Дис. на соиск. ученой степени д-ра хим. наук. Горький. 1970. 350 с.

2. Худякова Т. А., Арбатский А. П. Исследование кислотно-основных взаимодействий в диоксан-водной среде. — «Тр. Горьк. политехн. ин-та. Химия и хим. технология неорг. производств», 1971, т. 27, вып. 2, с. 17—23.
3. Худякова Т. А., Петрова В. П. Условия кондуктометрического титрования кислот и оснований в неводных средах. — «Тр. Горьк. политехн. ин-та. Химия и хим. технология неорг. производств», 1972, т. 28, вып. 13, с. 48—52.
4. Худякова Т. А., Мешкова Л. А. Теоретические и экспериментальные кривые титрования солей металлов комплексом. III. — «Тр. Горьк. политехн. ин-та. Химия и хим. технология неорг. производств», 1973, т. 29, вып. 3, с. 66—69.

УДК 541.13

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ,
Г. М. ИВАНОВА

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ HCl В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ—ВОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методом э. д. с. гальванических цепей без переноса определены средние ионные коэффициенты активности хлористого водорода ($\gamma_{\pm \text{HCl}}$) в абсолютном этиленгликоле и 5, 15, 60, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,5 вес. % смесях этиленгликоля с водой при температурах от 20 до 80°С через каждые 5°. Из экспериментальных данных об э. д. с. цепи

$$\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag} \quad (1)$$

в растворах HCl в интервале концентраций $4 \cdot 10^{-3}$ — $1,1 \cdot 10^{-1}$ моль/1000 г растворителя находили стандартные э.д.с. (E_{0i}). Значения E_{0i} определяли путем графической экстраполяции зависимостей

$$E'_0 = E_{\text{изм}} + 2\theta \lg m \quad (2)$$

от $\sqrt{m}$ и

$$E''_0 = E'_0 - 2\theta A \sqrt{m} \quad (3)$$

от m на бесконечное разбавление, где $\theta = \frac{2,3 RT}{F}$.

Коэффициенты активности рассчитывали по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E_{0i} - E'_0}{2\theta} \quad (4)$$

Зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{m}$ в области разбавленных растворов представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, совпадающим с дебаевским коэффициентом. При более высоких концентрациях наблюдаются отклонения (рис. 1).

Как и следовало ожидать из теории Дебая—Хюккеля, величины $\gamma_{\pm}$ для одинаковой концентрации электролита постепенно уменьшаются с увеличением содержания этиленгликоля в системе, поскольку уменьшается диэлектрическая проницаемость среды (ϵ). Значения коэффициентов активности HCl при 25°С в исследованных растворителях приведены в таблице. Как известно, эти коэффициенты отнесены к различным стандартным состояниям и не могут быть сопоставимы. Для сравнения коэффициентов активности в разных растворителях необходимо относить их к единому стандартному состоянию — бесконечно разбавленному раствору в воде.

Энергетические характеристики ионов при переходе от воды к неводным растворителям обычно сопоставляют с помощью единых нулевых коэффициентов активности $\gamma_{0\pm}$ или $\lg \gamma_{0\pm}$. Величина $\lg \gamma_{0\pm}$ называется первичным эффектом среды; она количественно характеризует взаимодействие растворенного веще-

ства с растворителем при бесконечном разбавлении и определяется по соотношению

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E_{\text{от}}^{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{от}}^{\text{M}}}{2\theta} \quad (5)$$

Возрастание $\lg \gamma_{\pm}$ с увеличением количества этиленгликоля в смеси является результатом снижения суммарной энергии сольватации ионов. Зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от $1/\varepsilon$ носит нелинейный характер (рис. 2). Для величин $\lg \gamma_{\pm}$ кислот линейная зависимость не наблюдается даже в растворителях одной природы в отличие от солей. Как показал Измайлов [1], отклонения от линейности $\lg \gamma_{\pm}$ от $1/\varepsilon$ для большинства неводных растворителей настолько велики, что их нельзя объяснить изменениями ионных радиусов при переходе от одного растворителя к другому, они могут быть объяснены эффектом пересольватации ионов — заменой гидратной оболочки на сольватную и образованием смешанных сольватов.

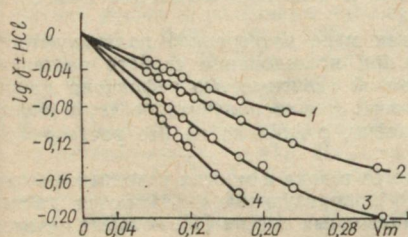


Рис. 1. Зависимость $\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ от $\sqrt{m}$ в смесях этиленгликоля с водой при 25°C:

1 — 15% этиленгликоля; 2 — 80%; 3 — 85%; 4 — 100%.

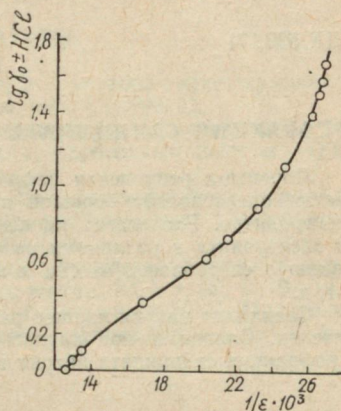


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ от $1/\varepsilon$ в системе этиленгликоль — вода.

С ростом температуры коэффициенты активности хлористого водорода в этиленгликоле и его смесях с водой незначительно уменьшаются. Аналогич-

$m \cdot 10^3$	Процентное содержание этиленгликоля в системе											
	5	15	60	75	80	85	90	95	98	99	99,5	100
5,0	0,941	0,930	0,915	0,876	0,870	0,865	0,850	0,842	0,831	0,825	0,819	0,815
6,5	0,934	0,921	0,906	0,892	—	—	0,845	0,834	—	—	—	0,809
7,0	—	—	—	—	0,865	0,860	0,842	0,830	0,819	0,813	0,808	0,804
8,0	0,927	0,912	0,891	0,880	—	—	—	—	—	—	—	—
9,0	0,921	0,907	0,882	0,868	0,856	0,840	0,829	0,812	0,798	0,792	0,788	0,784
11,0	—	—	—	0,840	—	—	0,810	0,798	0,784	0,778	0,775	0,770
12,0	0,911	0,893	0,842	—	0,812	0,806	0,792	0,781	0,770	—	—	—
14,0	—	—	—	—	0,798	0,784	—	—	0,761	0,759	0,756	0,752
20,0	0,888	0,867	0,840	0,811	0,784	0,773	0,762	0,741	0,716	0,709	0,705	0,699
30,0	0,878	0,839	0,802	0,783	0,768	0,751	0,734	0,708	0,691	0,680	0,672	0,668
40,0	—	—	—	—	0,731	0,714	—	—	—	0,625	0,612	—
50,0	0,820	0,807	0,782	0,741	0,714	0,678	—	—	—	0,580	0,570	—
87,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,545	0,534	—
110,0	—	—	—	—	0,685	0,626	—	—	—	—	—	—

ную картину наблюдала С. А. Панькова [2] в водно-этанольных смесях и в чистом этаноле—растворителе, наиболее подобном из одноатомных спиртов этиленгликолю. Этот факт находится в согласии с теорией Дебая, по которой величина коэффициента активности определяется произведением $(\epsilon T)^{3/2}$. Последнее изменяется незначительно, так как ϵ падает с ростом температуры, а сама температура растет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с.
2. Панькова С. А. Температурная зависимость термодинамических свойств хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Днепропетровск, 1969. 23 с.

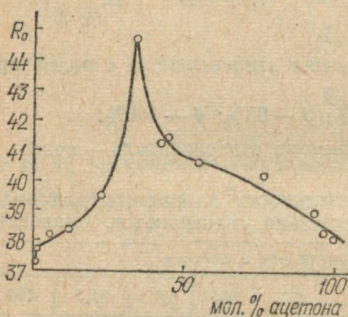
УДК 539.171

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,
А. И. ГНИЛИЦКАЯ

РЕФРАКЦИЯ САЛИЦИЛАТА НАТРИЯ В АЦЕТОН-ВОДНЫХ СМЕСЯХ

Лорентц-лоренцовская рефракция как мера электронной поляризуемости частиц представляет большой интерес при исследовании свойств растворов электролитов. Располагая концентрационной зависимостью рефракции данного электролита в различных растворителях, можно получить богатую информацию о способности частиц к поляризации, о влиянии на нее растворителя и т. д.

Салицилат натрия хорошо растворяется в воде и многих неводных растворителях. Салицилат-ион крупный, легко поляризующийся. Имеются данные о рефракции салицилата натрия в метанолводных смесях [1], которые интересно сравнить в других растворителях.



Методика измерений описана [2]. Кроме лорентц-лоренцовской рефракции рассчитаны ее слагаемые — функции Π и Φ [3]. Величина Π — та часть рефракции, которая определяется показателем преломления и концентраций и характеризует взаимодействие веществ со светом определенной длины волны. Φ — величина, пропорциональная кажущемуся молярному объему растворенного вещества, зависящая от плотности и концентрации и характеризующая объемные изменения при смешении.

Для салицилата натрия в воде, ацетоне и ацетонводных смесях Π падает с ростом концентрации, а Φ — растет. Концентрационный же ход рефракции различен. В чистой воде и в смесях, содержащих ацетон до ~ 35 мол. %, рефракция салицилата натрия падает с ростом концентрации, т. е. концентрационный ход рефракции обуславливает функция Π . При больших добавках ацетона и в чистом ацетоне рефракция салицилата натрия увеличивается с повышением концентрации. При этом характер ее концентрационной зависимости определяется объемными изменениями (слагаемое Φ). Аналогичная картина наблюдается для салицилата натрия в метанолводных смесях [1]. Следовательно, до ~ 35 мол. % ацетона в смеси характер поляризационных явлений определяет вода как растворитель, а при более высоком содержании — ацетон. Как отмечалось раньше, в сольватной оболочке, состоящей из молекул спиртов, ацетона, сжимаемость более значительна [4].

На рисунке представлена зависимость от состава смешанного растворителя предельного значения рефракции салицилата натрия R_0 , полученного экст-

раполяцией на бесконечное разведение. Как видно, при содержании ацетона в смеси ~ 35 мол. % имеет место экстремум. В метанол-водных смесях картина аналогична при ~ 44 мол. % метанола. Можно предположить, что точка экстремума соответствует границе пересольватации салицилата натрия. Такое предположение вероятно, так как электронная поляризуемость частиц, мерой которой является рефракция, определяется прежде всего ее окружением.

Сопоставление рефракционных эффектов в системах салицилат натрия—вода—ацетон и салицилат натрия — вода — метанол позволяет также сделать вывод, что для пересольватации салицилата натрия ацетона требуется меньше, чем метанола. Сравним поляризуемость молекул чистого ацетона и метанола — 12,33; 6,43 Å соответственно [5]. Поляризуемость молекул ацетона выше. Создается впечатление, что при сольватационных процессах способность к поляризации молекул растворителя играет существенную роль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хименко М. Т. Рефракція салицилату натрію у метанол-водних сумішах. — «Вісн. Харк. ун-ту», 1973, № 97, Сер. «Хімія», вип. 4, с. 20—21.
2. Измайлов Н. А., Хименко М. Т. Концентрационная зависимость рефракции кислот в различных растворителях. I. Карбоновые кислоты. — «Укр. хим. журн.», 1964, т. 30, с. 1226—1274.
3. Бродский А. И., Шершеве Ж. М. Интерферометрическое определение показателей преломления и рефракции разбавленных растворов. — «Журн. физ. химии», 1934, т. 5, вып. 5, с. 638—653.
4. Барон Н. М. Кажущиеся молярные объемы бромистого натрия в системе метанол—вода. — «Тр. Ленингр. технол. ин-та», 1957, т. 37, с. 10—18.
5. Хименко М. Т., Александров В. В., Гриценко Н. Н. Поляризуемость и радиусы молекул некоторых чистых жидкостей. — «Журн. физ. хим.», 1973, т. 47, вып. 11, с. 2914—2915.

УДК 537.362

С. Г. ТЕЛЕТОВ, канд. хим. наук,
М. А. КАЛМЫКОВ,
Б. ШУЛЬЦЕ

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛАМОВ ИЗ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ В ПРОМСТОКАХ

Объектом изучения явились шламы из окислов металлов — продукты мокрой газоочистки электросталеплавильных печей (ЭСПП). Кроме их общей характеристики естественно было рассмотреть свойственный им электрокинез. Предварительное знакомство со шламом путем электрофоретических исследований позволило качественно выявить положительный знак их заряда. Показательно наблюдение за изменением внешнего вида и коагулирующего влияния электрического тока на суспензиях шлама. Известна работа по электрокоагуляции золя гидроокиси железа [1]. В литературе нам не удалось обнаружить данные об электрокинезе шламов из окислов металлов.

Результаты определения химического состава шламов, проведенного нами методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе СФ-4, приведены в табл. 1 (даны в пересчете на окислы и высушенную навеску шлама).

Как видно из табл. 1, основное содержание осадков из сточных вод газоочистки ЭСПП составляет Fe_2O_3 . Его процентное содержание соответствует описанному ранее [2]. Высокое содержание СаО определяет высокое значение рН промстока, равное 13.

Проведен дисперсионный анализ шлама — внешне однородной, мажеобразной массы черно-коричневого цвета. Для построения кривых распределения нами выбран аналитический метод [3].

Предварительно были определены плотность твердой фазы пикнометрически [4] — она составила $3,65 \text{ г/см}^3$ — и концентрация исходной суспензии, равная $4,75 \text{ г}$ в 100 мл воды. Путем внесения ее частями или полностью в общий объем воды 1200 мл в цилиндре для седиментации готовили суспензии трех значений концентрации. Была подобрана стеклянная стрела, отвечающая требованию подчинения закону Гука в области нагрузок $0-700 \text{ мг}$. Статистическая обработка полученных данных с вероятностью $P=0,95$ дала окончательные результаты:

радиус наивероятнейшей фракции — $r_{н.ф}=7,1 \pm 1,6 \mu$;
 средневесовой радиус — $r_v=8,7 \pm 0,9 \mu$;
 минимальный радиус частиц — $r_{\min}=1,3 \pm 0,7 \mu$;
 удельная поверхность частиц — $S_{уд}=0,14 \pm 0,03 \mu^2/\text{г}$.

Предварительная характеристика электрокинеза шламов на основании электрофоретических данных определила выбор метода электроосмоса. Мы воспользовались методикой Ф. Д. Овчаренко и О. Л. Алексеева, выработанной на глинах [5—8], приспособив ее к специфическим особенностям шлама из окислов металлов. Исходный шлам представлял собой весьма концентрированные осадки (~ 500 раз) в сопоставлении с содержанием их в объеме промстоков, находящихся в заводском отстойке. Забор шлама проводился перед сбросом идущего от скрубера промстока в отстойник. Серия последовательных отмывок такого концентрированного шлама может постепенно приблизить условия эксперимента к реальным. Первой отмывке подвергалась большая порция шлама, достаточная для того, чтобы дойти до десятой и получить необходимое количество шлама для образования диафрагмы. Жидкость от исходного шлама отделялась центрифугированием в течение 45 мин при

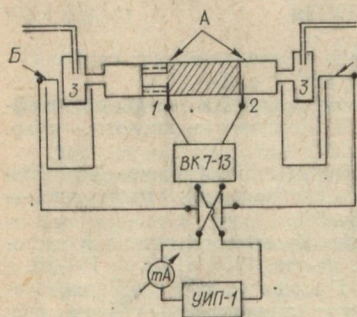


Рис. 1. Схема установки для электроосмоса:

А — трубка с диафрагмой; Б — медные электроды; 1, 2 — платиновые электроды; 3 — мембраны из целлофана.

7000 об/мин . К взвешенной порции осадка добавляли воду в весовом соотношении $1:1$, затем она тщательно перемешивалась в течение часа. В результате образовывалась весьма однородная масса, которая отстаивалась в течение 48 часов. Аналогично готовили последующие 10 отмывок шлама.

Раствор над осадком соответствующей отмывки декантировали и использовали в качестве боковой жидкости. Для отделения оставшегося раствора осадок центрифугировали при 7000 об/мин , в течение 15 мин . $3,5 \text{ г}$ осадка смешивали с боковой жидкостью в равном весовом соотношении. Такой прием позволял получать диафрагму всегда постоянной длины. Этой суспензией заливалась трубка А (рис. 1), имеющая навинчивающуюся заглушку. Диафрагма в трубке создавалась 20 -минутным центрифугированием при 3000 об/мин . Режим центрифугирования подбирали опытным путем (см. табл. 2) с учетом прочности полученной диафрагмы. Так, при малом значении τ диафрагма малоплотная и малопрочная (размывается при электроосмосе).

Для боковой жидкости всегда определяли величины pH с помощью pH -метра ЛПУ-01 со стеклянным электродом и значение удельной электропроводности χ_v — реохордным мостом Р-38 с ячейкой Х-38.

Собранная ячейка заполнялась боковой жидкостью. Нижние части боковых отстоков, опущенных в стаканы с медными электродами (Б), разделены мембраной из пяти слоев целлофана. Электроды подключаются к источнику питания (УИП-1). Перед измерениями систему выдерживают под током $10-15 \text{ мин}$ для установления стационарного течения жидкости в диафрагме при

Рабочем напряжении $u_p = 200$ в. Проводилась неоднократная проверка времени переноса определенного объема жидкости в левом и правом капиллярах, что обеспечивало условие правильного определения величины переноса жидкости P . Величина тока, проходящего через ячейку, регистрировалась mA -метром М-82 одновременно с определением времени переноса. Напряжение на диафрагме снималось с платиновых электродов (1—2 на схеме прибора) прибором ВК 7-13.

Таблица 1

Химический состав шлама ЭСПП

Состав	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	MnO_2	NiO	Прочее по разнице
Содержание, %	70,2	19,3	3,5	1,2	0,1	5,7

Таблица 2
Зависимость электрокинеза от τ центрифугирования

Время τ , мин	15	20	40	60
Перенос $P \cdot 10$, $мл/а \cdot сек$	2,08	2,13	2,05	2,02
ξ —потенциал	32,6	32,6	30,4	28,6

Экспериментально полученные данные переноса P для различных систем (шламы, чистые образцы гидроокиси железа с одинаковыми или различными боковыми жидкостями) служили основанием для расчета ξ -потенциала по уравнению Гельмгольца—Смолуховского с внесенной поправкой на эффект поверхностной проводимости χ_s [9]. Исходное уравнение.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi \cdot u}{\epsilon I} \quad (1)$$

Значение P заменяет в отношении

$$\frac{u}{I}, P = \frac{v}{I\tau}$$

Тогда

$$\zeta = \frac{4\pi\eta P\chi}{\epsilon} \quad (2)$$

Здесь $\chi = \chi_n + \chi_s$.

В достаточно концентрированном растворе диффузная часть ДЭС сжата и значение $\chi_s < \chi_n$. В таком случае можно рассчитать χ

$$\chi = \frac{\chi_0 \cdot R_0}{R},$$

где χ_0 — удельная электропроводность раствора 0,1 н KCl; R_0 — сопротивление диафрагмы в этом растворе; R — сопротивление диафрагмы с боковой жидкостью. Расчет эффективного сечения пор проводился по формуле $S_0 =$

$$= \frac{l}{R_0 \chi_0} \quad (l — \text{длина диафрагмы}).$$

Результаты экспериментального исследования приведены на рис. 2 и в табл. 3.

Высокое содержание окиси железа в шламе, его дисперсная характеристика и значительная однородность, усиливающаяся по мере числа отмывок, позволили искать сопоставления с чистой гидроокисью железа и коагулятом золя. В табл. 3 даны некоторые характеристики и результаты изучения электроосмоса на этих модельных системах. Осадок и коагулят готовились в аммиачно-щелочной среде.

Кривая изменения ξ -потенциала в процессе отмывания шлама имеет резко выраженный максимум (рис. 2, а), что согласуется с общими положениями. Высокая ионная сила раствора в исходном промстоке обуславливает сжатие диффузной части ДС. По мере отмывания электролита диффузный слой разбухает, растет ξ -потенциал, что отражено начальным ходом кривой. Даль-

нейшее отмывание соответствует схеме адсорбционного равновесия [10]. При этом происходит потеря части потенциалопределяющих ионов (переотмывание), ведущая к снижению общего скачка потенциала, а вместе с ним и ξ -потенциала. Рассмотрение изменений хода объемной электропроводности (см. рис. 2, б) — резкое снижение χ_v в первые две отмывки и более

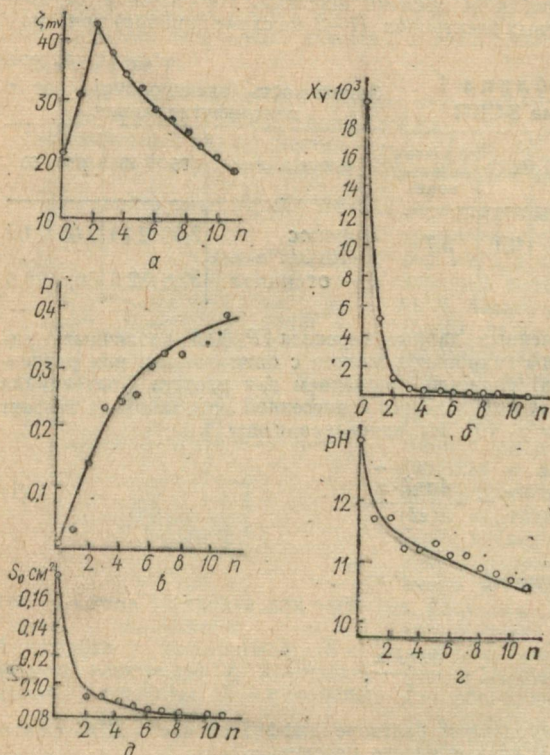


Рис. 2. Зависимость от числа отмывок (n): а — потенциала; б — удельной электропроводности; в — электроосмотического переноса P ; г — pH отмывочной жидкости; д — сечения пор S_0 .

но-химической характеристики для шламов окислов металлов, изучение электрокинеза таких сложных систем возможны и полезны. Это представляет большой интерес при разработке вопросов электрокоагуляции подобных систем в промстоках в целях интенсификации процессов осаждения, протекающих в промышленных отстойниках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телетов С. Г., Виноградская Р. Г., Кашуба А. И. Коагуляция золя гидроксида железа в поле электрофореза. — «Коллоид. журн.», 1976, т. 39, с. 570—572.
2. Шабалин А. Ф. Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии. М., Металлургия, 1968. 360 с.
3. Воюцкий С. С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. М., «Химия», 1974, 223 с.

плавное течение процесса в дальнейшем. Вероятно, это связано с вымыванием растворимой части солей кальция и др. (см. изменения pH , рис. 2, г). Вымывание растворимой части приводит к усадке и уплотнению образуемого из рыхлых частиц осадка, резкое снижение S_0 приходится на первые отмывки.

Изменения ξ -потенциала и электроосмотического переноса (P) несимбатны друг другу. Разбавление способствует увеличению переноса жидкости, в стадии более значительной отмывки снижается концентрация ионов, замедляя ход переноса жидкости [11—12]. Ламер [13] высказывает мнение об отсутствии абсолютной связи между величинами ξ -потенциала и P .

При сопоставлении значения ξ -потенциала для шлама и для чистой гидроокиси железа отмечаются небольшие различия. Это свидетельствует о том, что на гидроокиси железа можно проводить моделирование.

Несомненно и то, что нахождение коллоид-

Таблица 3

Характеристика суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и коагулята золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Образец	pH	$\chi \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	ρ	$\bar{\epsilon}_{\text{тв}}$
Гидроокись железа:				
1-я отмывка	6,6	4,31	0,114	21,7
2-я отмывка	4,7	0,67	0,321	23,0
3-я отмывка	4,4	0,79	0,344	25,2
пептизированная	—	—	—	70,0*
часть 3-й отмывки				
Золь гидроокиси же-	4,4	0,452	—	69,8*
леза (Крекке)				
Коагулят золя	8,1	2,27	0,122	14,7
Жидкость над коагу-	8,0	2,36	—	—
лятом				

* Электрофорез.

4. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. М., «Химия», 1971. 279 с.
5. Алексеев О. Л., Маляренко В. В. К методике электроосмотических измерений. — «Укр. хим. журн.», 1970, т. 36, № 11, с. 1070—1073.
6. Овчаренко Ф. А., Алексеев О. Л. Методика комплексного изучения электрокинетических свойств дисперсных систем. — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1968, с. 268—276.
7. Алексеев О. Л., Овчаренко Ф. Д. Удосконалення методики визначення електрокінетичного потенціалу. — «Доп. АН УРСР», 1961, т. 6, с. 763—765.
8. Овчаренко Ф. Д., Алексеев О. Л. Определение истинного электроосмотического переноса. — «Укр. хим. журн.», 1963, т. 27, № 4, с. 372—376.
9. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., «Химия», 1974. 350 с.
10. Телетов С. Г. Схема адсорбционного равновесия для электролита-стабилизатора в коллоидной системе. — В кн.: Вопросы методологии и методики преподавания в высшей школе. Харьков, 1970, с. 109—115.
11. Azzam A. M. A new theory for the Calculation of ionic solvation. — «Z. Electrochemie», 1954, vol. 58, № 10, p. 889—899.
12. Azzam A. M. Teoretikal studies of solvation. — «Z. Phys. Chem», 1962, № 33, p. 309—314.
13. Bier M., Cooper F. C. — Proc. Rudolfs. Res. Conf., 4. Rutgers, State Univ, 1965, p. 340—348.

УДК 541.13.541.8

А. М. ЖОЛНОВАЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ — МЕЗИТИЛЕН *

В ряде работ [1—3] показано, что свойства растворов электролитов в смешанных растворителях определяются изменениями структуры смешанного растворителя с изменением его состава. Нами были измерены диэлек-

* Работа выполнена под руководством канд. хим. наук И. Н. Вьюнника.

трические проницаемости и плотности 19 смесей ацетонитрила с мезитилом при 5, 15, 25, 35, 45, 55°C в широком интервале соотношения компонентов (табл. 1, 2). Компоненты системы отличаются полярностью и химическими свойствами. Мезитилен — неполярный растворитель, ацетонитрил — дипольный апротонный растворитель, обладающий малой склонностью к самоассоциации, и высокой диэлектрической проницаемостью и большим дипольным моментом.

Таблица 1
Плотность системы ацетонитрил—мезитилен при 5, 15, 25, 35, 45, 55°C

Мол. % C ₉ H ₁₂	Плотность, г/см ³					
	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0	0,7978	0,7870	0,7767	0,7657	0,7547	0,7445
2	0,8013	0,7905	0,7801	0,7694	0,7587	0,7482
4	0,8054	0,7946	0,7842	0,7736	0,7628	0,7524
6	0,8092	0,7983	0,7877	0,7772	0,7665	0,7562
8	0,8128	0,8018	0,7920	0,7814	0,7708	0,7605
10	0,8160	0,8055	0,7955	0,7852	0,7747	0,7644
13	0,8207	0,8103	0,8002	0,7899	0,7794	0,7693
16	0,8240	0,8138	0,8038	0,7935	0,7836	0,7733
19	0,8280	0,8180	0,8083	0,7984	0,7882	0,7782
22	0,8320	0,8223	0,8127	0,8026	0,7923	0,7826
26	0,8365	0,8264	0,8166	0,8066	0,7967	0,7867
29	0,8396	0,8299	0,8203	0,8106	0,8008	0,7911
34	0,8445	0,8341	0,8248	0,8151	0,8054	0,7959
39	0,8486	0,8387	0,8295	0,8194	0,8097	0,8003
44	0,8528	0,8435	0,8340	0,8245	0,8150	0,8057
51	0,8575	0,8481	0,8392	0,8295	0,8201	0,8111
58	0,8624	0,8517	0,8432	0,8335	0,8240	0,8152
66	0,8660	0,8566	0,8479	0,8387	0,8295	0,8205
75	0,8704	0,8608	0,8520	0,8428	0,8342	0,8251
87	0,8740	0,8654	0,8567	0,8479	0,8388	0,8301
100	0,8783	0,8695	0,8611	0,8523	0,8437	0,8352

Ацетонитрил очищали по методике [4], мезитилен брали марки х. ч. Чистоту контролировали по плотности и электропроводности. Плотность рас-

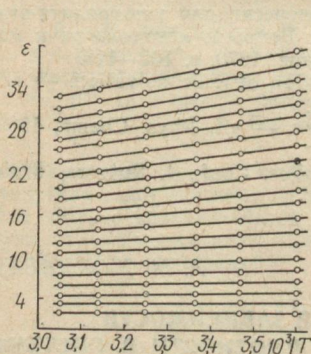


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости смесей ацетонитрила и мезитилена от $1/T$.

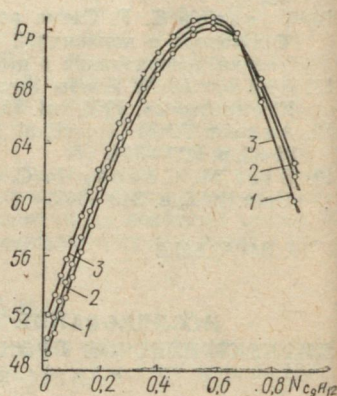


Рис. 2. Зависимость поляризации по Дебаю от состава смешанного растворителя (1 — при 5°C, 2 — при 25°C, 3 — при 55°C).

творителей определяли пиктометрическим методом, диэлектрическую проницаемость измеряли на мостовой установке [5] при частоте 1 Мгц. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$ в специально сконструированных термостатах (температура ниже комнатной достигалась с помощью фреонового агрегата). Результаты измерений приведены в табл. 1, 2. На основании экспериментальных данных рассчитаны поляризации по Дебаю [6] и по Кирквуду [7] (табл. 3). Зависимости плотности от температуры и диэлектрической проницаемости от $1/T$ линейны (рис. 1).

Таблица 2

Диэлектрические
проницаемости системы
ацетонитрил — мезитилен
при 5, 15, 25, 35, 45, 55°C

Вес % C ₉ H ₁₂	ε					
	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0	39,7	38,1	36,7	35,2	33,9	32,7
5	37,5	36,1	35,0	33,6	32,1	31,0
10	35,6	34,2	32,9	31,8	30,6	29,5
15	33,8	32,5	31,2	30,1	29,0	28,0
20	32,2	30,9	29,8	28,7	27,6	26,3
25	30,6	29,4	28,2	27,3	26,2	25,3
30	28,2	27,2	26,1	25,3	24,1	23,4
35	26,2	25,1	24,1	23,2	22,3	21,4
40	24,2	23,1	22,3	21,5	20,5	19,7
45	22,4	21,4	20,6	19,9	18,9	18,2
50	20,0	19,2	18,4	17,9	17,0	16,4
55	18,3	17,7	17,0	16,5	15,7	15,1
60	16,1	15,5	15,0	14,5	14,0	13,6
65	14,1	13,6	13,2	12,7	12,4	12,0
70	12,4	12,1	11,6	11,3	11,0	10,5
75	10,3	9,9	9,7	9,4	9,2	8,9
80	8,6	8,4	8,2	7,9	7,7	7,5
85	7,0	6,8	6,6	6,5	6,3	6,1
90	5,4	5,3	5,2	5,0	4,9	4,7
95	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5
100	2,4	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2

Таблица 3

Поляризация по Кирквуду в системе
ацетонитрил — мезитилен при 5, 15,
25, 35, 45, 55°C

Вес % C ₉ H ₁₂	P _M					
	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0	445,4	433,7	425,4	413,2	403,0	394,4
5	437,3	426,5	418,5	407,4	394,4	386,0
10	428,0	416,5	405,8	397,4	387,5	378,5
15	418,7	407,8	396,4	387,4	378,2	369,9
20	410,4	399,0	389,3	379,8	369,9	356,9
25	401,1	389,8	378,6	371,1	365,0	352,7
30	384,8	375,7	364,7	357,9	345,1	339,3
35	369,2	360,5	350,1	345,4	331,7	322,2
40	356,4	344,0	335,8	327,5	315,9	307,1
45	341,6	329,8	320,9	313,6	301,3	293,4
50	318,8	309,5	299,7	294,9	283,1	276,3
55	301,0	294,3	285,6	280,2	269,4	261,9
60	278,4	270,2	264,9	258,7	252,5	247,9
65	255,5	248,9	243,9	237,2	234,0	228,8
70	234,5	231,0	223,5	219,9	216,3	208,3
75	205,7	199,4	197,2	194,0	190,7	186,1
80	180,2	177,9	173,0	170,1	167,3	164,3
85	154,1	150,7	147,3	146,4	142,9	139,4
90	123,2	122,0	120,6	117,7	114,3	110,7
95	94,3	92,3	90,3	88,3	86,2	84,0
100	51,4	49,9	48,4	47,9	47,2	47,1

Изотермы диэлектрической проницаемости при всех температурах вогнуты к оси состава и имеют вид, характерный для систем без взаимодействия. Вычисленные значения отклонения псевдомольного объема от аддитивности указывают на незначительное расширение в системе, по-видимому, связанное с разрушением ассоциатов ацетонитрила с изменением состава.

Несмотря на некоторую некорректность уравнения Дебая, зависимость молярной поляризации по Дебаю от состава оказалась интересной. Здесь для всех температур имеется максимум при соотношении компонентов $\approx 1:1$. Как видно из рис. 2, эти зависимости поляризации по Дебаю связаны, по-видимому, с изменением ассоциации ацетонитрила. На зависимостях поляризации по Кирквуду от состава наблюдается незначительное отклонение от линейности. Изменения поляризации по Дебаю и по Кирквуду от состава наблюдается незначительное отклонение от линейности. Изменения поляризации по Дебаю и по Кирквуду от обратной величины абсолютной температуры носят линейный характер.

Анализ изотерм плотности и диэлектрической проницаемости смесей ацетонитрила с мезитиленом при температурах 5, 15, 25, 35, 45, 55°C не обнаружил заметного межмолекулярного взаимодействия между компонентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н., Подолянко В. А., Шаповалов Л. Я. Исследование термодинамических свойств растворов солей в неводных растворителях. — В кн.: Теория растворов. Алма-Ата, 1971, с. 159—162.
2. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н. Термодинамические характеристики сольватации иодистого натрия в смесях этилового спирта и гексана. — Вестн. Харьк. ун-та, 1970, № 46, Сер. «Химия», вып. 1, с. 35—38.
3. Подолянко В. А., Михайлова Е. Н., Шкодин А. М. Исследование электропроводности растворов иодистого тетрабутил-аммония в изодизлектрических и изомольных смесях на основе нитрометана. — Вестн. Харьк. ун-та, 1974, № 115, Сер. «Химия», вып. 5, с. 35—38.
4. Органические растворители. М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 419—421. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.
5. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлектрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах. — «Приборы и техника эксперимента», 1961, № 4, с. 92—95.
6. Осипов О. А., Минкин В. И. — Справочник по дипольным моментам. М., «Высшая школа», 1965. 263 с.
7. Подолянко В. А., Михайлов Е. Н. Фізико-хімічні властивості системи нітрометан—діоксан. — «Вісн. Харк. ун-ту», 1973. № 97, Сер. «Хімія», вип. 4, с. 25—27.

УДК 541.13

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук.

В. В. ДЖЕЛАЛИ,

Г. Л. ШАТРОВСКИЙ, канд. хим. наук.

ИМПЕДАНСМЕТРИЯ РЕДОКССИСТЕМ. I

Изучению процессов, протекающих на поляризованных окислительно-восстановительных электродах классических редокссистем, посвящено большое количество работ, выполненных с помощью различных методов исследования, в том числе и импедансметрии. Но если по результатам импедансных измерений в других электрохимических системах, например, в случае электроосаждения металлов, могли быть получены важные данные, касающиеся процесса переноса заряда, диффузии, то отсутствие заметного прогресса в подобных исследованиях редокссистем объясняется главным образом сложностью подбора и расчета эквивалентных схем замещения, учитывающих адсорбционные явления. Наряду с адсорбцией, вклад от которой может стать ничтожно малым при измерениях на высоких частотах, заметно влияют на импеданс могут и другие трудно учитываемые факторы, такие как, поверхностная диффузия, активность и неоднородность поверхности электрода, гомогенность или гетерогенность электрохимической реакции.

Имеющиеся в литературе данные по изучению кинетики адсорбции получены в основном на жидком ртутном электроде и касаются замедленной предшествующей или последующей стадии диффузии и переноса заряда. В то же время до сих пор отсутствуют экспериментальные результаты не только на других металлах, а и на Hg-электроде, которые однозначно указывали бы на наличие замедленной стадии адсорбции и позволили бы судить о правомерности выводов, сделанных в ряде теоретических работ по поводу адсорбционного импеданса.

Так, в работах Фрумкина и Мелик-Гайказяна [1, 2] развита теория адсорбционного процесса, из которой следует, что в случае лимитирующей адсорбционной стадии составляющие адмиттанса в параллельной схеме замещения могут быть представлены в виде

$$C_i = C_{i(\omega \rightarrow 0)} \frac{A^2}{\omega^2 + A^2}; \quad (1)$$

$$\frac{1}{R_i} = -C_{i(\omega=0)} \frac{\omega^2 A}{\omega^2 + A^2}; \quad (2)$$

$$\operatorname{ctg} \delta^* = -\frac{A}{\omega}, \quad (3)$$

где C_i — емкость адсорбции при заданной частоте ω ; $1/R_i$ — проводимость; $A = -(\partial v / \partial \Gamma)_{\varphi, C}$; V — скорость адсорбционной стадии; Γ — поверхностная адсорбция; φ — потенциал; C — концентрация вещества.

Для двух лимитирующих стадий (диффузии и адсорбции) при условии, что C_i , R_i соединены в эквивалентной цепи параллельно, выражения для составляющих адмиттанса, согласно Лоренцу [3], имеют вид

$$C_i = C_{i(\omega=0)} \frac{K + 1}{(K + N\omega)^2 + (K + 1)^2}; \quad (4)$$

$$\frac{1}{R_i} = C_{i(\omega=0)} \frac{\omega (K + N\omega)}{(K + N\omega)^2 + (K + 1)^2}; \quad (5)$$

$$\operatorname{ctg} \delta^* = \frac{1 + K^{-1}}{1 + MN\sqrt{\omega}}, \quad (6)$$

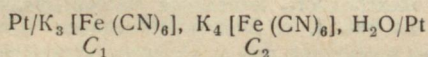
где $K = \sqrt{\omega}/M$; $M = \sqrt{2D}/(\partial \Gamma / \partial C)_{\varphi}$; $N = 1/A$;

D — коэффициент диффузии.

Критерием замедленности адсорбционной стадии в теории Фрумкина — Мелик-Гайказяна является независимость A от частоты; у Лоренца — равенство нулю $\operatorname{ctg} \delta^*$ при $\omega \rightarrow \infty$, в методе, предложенном Коул — Коул [4], — равенство нулю угла α .

Исходя из изложенного, представляли значительный интерес подбор такой электрохимической системы, в которой лимитирующей стадией электродного процесса была бы адсорбция, и изучение поведения адсорбционного импеданса в зависимости от различных факторов (концентрации раствора, потенциала, температуры и др.).

В качестве объекта исследования была выбрана система



с эквимоллярными концентрациями $C_1 = C_2 = 0,001$; $0,01$ и $0,1$ моль/л. Реактивы брали квалификации х. ч., проводили их тройную перекристаллизацию. Растворы готовили на бидисциплите. Перед опытом растворы и электроды подвергали предварительной обработке: растворы — предэлектролізу с наложением прямоугольных импульсов амплитудой 50 мВ и частотой 10 Гц; электроды — кипячению в 10 н. HNO_3 в течение 10 мин, катодной поляризации в растворе азотной кислоты той же концентрации при комнатной температуре, промывке бидисциплитом и исследуемым раствором.

Электролизером служила ячейка типа ЯСЭ-2 с четырьмя электродами: рабочим — игольчатым платиновым с поверхностью $0,31$ см²; основным вспомогательным — цилиндрическим, расположенным коаксиально по отношению к рабочему, с площадью поверхности $15,9$ см²; вторым вспомогательным, служащим для поляризации рабочего электрода, и каломельным электродом сравнения. Импедансный спектр измеряли в диапазоне частот от 220 Гц до 22 кГц на переменноточном мосте Р-568, в котором для увеличения чувствительности в качестве нуль-индикатора применялся электронный осциллограф С1-196. Источником постоянного поляризующего тока служил аккумулятор. Цепи постоянного и переменного тока разделялись дросселем. Опыты проводили в атмосфере очищенного гелия.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, построенные в координатах $1/\omega C$ от R , где C, R — соответственно величина емкости и сопротивления в последовательной схеме замещения. Как видно из рисунка, характер изменения импедансного спектра в области низких частот отличается от обычно наблюдаемого на границе металл — электролит в водных растворах.

Если проэкстраполировать годограф импеданса анодного процесса при низких частотах до пересечения с осью абсцисс, то на оси R получим отрезок

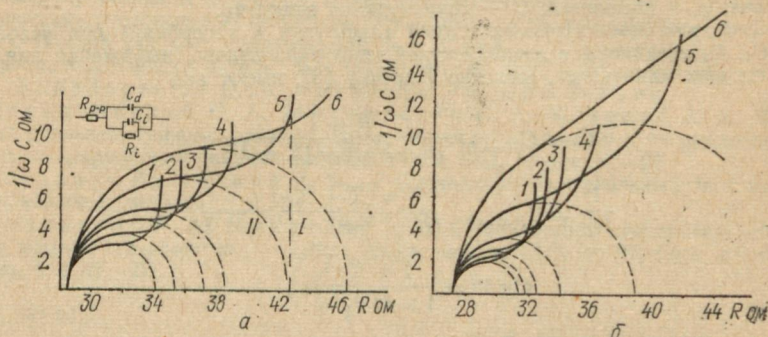


Рис. 1. Зависимость $1/\omega C$ от R при анодной (а) и катодной (б) поляризации:
 η_a — 1 — 25; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 55; 5 — 65; 6 — 75 мв; η_k — 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 60 мв.

зок прямой, равный по величине отрезку, отсекаемому дугой окружности (рис. 1, а). Это указывает на то, что вклад в анодный импеданс от диффузионной стадии мал. Для катодного процесса (рис. 1, б) в области средних частот при достаточно больших отклонениях от равновесного потенциала появляется линейный участок с углом наклона 45° , указывающий на наличие замедленной стадии диффузии.

Составляющие электродного импеданса рассчитывали по эквивалентной схеме, приведенной на рис. 1, а. Спектр импеданса анализировали тремя способами.

В соответствии с [5, 6], экстраполируя годограф импеданса в координатах $1/\omega C$ от R на $\omega \rightarrow \infty$, получаем на оси абсцисс отрезок, численно равный сопротивлению раствора R_p , и вычитаем величину R_p из действительной составляющей импеданса. Полученный новый импеданс пересчитываем на параллельную схему замещения. Значения C'_i и $1/R_i$ являются составляющими адмиттанса G . Согласно Эршлеру [7] и Теодорадзе [8]

$$C'_i = C_i + C_d, \quad (7)$$

поэтому с учетом (7) уравнение (1) можно переписать в виде

$$C'_i = C_{i(\omega=0)} \frac{A^2}{\omega^2 + A^2} + C_d, \quad (8)$$

откуда следует, что при $\omega \rightarrow \infty$ $C'_i \rightarrow C_d$.

Строя график зависимости C'_i от $1/\omega^2$ и экстраполируя C'_i на $1/\omega^2 \rightarrow 0$, находим на оси ординат значение емкости двойного слоя C_d (рис. 2, а). В случае $\omega \rightarrow 0$ $1/C'_i \rightarrow 1/(C_{i(\omega=0)} + C_d)$. Тогда из графика $1/C'_i - \omega^2$ при $\omega \rightarrow 0$ получаем на оси $1/C'_i$ отрезок, численно равный $1/(C_{i(\omega=0)} + C_d)$ (рис. 2, б).

Используя эти данные, рассчитываем значения $Ci(\omega=0)$ и по уравнению (8) — величины A . Из приведенных в табл. 1 значений A видно, что при изменении частоты почти на порядок величина A меняется не более, чем в два раза. Такое поведение A указывает на замедленность адсорбционной стадии.

Расчет, аналогичный приведенному, можно выполнить также, воспользовавшись уравнением (2). Если $\omega \rightarrow \infty$, то $1/R_i \rightarrow -Ci(\omega=0) A$ (рис. 2, в), а при $\omega \rightarrow 0$ $1/R_i \rightarrow 0$ (рис. 2, г). Зная $Ci(\omega=0)$, можно рассчитать A по (2).

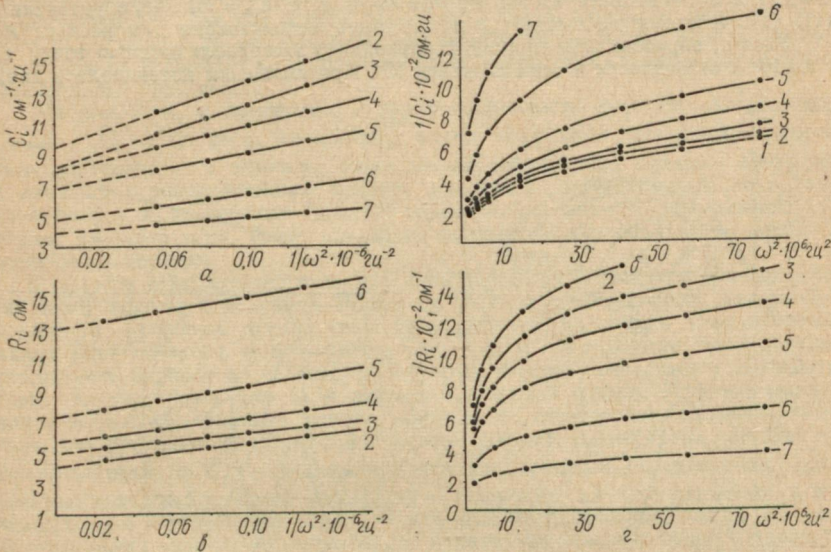


Рис. 2. Зависимость C_i, R_i от $1/\omega^2$ (а, в) и $1/C_i, 1/R_i$ от ω^2 (б, г) для различных η_k :
 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 60; 7 — 85 мв.

В табл. 2 приводятся значения A при различных отклонениях потенциала рабочего электрода в катодную область. Их малое изменение указывает на слабую зависимость A от φ .

Таблица 1

$C_1=C_2=10^{-2}$ моль/л; $\varphi=0,1956$ в (н. к. э.)

$f_{гц}$	220	320	420	620	820	1020	1200	1400
$ A $	1609	1732	1902	2265	2631	2811	3180	3358
$ A^* $	1095	1130	1118	1098	1087	890	940	721

Таблица 2

$C_1=C_2=10^{-3}$ моль/л

η_k мВ	0	10	20	30	60
$ A $	1424	1243	1051	1020	870

Иной подход в определении составляющих импеданса основан на построении диаграммы Коул—Коул и нахождении угла α , величина которого изменяется в зависимости от механизма лимитирующей стадии.

Воспользовавшись данными адмиттанса, приведенными выше, строим диаграмму Коул—Коул (рис. 3, а). Экстраполируя сегмент окружности на $\omega \rightarrow \infty$, получаем на оси C отрезок, численно равный емкости двойного слоя C_d , а при экстраполяции этого же сегмента на $\omega \rightarrow 0$ — равный сумме $C_d + C_A$, где C_A — емкость адсорбции при $\omega=0$, т. е. $C_A = C_{i(\omega=0)}$ в уравнениях (1), (2). Поэтому величина C_A может быть использована для расчета A .

Угол α , образованный прямой, соединяющей экстраполяционную точку C_d с центром окружности и осью C , равен 15° . При смещении потенциала в анод-

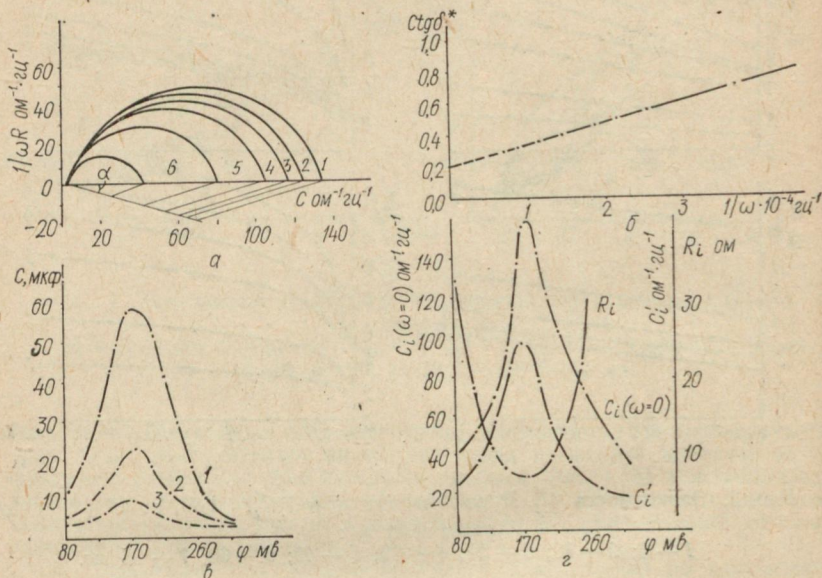


Рис. 3. Зависимости: а — Коул—Коул для различных η_a : 1 — 25; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 55; 5 — 85; 6 — 130 мв; б — $\text{ctg} \delta^*$ от $1/\omega$ при $\eta_a = 25$ мв; в — измеренной C от ϕ при различных частотах f 1 — 820; 2 — 2200; 3 — 3200 Гц; г — рассчитанных $C_{i(\varphi=0)}$, C_i и R_i от ϕ ($f = 820$ Гц).

ную область угол α остается постоянным, а емкость адсорбции падает. В этом случае в системе осуществляется смешанная кинетика с преобладающим контролем по адсорбционной стадии. При незначительном отклонении потенциала в катодном направлении наблюдается аналогичная зависимость, при больших же смещениях от равновесного потенциала увеличивается угол α , что указывает на переход от контроля по адсорбционной стадии к диффузионной.

Наконец, A можно рассчитать также, исходя из уравнений (3), (6). В этом случае в выражение для C_i вводится поправка на C_d в соответствии с (8), по найденным C_i , $1/R_i$ рассчитывается $\text{ctg} \delta^*$ и при условии лимитирующей адсорбционной стадии строится график зависимости $\text{ctg} \delta^*$ от $1/\omega$. Тогда экстраполяция $\text{ctg} \delta^*$ на $1/\omega \rightarrow 0$ должна приводить к значению $\text{ctg} \delta^*$, равному нулю. Если же замедленной является стадия диффузии, то график $\text{ctg} \delta^*$ строится в зависимости от $1/\sqrt{\omega}$ и экстраполяция на $1/\sqrt{\omega} \rightarrow 0$ приводит к $\text{ctg} \delta^* = 1$. В нашем случае $\text{ctg} \delta^* = 0,2$ при $1/\omega = 0$ (рис. 3, б). Поэтому в выражение для

$\text{ctg} \delta^*$ вводится поправка, с учетом которой уравнение (3) переписывается как

$$\text{ctg} \delta^* = -\frac{A^*}{\omega} + \text{ctg} \delta_{(\omega=\infty)}^* \quad (9)$$

Рассчитанные по (9) значения A^* представлены в табл. 1. Исходя из того, что значения A^* в широкой области частот остаются практически без изменения, можно, по-видимому, предположить, что в эквивалентной схеме не учтен элемент, вызывающий поправку в $\text{ctg} \delta^*$, и таким элементом может быть импеданс Варбурга. Так как в этом случае $\omega R_w C_w = 1$, импеданс Варбурга входит в $\text{ctg} \delta^*$ одно и то же изменение при различных частотах; само же значение поправки указывает на долю участия диффузионной стадии в торможении электродного процесса.

На рис. 3, в, г, приведены графики зависимости рассчитанных величин $C_i(\omega=0)$, C'_i и R_i от ϕ , из которых видно, что емкость частотно-зависимого пика определяется в основном емкостью адсорбции. При больших катодных и анодных перенапряжениях влияние емкостной составляющей адсорбции уменьшается и измеренная емкость определяется частотно-независимой емкостью двойного слоя. Такое поведение системы можно объяснить, вероятно, следующим образом.

В области отрицательного заряда поверхности на Pt-электроде специфически адсорбируется в основном только окисленная форма аниона, для восстановленной же формы аниона силы специфической адсорбции в этом случае малы. При переходе к положительному заряду поверхности конкурентная способность анионов восстановленной формы быстро возрастает и они вытесняют из адсорбционного слоя анионы окисленной формы. Процесс адсорбции — десорбции приводит, таким образом, к перестройке адсорбционного слоя, что проявляется в появлении в этой области потенциалов частотно-зависимого пика на C'_i — ϕ -кривой. Кинетика процесса определяется здесь электрохимической стадией адсорбции — десорбции, на что указывает в соответствии с [9] величина $R_i \rightarrow \infty$ как при отрицательных, так и при положительных отклонениях потенциала. В катодной области емкость двойного электрического слоя определяется $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -ионами, а в анодной — ионами $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; при этом C_d катодной области меньше C_d анодной области, что согласуется с выводами, сделанными в теоретических работах [10, 11].

Таким образом, составляющие адмиттанса границы раздела Pt/K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆], H₂O подчиняются теории Фрумкина, Мелик-Гайказяна для замедленной адсорбционно-десорбционной стадии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А. Н., Мелик-Гайказян В. И. Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод—раствор переменным током. — Докл. АН СССР, 1951, т. 77, № 5, с. 855—858.
2. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М., «Наука», 1973. 128 с.
3. Cole K. S., Cole R. S. Dispersion and Adsorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristics. — «J. Chem. Phys.», 1941, vol. 9, № 4, p. 341—351.
4. Lorenz W. Über die Geschwindigkeit der Adsorption höherer Fettsäuren an der Grenzfläche Queensilber — Elektrolyt. Lösung. — «Z. Elektrochem.», 1958, Bd. 62, S. 192—204.
5. Эршлер Б. В. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. — «Журн. физ. хим.». 1948, т. 22, вып. 6, с. 683—695.
6. Теодорадзе Г. А., Юзбеков Ю. А. Об использовании импедансных измерений для расчета адсорбционных параметров органических веществ. — «Электрохимия», 1974, т. 10, вып. 5, с. 744—750.

7. Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд-во Моск. ун-та, 1965. 104 с.
8. Sluyters I. H. On the impedance of galvanic cells. 1. Theory. — «Rec. trav. chim.», 1960, vol. 79, № 9/10, p. 1092—1100.
9. Батраков В. В., Иофа З. А. Измерение импеданса железного электрода с помощью переменного тока. — «Электрохимия», 1965, т. 1, вып. 2, с. 123—129.
10. Кинетика электродных процессов. Изд-во Моск. ун-та, 1952. 320 с. Авт.: А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, В. Н. Кабанов.
11. Ворсина М., Фрумкин А. Емкость ртутного электрода в присутствии поливалентных катионов. — «Журн. физ. хим.», 1943, т. 17, вып. 5—6, с. 295—309.

УДК 541.13

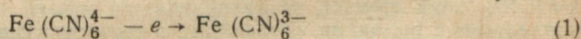
Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук,
Г. Л. ШАТРОВСКИЙ, канд. хим. наук,
Л. С. ЛАРИНА, Э. М. ЗЛАТОПОЛЬСКАЯ

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ. XIII

Приводятся результаты измерений локальных температурных эффектов на окислительно-восстановительном $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ электроде в зависимости от условий электролиза. Методика измерения ΔT такая же, как в [1].

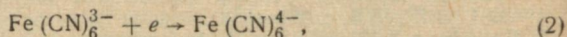
Из рис. 1 видно, что при обратимом протекании электродных реакций (малые $\Delta\phi$) зависимость ΔT и $\Delta\phi$ от плотности тока линейная. Предельный ток, отвечающий восстановлению $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -ионов, выше, чем $i_{\text{пред}}$ окисления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Объяснить это можно, по-видимому, не только тем, что активность ионов окисленной формы намного выше восстановленной, а тем, что в прикатодной зоне происходит выделение тепла ($\Delta T_k > 0$), что способствует ускорению электрохимически активных частиц к электроду.

В то же время у поверхности анода при обратимом протекании реакции



температурный эффект ΔT_a — отрицательный [2]; причем по абсолютной величине он примерно равен температурному эффекту на катоде, т. е. $|\Delta T_a| \approx \Delta T_k$. Это равенство сохраняется до тех пор, пока на обоих электродах процесс идет обратимо. Нарушение обратимого протекания реакций на одном из электродов (достижение $i_{\text{пред}}$) приводит к резкому изменению ΔT [3], отчетливо наблюдаемому на электротермограмме: при этом $|\Delta T_a| \neq \Delta T_k$.

С повышением температуры раствора от 20 до 70°C расширяется граница обратимого протекания электродных реакций (1) и



что особенно отчетливо наблюдается на анодных $\Delta T-i$ -кривых (кривые 1, 2 на рис. 2) и подтверждается данными поляризационных измерений. Такой характер изменения $\Delta T-i$ -кривых в зависимости от температуры снижает диффузионные ограничения, связанные с доставкой электроактивных частиц в приэлектродную зону и отводом из нее продуктов реакции.

Подтверждениями правильности объяснения влияния температуры на ΔT могут служить измерения температурных эффектов на вращающемся дисковом электроде или с перемешиванием раствора. Опыты с перемешиванием проводили в ячейке специально разработанной конструкции, позволявшей вести как раздельные, так и одновременное перемешивание католита и анолита с помощью пропускаемого через раствор инертного газа — аргона. До поступ-

дения в ячейку аргон предварительно очищали. Особое внимание уделялось очистке от кислорода.

Измерение температурных эффектов с предварительным пропуском аргона до начала электролиза показало, что кривые $\Delta T-i$ в этом случае практически не отличаются от кривых 1, 1', приведенных на рис. 2. Для сравнения здесь же даны гальванодинамические $\Delta T-i$ кривые (4, 4'), измеренные в растворах, насыщенных предварительно кислородом. Из сопоставления кривых 1, 1' и 4, 4' видно, что последние проходят выше, т. е. значения ΔT_k ,

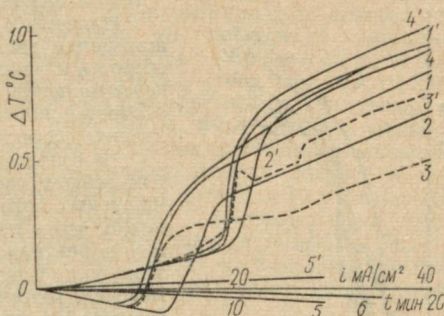
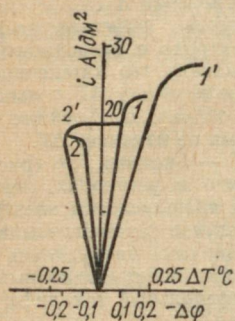


Рис. 1. Гальванодинамические кривые $\Delta\phi-i$ (1, 2), $\Delta T-i$ (1', 2') катодного (1, 1') и анодного (2, 2') процессов при электролизе растворов 0,5 M $K_3[Fe(CN)_6]$ (1, 1') и 0,5 M $K_4[Fe(CN)_6]$ (2, 2').

Рис. 2. Электротермограммы анодного (1—5) и катодного (1'—5') процесса при электролизе 0,5 M $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,5 M $K_4[Fe(CN)_6]$ в гальванодинамическом режиме: 3, 3' — с введением 0,08 N $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$; 4, 4' — с предварительным пропуском кислорода; 5, 5' — с пропуском аргона; 6 — на вращающемся электроде ($W=1200$ об/мин). Кривые 1, 1', 3—5, 3'—5' сняты при 20°C; 2, 2' — при 45°C.

ΔT_a в растворах, насыщенных кислородом, увеличиваются. Объясняется это тем, что кислород, хорошо адсорбируясь на поверхности Pt-электродов, замедляет обратимый окислительно-восстановительный процесс [4]. Адсорбированный кислород может принимать участие в электродных реакциях с образованием перекиси водорода или молекул воды при катодном восстановлении [5] и образовывать высшие окисные соединения платины на аноде [6].

При пропуске Ar в процессе электролиза обратимые реакции на электродах идут без особых диффузионных затруднений, о чем свидетельствуют i — ϕ кривые и линейная зависимость ΔT от i (рис. 2, кривые 5, 5'). Отрицательный температурный эффект ΔT_a наблюдается в широком интервале плотностей поляризующего тока. Однако абсолютная величина ΔT_a , как и ΔT_k , значительно меньше, чем в растворах без перемешивания. Объясняется это не уменьшением теплового эффекта, обусловленного протеканием обратимых окислительно-восстановительных реакций, а улучшением теплообмена между приэлектродным слоем и объемом электролита, что и приводит к кажущемуся уменьшению Q .

Примененный способ перемешивания, как видно из рис. 2, снижая диффузионные ограничения, намного расширяет область обратимого электродного процесса. Несмотря на это, барботажем не может быть достигнуто равномерное перемешивание раствора. Кроме того, пузырьки газа могут частично экранировать электрод, уменьшая его рабочую поверхность. Наиболее эффективное перемешивание, снижающее как диффузионные ограничения, так и естествен-

ную конвекцию, можно получить, как показано в [7], с помощью вращающегося дискового электрода.

Для проведения электротермографических исследований одновременно с регистрацией поляризационных кривых была разработана специальная конструкция электрода, отличающаяся от описанных [8]. Принципиальное отличие заключалось в комплектовании самого электрода датчиками и своеобразной конструкцией токосъемного устройства, позволяющего подводить к электроду поляризующий ток и снимать электрический сигнал с датчиков для автоматической записи изменений ΔT .

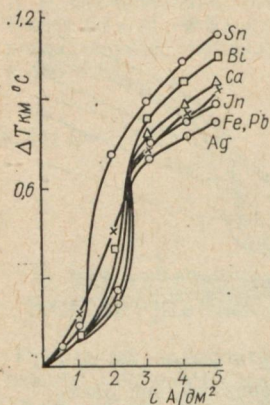


Рис. 3. Зависимость $\Delta T_{км}$ — i , полученная в 0,5 М $K_3[Fe(CN)_6]$ на катодах из Ag, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Fe.

другие процессы [2, 3] с выделением газообразных продуктов в присутствии ПАВ в растворе. При этом наблюдается снижение ΔT на обоих электродах. Снижение объясняется тем, что $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$, адсорбируясь на границе раздела фаз, гидрофилизует поверхность металла, в результате чего ускоряется удаление пузырьков газообразных продуктов и улучшается доставка реагентов в зону электродной реакции.

Для выяснения влияния природы металла на кинетику катодных процессов были измерены температурные эффекты на катодах из Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Ta, Pb, Bi. Поскольку на катоде идет восстановление ионов и в растворах смесей гексацианоферратов ион $Fe(CN)_6^{4-}$ служит как бы своеобразной добавкой или фоном к электроактивным ионам, исследования проводили в растворах гексацианоферрата калия. Концентрации их варьировали от 0,01 до 0,5 моль/л. Вспомогательным электродом служил Pt-анод.

Из рис. 3, 4, где приведены результаты электротермографического исследования в 0,5 М $K_3[Fe(CN)_6]$ видно, что природа материала катода влияет не только на величину, но и на характер зависимости $\Delta T_{км}$ от i . По характеру изменения $\Delta T_{км}$ — i -кривых можно условно разбить их на две группы и к одной из них отнести кривые, полученные на Sn, Bi, Ga, In, Fe, Pb, Ag (рис. 3), ко второй — на остальных металлах (рис. 4). Ход кривых первой группы подобен изменению $\Delta T_{км}$ от i на Pt-, Au- и Pd-катодах. При малых значениях i наблюдается линейная зависимость величины температурного эффекта от плотности тока, с ростом i линейность зависимости $\Delta T_{км}$ — i нарушается и, наконец, дальнейшее увеличение i приводит опять к линейному изменению $\Delta T_{км}$, но уже осложненному протеканием других электродных реакций. Во второй группе $\Delta T_{км}$ меняется в зависимости от i по сложному, чаще

Измерения температурных эффектов на вращающемся дисковом электроде в зависимости от скорости его вращения показали, что интенсивность перемешивания влияет на величину ΔT только до скоростей порядка 1200 об/мин. Дальнейшее увеличение скорости вращения не изменяет ΔT .

Из сопоставления ΔT — i -кривых 5, 6 (рис. 2), измеренных соответственно в растворах, перемешиваемых аргоном, и на вращающемся электроде видно, что в последнем случае перемешивание более эффективно. Диффузионные затруднения при этом, как следует из данных поляризационных измерений, минимальные, предельный ток диффузии несколько выше.

Введение в раствор гексацианоферратов калия — дибутилнафталенисульфоната натрия $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$ — почти не влияет на величину ΔT (рис. 2), когда процесс протекает практически обратимо, т. е. на электродах идут реакции (1), (2). Незначительное повышение ΔT_k в случае протекания реакции (2) вызвано, вероятно, некоторым торможением акта передачи электрона из-за наличия адсорбционной пленки ПАВ на поверхности Pt-электрода. При смещении потенциала от равновесного значения кроме реакции (1), (2) идут

всего экспоненциальному, закону, что, вероятно, вызвано эллиминированием протекания реакции (2).

Сравнение $\Delta T_{\text{км}}$ — i -кривых с поляризационными измерениями для соответствующих металлов позволяет высказать предположение о том, что более быстрое, чем следовало ожидать по $\Delta\phi$ — i -кривым, нарушение обратимого процесса на катодах из металлов, отнесенных к первой группе, и характер $\Delta T_{\text{км}}$ — i -кривых второй группы связаны с химическим взаимодействием металлов с продуктами реакции. В результате этого на поверхности катода идет образование визуально наблюдаемых труднорастворимых солевых пленок ферроцианидов соответствующих металлов, что приводит в конечном счете к увеличению $\Delta T_{\text{км}}$. Во второй группе характер изменения $\Delta T_{\text{км}}$ от i может быть обусловлен, кроме того, восстановлением пассивных или окисных слоев и пленок.

Хотя выбор Pt в качестве анода вполне оправдан, так как это предотвращает попадание посторонних ионов в раствор и понижает возможность образования на поверхности электрода окисных и пассивирующих слоев, для проверки высказанного замечания были проведены измерения ΔT на катодах и анодах, изготовленных из одного и того же неиндифферентного металла.

На рис. 5 в качестве примера даны результаты измерения $\Delta T_{\text{км}}$, $\Delta T_{\text{ам}}$ на Zr-,

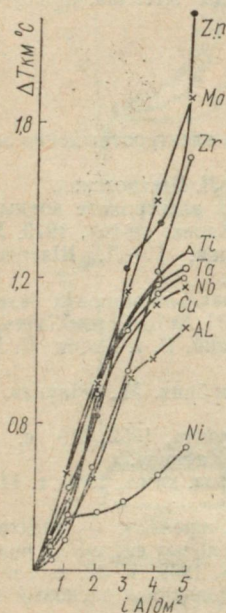


Рис. 4. Зависимость $\Delta T_{\text{км}}$ — i , полученная в 0,5 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на катодах из Cu, Zn, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, Ni.

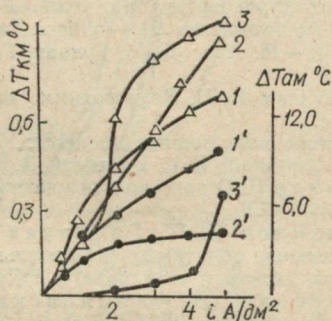


Рис. 5. Температурные эффекты $\Delta T_{\text{км}}$ (1—3) и $\Delta T_{\text{ам}}$ (1'—3') на Zr- (1, 1'), Ti- (2, 2') и Al-электродах (3, 3') при электролизе раствора 0,5 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Ti-, Al-электродах в растворах $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Как видно из рисунка, ни одна из кривых $\Delta T_{\text{км}}$ — i , приведенных здесь, не совпадает с соответствующей кривой, показанной на рис. 3 и 4, что подтверждает высказанное предположение о возможном влиянии природы металла анода на температурный эффект на катоде. Справедливость последнего подтверждается также измерением $\Delta T_{\text{км}}$ на этих же металлах, выполненном при электролизе ферроцианида калия и эквимоларных смесей гексацианоферратов.

Проведенное в связи с рассматриваемым вопросом измерение температурных эффектов на анодах, изготовленных из неиндифферентных металлов, особенно таких, как Zr, Ti, Al, которые быстро и легко переходят в пассивное состояние, представило, кроме того, самостоятельный интерес, поскольку полученная информация позволила выявить некоторые общие закономерности процесса ионизации и анодного окисления металлов [9].

Действительно, если сопоставить результаты измерения на Zr-, Ti- и Al-анодах с данными, полученными на аноде из Pt [1], то нельзя не обратить внимание на две характерные особенности в изменении $\Delta T_{ам}$, связанные с электрохимическим окислением металла. Во-первых, величина $\Delta T_{ам}$ на неиндифферентных анодах на порядок выше, чем на Pt, и может достигать в зависимости от состава раствора и условий электролиза 15—25°C. Во-вторых, в противоположность $\Delta T_{км}$ температурный эффект на аноде уменьшается с повышением концентрации раствора. Характер изменения $\Delta T_{ам}$ на неиндифферентных анодах в этом случае такой же, как на Pt в щелочных растворах гексацианоферратов [3].

Как видно из анализа приведенных данных, величина температурного эффекта, обусловленная протеканием электродных реакций в изученных системах, зависит от температуры раствора, природы металла, присутствия поверхностно-активного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий. Харьков, «Вища школа», 1974. 142 с. Авт.: Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Г. В. Пенцова, Г. Л. Шатровский.
2. Температурные эффекты на Pt-Au-электродах при электролизе водных растворов ферро-феррицианида калия. — «Вестн. Харьк. ун-та», 1970, № 46, Сер. «Химия», вып. 1, с. 51—54. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин, В. В. Джелали, Э. М. Златопольская.
3. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення II. — «Вісн. Харк. ун-ту», 1971, № 73, Сер. «Хімія», вип. 2, с. 41—46. Авт.: Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін, Л. Пройчова.
4. Кабанов В. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966. 222 с.
5. Кинетика электродных процессов. Изд-во Моск. ун-та, 1952. 319 с. Авт.: А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов.
6. Эршлер Б. О пассивности платины. — «Журн. физ. хим.», 1940, т. 14, вып. 3, с. 357—366.
7. Холпанов Л. П., Горбачев С. В. Электроокисление — электровосстановление обратимых окислительно-восстановительных систем на вращающемся дисковом электроде. — «Журн. физ. хим.», 1962, т. 32, с. 855—859.
8. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., «Наука», 1972. 275 с.
9. Исследование образования слоев на аноде методом электротермографии. — II Межвуз. конф. «Анодное окисление металлов». Рефераты докл. Казань, 1968, с. 309—311. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин, Э. М. Златопольская.

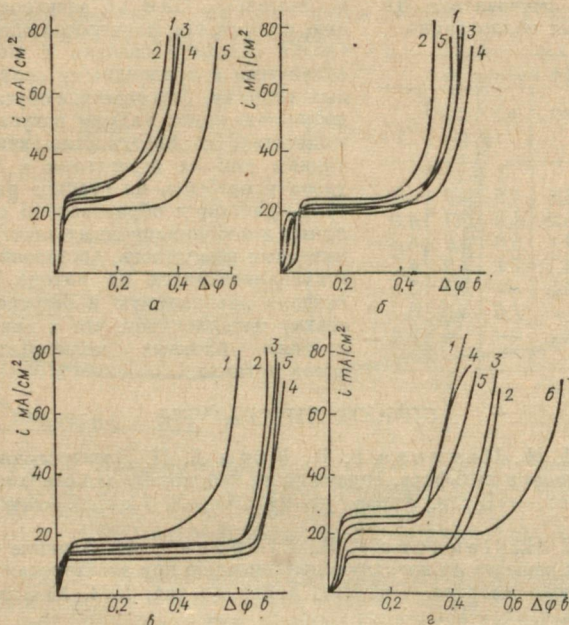
УДК 541.13

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

ВЛИЯНИЕ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНОВОГО ЭФИРА ДИТРЕТИЧНОГО БУТИЛФЕНОЛА (ДБ) НА КАТОДНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КАДМИЯ ИЗ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА

Было установлено [1], что в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ ДБ и ОС-20 при электроосаждении из растворов сульфата кадмий выделяется на катоде в виде компактного, плотного, блестящего мелкокристаллического осадка, прочно связанного с основой. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения катодной поляризации кадмия в этих растворах.

В качестве основного был использован метод быстрого снятия i — ϕ кривых с автоматической записью при помощи двухкоординатного самописца ПДС-021 в гальваностатическом режиме по методике, приведенной в работе [2]. Электроды — кадмиевые диски с рабочей поверхностью 1 см^2 . Электролит: $0,25 \text{ н. CdSO}_4 + 0,10 \text{ н. H}_2\text{SO}_4 + \text{ПАВ}$. Поверхностно-активные вещества: ДБ и ОС-20. Для сравнения даны анионоактивные вещества — НБ и диспергатор НФ, а также катионоактивное вещество — выравниватель А.



Зависимость потенциала катода от концентрации ПАВ:

а — 1 — 0,1%; 2 — 0,5%; 3 — 1%; 4 — 5%; 5 — 25% диспергатора НФ; б — 1 — 0,1 н., 2 — 0,025 н., 3 — 0,05 н., 4 — 0,075 н., 5 — 0,2 н. смачивателя НБ; в — 1 — 0,1%; 2 — 0,25%, 3 — 0,75%; 4 — 3%; 5 — 5% выравнивателя А; г — 1 — без добавки, 2 — 0,05%; 3 — 0,2%; 4 — 0,5%; 5 — 1%; 6 — 3% ДБ.

Из рисунка видно, что исследованные добавки повышают катодную поляризацию и снижают предельный ток. Величины потенциала катода и снижения предельного тока зависят от концентрации и природы ПАВ. По эффективности влияния на катодную поляризацию добавки располагаются в следующий ряд: выравниватель А > ДБ > ОС-20 > НБ > диспергатор НФ.

Подобные результаты получены и при использовании компенсационного метода. Однако последний дает менее надежные данные, так как на величине поляризации и истинной плотности тока сказывается увеличение поверхности катода в процессе измерения.

Для выяснения механизма улучшающего действия ДБ и определения природы поляризации температурно-кинетическим методом [3] рассчитывали величины эффективной энергии активации. Некоторые результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, величины эффективной энергии лежат в основном в пределах энергии активации вязкого потока и не зависят от концентрации добавки и потенциала. Эти факты говорят о концентрационной природе поляризации. Концентрационный характер ее в присутствии ДБ подтверждает также увеличение предельного тока и снижение величины поляризации при перемешивании электролита.

Зависимость величин эффективной энергии активации от концентрации смачивателя ДБ и потенциала поляризации

Δφ мВ	Аэфф ккал/моль				
	без добавки	0,1 %	0,2 %	0,5 %	1,0 %
50	4,0	6,5	4,5	4,7	4,7
100	4,7	5,2	4,9	5,1	4,0
200	4,0	4,4	5,6	4,7	4,5
300	4,0	4,1	7,1	7,2	4,5
400	—	6,5	—	5,7	3,5
500	—	—	7,6	4,6	6,7
600	—	—	—	—	6,4

Полученные результаты позволяют предположить, что модифицирующее действие неионогенных ПАВ на электрокристаллизацию кадмия при электроосаждении из растворов сульфата связано с поверхностно-активными и коллоидными свойствами данных веществ. Это действие обусловлено способностью ионов кадмия вступать во взаимодействие с поверхностно-активными частицами или их агрегатами в объеме раствора и особенно на границе раздела электрод—раствор с образованием ионно-коллоидных и координационных электрохимически активных комплексов, достаточно легко восстанавливающихся на катоде и обеспечивающих равномерную и бесперебойную доставку металлоионов, что и приводит к получению плотных мелкокристаллических слоев металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Керн А. П. Электроосаждение кадмия из растворов сульфата, содержащих неионогенные поверхностно-активные вещества. — «Вестн. Харьк. ун-та», 1971, № 73. Сер. «Химия», вып. 2, с. 101—103.
2. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Егорова С. И. Влияние поверхностно-активных веществ на катодную поляризацию при электроосаждении свинца из раствора нитрата. — «Вестн. Харьк. ун-та», 1974, № 115. Сер. «Химия», вып. 5, с. 117—121.
3. Горбачев С. В. Влияние температуры на скорость электролиза. — «Журн. физ. химии», 1950, т. 24, вып. 7, с. 888—896.

УДК 541.135

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук.
Р. Е. КАСАТОНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ИЗОАМИЛОВОГО СПИРТА В СВЯЗИ С ВЫЯСНЕНИЕМ ЕГО РОЛИ В ВОЗНИКНОВЕНИИ АВТОКОЛЕБАНИЙ ПОТЕНЦИАЛА КАДМИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Автоколебательные процессы, наблюдаемые при электроосаждении кадмия из растворов CdSO_4 с добавками изоамилового спирта (ИАС), изучали в ячейках с небольшими межэлектродными расстояниями (м. э. р. 1—3 см) без разделения электродных пространств. Время съемки поляризационных кривых 15—20 мин [1—3].

Для выяснения электрохимической устойчивости ИАС и предотвращения возможности попадания продуктов его окисления в катодное пространство электролитическую ячейку разделяли пористой стеклянной перегородкой, причем изоамиловый спирт вводили только в катодное пространство. Применяли растворимый кадмиевый анод, поверхность которого на два порядка превышала катодную, расстояние между электродами 15 см. В ячейке такой конструкции в гальваностатических условиях при $i_k > i_{\text{пред}}$ снимали кривые вклю-

чения перенапряжение — время ($\Delta\varphi_k - t$) при кратковременном электролизе (не более 40—80 сек). Результаты измерений приведены на рис. 1.

Обнаружение периодических явлений в растворах $\text{CdSO}_4 + \text{изо-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ по кривым включения (рис. 1) позволяет исключить предположение об участии продуктов анодного процесса в катодной реакции. Характер $\Delta\varphi_k - t$ -кривой включения остается прежним и при замене Cd-анода платиновым. Периодические явления на Cd-катоде отсутствуют, если изоамиловый спирт вводить только в анолит. Возникают они лишь в том случае, когда поверхностно-активное вещество присутствует в катодите.

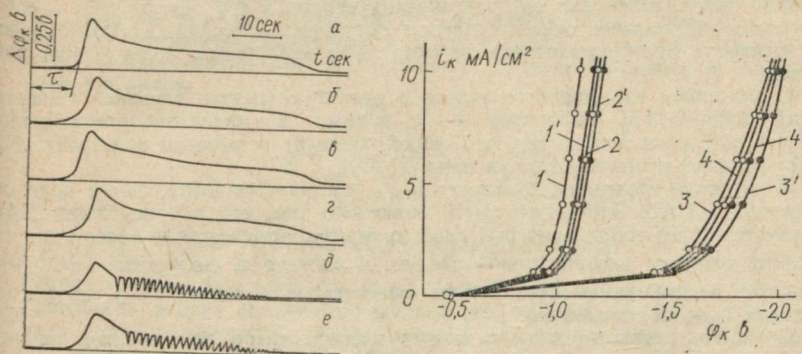


Рис. 1. Осциллограммы $\Delta\varphi_k - t$; $i_k = 10 \text{ ма/см}^2$. Аноды: а, в, д — Cd; б, г, е — Pt. Состав раствора: а, б — 0,05 M CdSO_4 ; в, г — 0,05 M $\text{CdSO}_4 + 0,23 \text{ M}$ изо- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (в анолите); д, е — 0,05 M $\text{CdSO}_4 + 0,23 \text{ M}$ изо- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (в катодите).

Рис. 2. Поляризационные кривые. Состав раствора: 1 — 0,25 M H_2SO_4 ; 2 — 0,25 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ M}$ Na_2SO_4 ; 3 — $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ M}$ Na_2SO_4 (pH=2,7); 4 — 0,25 M Na_2SO_4 ; 1'—4' — те же растворы с добавкой 0,137 M изо- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

Экспериментальные данные подтверждают то, что периодические явления при электроосаждении кадмия из растворов его серноислой соли не обусловлены продуктами анодных реакций, в частности окисления изоамилового спирта или SO_4^{2-} -иона.

При введении ИАС в электролит снижается перенапряжение после достижения переходного времени τ , характеризующего момент полного обеднения приэлектродного слоя разряжающимися ионами кадмия. Это снижение может быть обусловлено двумя причинами. С одной стороны, образующийся на электроде адсорбционный слой ПАВ может тормозить разряд ионов металла и способствовать еще большему развитию поверхности некомпактного осадка (а следовательно, снижению истинной плотности тока и перенапряжения) при предельном токе диффузии. С другой — ИАС может оказывать деполаризующее действие на перенапряжение водорода. Известно, например, что при введении фурфурола в раствор 0,1N H_2SO_4 значительно снижается перенапряжение водорода на кадмии [4].

Для проверки второго предположения на Cd-катоде сняты $i - \varphi_k$ -кривые в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ различной концентрации (рис. 2). Результаты этих опытов показывают, что в присутствии изоамилового спирта наблюдается торможение реакции выделения водорода, перенапряжение разряда ионов H_3O^+ и восстановления молекул воды не снижается, а даже возрастает.

Кривые включения (рис. 1), имеющие периодический характер, сняты в растворах CdSO_4 с высоким содержанием ИАС. При концентрации 0,23 M

изо- $C_5H_{11}OH$ автоколебания возникают только через 22—23 сек от момента включения тока. Вполне возможно, что их появлению предшествует реакция электрохимического превращения ПАВ на катоде, продукты которой могут вызывать периодические изменения поляризации. Так как мы не нашли в литературе сведений об устойчивости изоамилового спирта на Cd-катоде, были проведены опыты, которые показали, что ИАС в этих условиях является электрохимически устойчивым соединением. Методом гальваностатических поляризационных кривых установлено, что во всех растворах (H_2O ; 0,25 M Na_2SO_4 ; 0,5 M $NaCl$), не содержащих ПАВ, в диапазоне электродных потенциалов 0,55—1,40 в, наблюдается весьма незначительный ($\approx 0,1 \text{ ма/см}^2$) предельный ток. Одинаковая во всех случаях величина его обусловлена восстановлением на кадмии окисной пленки постоянной толщины, образующейся на электроде при соприкосновении металла с кислородом воздуха или раствором.

С введением изоамилового спирта в растворы (изучен интервал концентраций 0,05—0,23 M) характер $i-\varphi_k$ -кривых в диапазоне потенциалов 0,55 ÷ —1,40 в не изменяется, что свидетельствует о высокой электрохимической индифферентности молекул изо- $C_5H_{11}OH$.

В растворе изоамилового спирта $i_{пред}$ оказывается ниже, чем в воде, не содержащей ПАВ. Это может быть объяснено тем, что в присутствии ПАВ образуется более тонкий окисный слой на поверхности металла вследствие защитного действия адсорбционной пленки. В растворах, содержащих SO_4^{2-} - и Cl^- -ионы, адсорбция молекул спирта существенно подавляется, в результате величина $i_{пред}$ не изменяется.

С учетом результатов проведенных экспериментов при анализе причин снижения $\Delta\varphi_k$ Cd-катода в растворах $CdSO_4$ с добавкой ИАС наиболее правдоподобным оказывается предположение, согласно которому при введении ПАВ происходит дополнительное увеличение активной поверхности некомпактного осадка металла вследствие адсорбции молекул добавки на порошок и повышения дисперсности частиц осаждаемого кадмия. Для подтверждения такого объяснения были проведены коррозионные исследования Cd-порошков, полученных электролизом подкисленных растворов сульфата кадмия. Установлено, что скорость коррозии порошков, наработанных из растворов $CdSO_4 + \text{ИАС}$, оказывается на 24—28% выше, чем полученных из растворов соли кадмия, не содержащих добавок ПАВ.

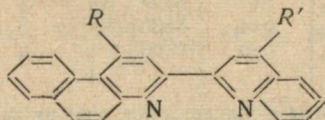
Таким образом, молекулы изоамилового спирта проявляют достаточно высокую электрохимическую индифферентность как на катоде, так и на аноде в процессе электролиза. Поэтому периодические явления при электроосаждении кадмия из растворов $CdSO_4$, содержащих добавки ИАС, не могут быть связаны с электрохимическими превращениями молекул этой добавки на электродах. Автоколебания потенциала Cd-катода в этой системе является результатом проявления электрокапиллярных свойств молекул изоамилового спирта и существенных изменений физико-химических характеристик электролитического осадка, происходящих при предельном токе диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицан Д. Н., Цветков Н. С. Периодические явления при электроосаждении кадмия в присутствии добавок. — «Журн. физ. хим.», 1952, т. 26, вып. 8, с. 1110—1116.
2. Грицан Д. Н., Шун Д. С. Периодические явления при электроосаждении металлов. — В кн.: Исследование и производственные рекомендации в области электроосаждения металлов. Харьков, 1964, с. 4—25.
3. Бодневас А. И., Матулис Ю. Ю. К вопросу периодических колебаний катодного потенциала кадмия при электроосаждении его из сернокислых растворов, содержащих добавки некоторых коллоидов. — «Тр. АН Лит. ССР», 1958, Б, т. 2, с. 85—98.
4. Шивискис Ю., Вишомирскис Р. Блестящее кадмирование. — В кн.: Блестящие электролитические покрытия. Вильнюс, 1969, с. 304—330.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КУПРА-КОМПЛЕКСОВ 2-(ХИНОЛИЛ-2)-5, 6-
БЕНЗОЦИНХОНИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ**

Специфичность одного из лучших реагентов для экстракционно-фотометрического определения меди — 2,2'-дихинолила обусловлена аналитической группировкой в связанных системах из двух хинолиновых ядер. Продолжая исследования в целях установления зависимости между строением и свойствами реагентов ряда 2,2'-дихинолила, мы избрали в качестве объектов 2-(хинолил-2)-5,6-бензоцинхолинон, 2-(хинолил-2)-5,6-бензоцинхолиновую кислоту, ее эфиры и амиды:



$R = H, COOH, COOC_2H_5, CON(C_2H_5)_2, CONHC_6H_5$

$R' = H, C_6H_5$.

Синтез и свойства указанных выше веществ описаны в работе [1]. Целесообразность выбора объекта определена необходимостью поиска более доступного пути синтеза, отсутствием сведений о комплексообразовании несимметричных систем такого типа и стремлением выяснить влияние на чувствительность дополнительного бензольного кольца в 5,6-положениях 2,2'-дихинолила.

Проведены исследования светопоглощения комплексов одновалентной меди, определение состава, коэффициентов молярного поглощения, устойчивости во времени и изучение оптимальных условий комплексообразования. Для приготовления исходного раствора нитрата меди ($C = 10^{-3}$ мол/л) брали электролитическую медь. В качестве восстановителя применяли солянокислый гидроксилламин (ч. д. а). Во всех опытах использовали дважды перегнанную воду, насыщенную изоамиловым спиртом. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-ЧА в кварцевых кюветах. Измерения рН проводили на рН-метре ЛПУ-01 со стеклянным электродом. Купра-комплексы получали экстракцией меди из раствора, содержащего ацетатный буфер (рН-6,3) и солянокислый гидроксилламин, раствором реагента в изоамиловом спирте. После отделения окрашенного спиртового слоя его центрифугировали и измеряли оптическую плотность.

Интервал рН максимального выхода комплекса определяли путем экстракции купра-ионов из водных растворов с различной кислотностью, создаваемой буферными смесями. Из полученных данных (таблица) видно, что оптимальной является область рН 5,7—7,9, т. е. для реагентов, содержащих бензохинолиновое ядро, характерен сдвиг оптимального интервала рН в щелочную область по сравнению с 2,2'-дихинолилом (4—7). Отсутствие сдвига максимума поглощения при различных рН и соотношении компонентов свидетельствует об одинаковом строении во всех случаях комплекса.

Исследование влияния количества восстановителя на процесс комплексообразования показало, что максимальная оптическая плотность достигается при пятикратном, оставаясь неизменной до 5000-кратного избытка солянокислого гидроксилламина.

Избыток реагента, необходимый для достижения постоянной и максимальной оптической плотности, зависит от характера заместителя в 4,4'-положениях и минимален (трехкратный) для соединений I, II, VI. Интересно отметить, что устойчивость комплекса во времени достаточно велика у реагентов, не содержащих в бензохинолиновом ядре заместителей, или при наличии карбоксильной группы (таблица).

Для определения состава экстрагирующихся комплексов использован метод изомолярных серий и во всех случаях установлено соотношение медь —

№	R	R'	$\lambda_{\text{макс}} \text{ нм}$	$\epsilon_{\lambda \text{ макс}}$	Избыток реагента, необходимый для достижения максимальной плотности	Область pH максимального выхода комплекса	Устойчивость во времени ч
I	H	H	534	6620 ± 40	3	5,2—7,5	24
II	COOH	H	533	6990 ± 40	3	5,3—7,8	24
III	COOC_2H_5	H	540	7650 ± 50	4	5,7—8,1	2
IV	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	537	6850 ± 30	5	6,0—8,2	2
V	CONHC_6H_5	H	538	7820 ± 30	4	5,8—8,1	3
VI	H	C_6H_5	538	8630 ± 30	3	5,8—7,6	20
VII	COOH	C_6H_5	540	8890 ± 50	4	5,8—7,9	18
VIII	COOC_2H_5	C_6H_5	547	9790 ± 20	5	5,9—8,1	1
IX	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	C_6H_5	544	8830 ± 30	6	6,2—7,9	1
X	CONHC_6H_5	C_6H_5	546	10160 ± 25	5	5,8—8,0	1

реагент 1 : 2. Коэффициенты молярного поглощения были рассчитаны по формуле $\epsilon = \frac{1}{l} \frac{A_i A_k (C_i^3 - C_k^2)}{A_k C_i^3 - A_i C_k^3}$ [2]. Результаты, обработанные статистически (надежность $\alpha = 0,95$, число опытов $n=21$), приведены в таблице.

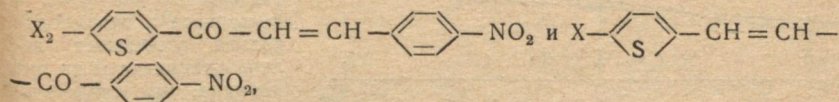
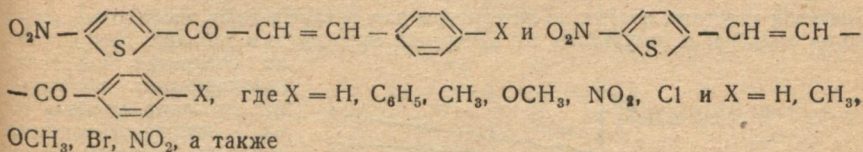
Спектральные характеристики купра-комплексов позволяют сделать некоторые выводы о связи между строением реагента, положением полосы поглощения и интенсивностью окрашивания. Наличие дополнительного бензольного кольца вызывает различное действие в зависимости от места и характера связи. Фенильный радикал в 4-положении 2,2'-дихинолила всегда приводит к сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область спектра и к возрастанию интенсивности окрашивания. Это обнаруживается не только при переходе от незамещенного к 4-фенил-2,2'-дихинолилу ($\epsilon_{546}=6400$ и $\epsilon_{553}=8440$), но и при введении фенильного остатка в эфиры и амиды 2(хинолил-2)-цинхониновой кислоты [3]. Во всех случаях наблюдаются батохромный сдвиг и возрастание $\epsilon_{\text{макс}}$ на 2000—2500. Гораздо меньший эффект достигается при образовании конденсированной системы, т. е. при введении бензольного кольца в 5,6-положения 2,2'-дихинолила. Это обуславливает гипсохромный сдвиг и небольшое увеличение $\epsilon_{\text{макс}}$ комплекса (≈ 200). Введение дополнительного бензольного ядра в 2(хинолил-2)-цинхониновую кислоту, ее эфиры и амиды вызывает снижение коэффициента молярного поглощения комплекса (≈ 1000) вследствие пространственных эффектов. Повышение интенсивности окрашивания связано не только с введением фенильного остатка в 4-положение; аналогичный эффект достигается карбоксильной, эфирной и амидной группами. Это наблюдается у производных 2,2'-дихинолила и 2-(хинолил-2)-5,6-бензохинолина, причем везде сохраняется порядок $\text{CONHC}_6\text{H}_5 > \text{COOR} > \text{COOH} > \text{CONR}_2 > \text{H}$. Анализируя полученные результаты, можно утверждать, что изменение интенсивности окрашенных комплексов при введении различных заместителей подчиняется в известной мере правилу аддитивности и, осуществляя направленный синтез реагентов, можно прогнозировать их чувствительность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершунс А. Л., Пустовар П. Я. Синтез и исследование 2-(хинолил-2) — 5,6-бензоцинхониновой кислоты и ее производных. — «Хим. гетероцикл. соединений», 1973, № 2, с. 239—241.
2. Комарь Н. П. Спектрофотометрия как метод анализа многокомпонентных систем. — «Журн. аналит. хим.», 1950, т. V, вып. 3, с. 139—144.
3. Гершунс А. Л., Пустовар П. Я., Бризицкая А. Н. Синтез и исследование некоторых производных цинхониновой кислоты. — «Хим. гетероцикл. соединений», 1973, № 11, с. 1536—1537.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ
ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОТИОФЕНОВОГО РЯДА

Исследуя производные нитротиофенового ряда мы получили константы протолитического равновесия некоторых нитрофенилтиенилкетонов:



где $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}$.

Влияние заместителей различной электронной природы на реакцию способность производных тиофенового ряда исследовалось [1, 2]. Вместе с тем важно оценить это влияние при наличии постоянной нитрогруппы в тиофеновом или бензольном кольце, что необходимо также для изучения вопроса проводимости электронных влияний в рассматриваемых системах по сравнению с бензольным ядром. Кривые поглощения в нейтральных растворителях (четырёххлористый углерод и диоксан) характеризуются высокоинтенсивными полосами поглощения в области 340—380 нм. В концентрированной

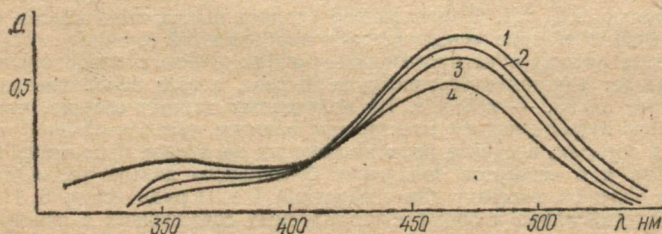


Рис. 1.1-(4-Метоксифенил)-3-(5-нитро-2-тиенил)-1-пропенон в серной кислоте различной концентрации: 1—91,8%, 2—80%, 3—70%, 4—65%.

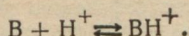
серной кислоте в видимой области спектра появляется новая полоса поглощения, характерная для карбониевого иона. При переходе от менее концентрированной кислоты к более концентрированной максимум этой длинноволновой полосы сдвигается в красную область спектра, причем в определенном интервале концентраций получена изобестическая точка (см. рис. 1). Чтобы изучить протонодонорные свойства исследуемых соединений, мы применили спектрофотометрический метод, описанный в работах [3, 4]. Константы основности вычисляли по формуле

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{D}{(C_{\text{к}^{\text{е}}\text{BH}} - D) a_{\text{H}^+}}.$$

где D — экспериментальная оптическая плотность кетона;

C_k — начальная концентрация кетона: $\epsilon_{\text{ВН}^+}$ — коэффициент молярного поглощения для данной изучаемой полосы поглощения, которую находили из уравнения $\frac{C_k}{D} = f\left(\frac{1}{a_{\text{Н}^+}}\right)$; l — толщина кюветы.

Процесс протонирования в изучаемых системах можно записать в упрощенном виде:



Значения констант, взятых из литературы для незамещенных тиафеновых аналогов халкона, и результаты их измерений приведены в таблице. Как видно

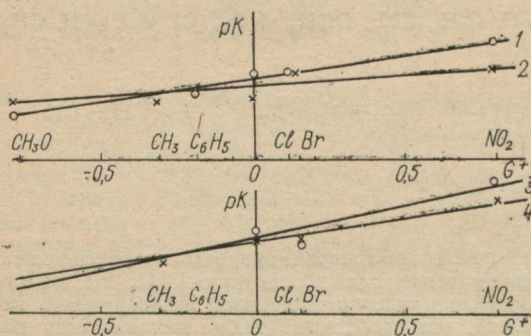


Рис. 2. Корреляция между pK и G^+ -константами заместителей для соединений: 1 — I ряда; 2 — II ряда; 3 — III ряда; 4 — IV ряда.

из сравнения констант незамещенных тиафеновых аналогов халкона и их нитропроизводных, введение нитрогруппы в бензольное и тиафеновое кольца уменьшает величину константы на два порядка, что свидетельствует о значительном уменьшении основности.

Введение нитрогруппы в тиафеновое кольцо с карбонильной группой, расположенной рядом с ним, приводит к падению константы в 81 раз, тогда как введение нитрогруппы в тиафеновое кольцо с удаленной карбонильной группой понижает ее только в 21 раз. Отсюда можно сделать вывод, что наиболее сильным является взаимодействие между нитро- и карбонильной группами.

Введение нитрогруппы в бензольное кольцо рядом с карбонильной группой уменьшает константу основности в 22 раза, а если карбонильная группа расположена вдали, — в 8 раз. Из полученных данных следует, что тиафеновое кольцо лучше передает электронное влияние, чем бензольное.

Таким образом, введение двух нитрогрупп во второе положение тиафенового кольца и в четвертое положение бензольного кольца приводит к еще большему падению констант для соединений I и II ряда (соед. 6, 11). Интересно поведение хлора и брома в исследуемых соединениях в качестве заместителей. Если хлор находится в бензольном кольце с удаленной карбонильной группой, он повышает основность в 1,5 раза (соед. 4 I ряда). Введение брома в бензольное кольцо с карбонильной группой рядом с ним приводит к уменьшению основности примерно в 5 раз (соед. 9 II ряда) по сравнению с незамещенным (соед. 7). Бром, введенный в тиафеновое кольцо (соед. 14, 17), незначительно уменьшает основность.

Константы основности у незамещенных 5-нитро-2-тиенилкетонотов отличаются на целый порядок, причем меньшей основностью обладает изомер с карбонильной группой, расположенной в тиафеновом кольце. Если нитрогруппа находится в четвертом положении бензольного кольца, то константы имеют одинаковый порядок, однако абсолютная величина несколько больше у изомера с удаленной карбонильной группой.

Возрастание константы при введении двойной связи между нитротиафеновым кольцом и карбонильной группой следует, по-видимому, объяснить изолирующим действием двойной связи [5].

Введение донорных заместителей во всех рядах изомеров приводит к возрастанию констант основности кетонов.

Самыми большими константами основности в исследуемых рядах обла-
дают соединения, содержащие в тиофеновом кольце метильную группу [соед.
13, 16].

№ рядов	№ п/п	Формула соединений	K	pK
I			$3,7 \cdot 10^{-5*}$	4,53*
			$6,7 \cdot 10^{-5*}$	4,37*
	1		$(4,55 + 0,50) \cdot 10^{-7}$	6,83
	2		$(7,48 + 0,31) \cdot 10^{-7}$	6,12
	3		$(1,54 + 0,14) \cdot 10^{-6}$	5,88
	4		$(7,11 + 0,40) \cdot 10^{-7}$	6,81
II	5		$(5,52 + 0,41) \cdot 10^{-6}$	5,25
	6		$(2,61 + 0,23) \cdot 10^{-8}$	7,86
	7		$(3,09 + 0,14) \cdot 10^{-6}$	5,85
	8		$(2,64 + 0,30) \cdot 10^{-6}$	5,86
	9		$(6,22 + 0,07) \cdot 10^{-7}$	6,82
	10		$(9,66 + 0,17) \cdot 10^{-6}$	5,80
III	11		$(1,75 + 0,06) \cdot 10^{-7}$	6,87
	12		$(4,56 + 0,13) \cdot 10^{-6}$	5,86
	13		$(1,59 + 0,17) \cdot 10^{-5}$	4,88
IV	14		$(3,80 + 0,33) \cdot 10^{-6}$	5,42
	15		$(3,00 + 0,40) \cdot 10^{-6}$	5,52
	16		$(7,49 + 0,28) \cdot 10^{-5}$	4,81

№ рядов	№ п. п.	Формула соединений	K	pK
	17	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccsc2Br</chem>	$(2,75 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$	5,56
	18	<chem>O=[N+]([O-])c1ccsc1C=C(C)C(=O)C</chem>	$(1,35 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$	4,89

* Данные взяты из [4].

Как видно из рис. 2, наблюдается удовлетворительная корреляция между pK и G^+ — константами заместителей.

Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А, в термостатированных кюветах при $25 \pm 0,5^\circ C$. Кислотность растворов α -н-находили с помощью функции кислотности H_N для водной серной кислоты. Кислоты определенной концентрации готовили разбавлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврушин В. Ф., Цукерман С. В., Никитченко В. М. Спектры поглощения тиофеновых аналогов халкона и его винилов. — «Журн. орг. хим.», 1962, т. 32, вып. 8, с. 2677—2684.
2. Никитченко В. М., Цукерман С. В., Лаврушин В. Ф. Спектры и галохромия нитрометокси- и динитропроизводных тиофеновых аналогов халкона. — «Журн. орг. хим.», 1963, т. 33, вып. 8, с. 2563—2568.
3. Основность и строение α , β -ненасыщенных кетонов гетероциклического ряда. — «Журн. орг. хим.», 1963, т. 33, вып. 10, с. 3180—3186, Авт: С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин.
4. Цукерман С. В., Кутуля Л. А., Лаврушин В. Ф. Основность и строение α , β -ненасыщенных кетонов гетероциклического ряда. — «Хим. гетероцикл. соединений», 1965, № 6, с. 803—811.
5. О взаимодействии заместителей в молекулярных системах халкона. — «Журн. орг. хим.», 1971, т. 7, вып. 7, с. 1459—1463. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Л. М. Куценко.

УДК 547.772

С. В. ЦУКЕРМАН, д-р хим. наук,
Э. В. ДАНИЛЬЧЕНКО, канд. хим. наук,
В. П. МАСЛЕННИКОВА, канд. хим. наук,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

ИК-СПЕКТРЫ ИЗОМЕРНЫХ БИС (Δ^2 -ПИРАЗОЛИНИЛ) АРЕНОВ

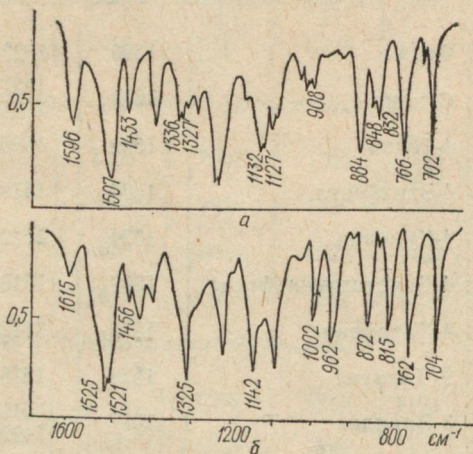
В работах [1, 2] показано, что для идентификации 1, 3 5-триарил- Δ^2 -пиразолинов и установления их отличия от ациклических аналогов — гидразонов наиболее надежными являются не обычно применяемые методы (цветная качественная реакция Кнора и характерная флуоресценция), а ИК- и ЯМР-спектроскопия. Несмотря на то, что органические люминоформы, содержащие два Δ^2 -пиразолиновых цикла, обладают рядом ценных свойств и их отдельные представители нашли применение [3], колебательные спектры соединений этого типа до сих пор не изучены. Для строгого доказательства структуры пиразолинов представляли интерес исследование ИК-спектрограм-

мы изомерных бис (Δ^2 -пиразолинил)-аренов и рассмотрение положения частот абсорбционных характеристических полос в зависимости от химической структуры изученных красителей. Плохая растворимость соединений не позволила измерить их ЯМР-спектры.

ИК-спектры сканировали в таблетках из бромистого калия 2 мг на 200 мг с помощью спектрофотометра UR-20 в области призм NaCl и LiF.

Сравнение ИК-спектрограмм синтезированных соединений показывает

большое число резко выраженных и в большинстве случаев интенсивных максимумов поглощения, характерных для Δ^2 -пиразолинов. Отнесения полос абсорбции представлены в таблице, а кривые поглощения веществ II, XXIV в качестве примера показаны на рисунке. Так, колебания $\nu C=N$, находящиеся в довольно широком диапазоне частот 1626—1575 см^{-1} , достаточно хорошо согласуются по своему положению с отнесениями [4—6], хотя и испытывают значительное понижение частоты поглощения по сравнению с данными Л. Белами [7], что объясняется поглощением хромоморфной группировки пиразолина $\text{ИК-спектры: } a - 4, 4' \text{-бис (3, 5-дифенил-} >C=N-N<, \text{ сопряженной } \Delta^2\text{-пиразолинил-1)-дифенилоксида; } b - \text{ с радикалами, находящимися в положениях 1 и 3 пи-}$



разолинового цикла [1]. Замена одного из этих радикалов, например фенила-1 на метил (XXXII и XXXVIII) (тоже для фенила-3 см. XI) или атом водорода (XXXIII и XXXIX), приводит к понижению интенсивности поглощения, причем особенно резко для бис (Δ^2 -пиразолинил-3 и -1)-бензолов. Интересно отметить, что для некоторых бис (пиразолинил-1)-аренов наблюдается переменная интенсивность абсорбции связи $\nu C-N$. Так, для соединений XXIV—XXVII и в еще большей степени для I, II (см. рисунок, спектрограмма *a*), IV, V и VII также имеет место резкий спад интенсивности поглощения, что, вероятно, вызвано уменьшением степени сопряжения в этих соединениях. Нами замечено, что у некоторых бис (пиразолинил-3 и -5)-бензолов, содержащих электронодонорные радикалы 2, 4-ди и 2, 4, 6-триметоксифенил, а также 4-диметиламинофенил (см., например, XXX и XXXVI), эта полоса имеет два максимума или на ней видны хорошо заметные перегибы. Очевидно, это связано с проявлением поглощения бензольных колец, сопряженных с группами атомов, имеющих неподеленные электронные пары, две из частот скелетных колебаний которых (1600 и 1580 см^{-1}) [8, 9, 6] близки к области поглощения $\nu C=N$ пиразолинового кольца. В случае бис (пиразолинил-1)-аренов XI, XX и XXII также наблюдается наложение близлежащих полос $\nu C-N$ и скелетных колебаний бензольных колец, причем последние для XX, XXII вдвое меньше по интенсивности и, по данным [6], проявляются в области 1610—1590 см^{-1} .

Как известно, интенсивная полоса при 1500 см^{-1} отнесена к поглощению плоских валентных колебаний фенила, связанного с атомом азота [1], что нам представляется недостаточно точным, так как в этой области находятся скелетные колебания других бензольных ядер, соединенных с пиразолиновым кольцом [6, 7, 9]. Так, при переходе от соединений XXVIII, XXIV к XXXII,

Частоты ИК-поглощения изомерных

№ п. п.	R	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{Ar}-\text{N}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{Ar}-\text{N}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{CH}-\text{N}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{CH}-\text{N}}$ см ⁻¹
1,4-бис(3-R-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1)-бензолы						
I	Фенил	1590	1522	1321	1147 1127	705
II	Стирил	1615	1527 1521	1325	1142	704
III	4-Толил	1592	1525	1323	1140	706
IV	4-Этилфенил	1586	1519	1321	1141	706
V	4-Куменил	1584	1520	1321	1141	705
VI	4-Диметиламинофенил	1609	1513	1319	1129	701
VII	4-Хлорфенил	1575	1513	1314	1140	708
VIII	2-Пиридил	1578	1518	1320	1132	709
IX	3-Пиридил	1587	1519 1492	1332	1140	707
X	4-Пиридил	1601	1519	1334	1140	708
XI	Метил	1633 1610	1520	1342	1136	706
4,4'-бис(3-R-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1)-буфенилы						
XII	Фенил	1614	1506	1333 1321	1147 1127	695
XIII	Стирил	1618	1510	1332	1146 1130	706
XIV	4-Толил	1615	1506	1325	1125	705
XV	4-Этилфенил	1615	1506	1321	1130	695
XVI	4-Куменил	1611	1504	1320	1128	705
XVII	4-Хлорфенил	1612	1504	1323	1128	703
XVIII	2-Пиридил	1613	1507	1327	1145 1127	705
XIX	3-Пиридил	1609	1502	1334	1135 1126	708
4,4'-бис(3-R=5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1)-дифенилметаны						
XX	Фенил	1617 1593	1520 1503	1327 1322	1130	706 699
XXI	Стирил	1616	1495	1321	1128	700

бис(Δ^2 -пиразолинил)-аронов

№ п. п.	R	$\nu_{C \equiv N}$ см ⁻¹	ν_{Ar} см ⁻¹	ν_{Ar-N} см ⁻¹	ν_{CH-N} см ⁻¹	γ_{CH} см ⁻¹
XXII	4-Хлорфенил	1619 1592	1521 1500	1327	1133	708
XXIII	3-Пиридил	1616	1519 1497	1328	1141	708

4,4'-бис(3-R-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1)-дифенилоксиды

XXIV	Фенил	1596	1507	1327	1132 1127	706
XXV	Стирил	1608	1505	1330	1130	706
XXVI	4-Хлорфенил	1604	1497	1325	1133	701
XXVII	2-Пиридил	1613	1504	1331	1129	704

1,4-бис(1-фенил-5-R- Δ^2 -пиразолинил-3)-бензолы

XXVIII	Фенил	1599	1505	1330	1124	706
XXIX	4-Толил	1603	1505	1330	1134	696
XXX	4-Диметиламинофенил	1626 1603	1510	1333	1140	695
XXXI	4-Хлорфенил	1598	1502	1328	1134	697
XXXII	Фенил*	1607	1496	—	1137	706
XXXIII	Фенил**	1604	1500	—	1119	710

1,4-бис(1-фенил-3-R- Δ^2 -пиразолинил-5)-бензолы

XXXIV	Фенил	1599	1504	1341	1136	703
XXXV	4-Толил	1598	1506	1329	1131	698
XXXVI	4-Диметиламинофенил	1618 1604	1509	1335	1124	698
XXXVII	4-Хлорфенил	1604	1511	1327	1133	700
XXXVIII	Фенил*	1580	1496	—	1137	706
XXXIX	Фенил**	1594	1510	—	1112	697

*В положении 1 пиразолинового цикла находятся: *-метил;

**-атом водорода.

XXXIII, XXXVIII и XXXIX, сопровождающемся заменой фенила-1 на водород или метил, наблюдается только довольно сильное понижение (ниже средней) интенсивности пиков в области ν_{Ar} , а на некоторых из полос обнаруживается хорошо выраженное плечо (I, X) или два рядом расположенных

максимума (II, IX, XX, XXII, XXIII), что, вероятно, вызвано наложением рядом лежащих полос абсорбции (см. рисунок, б). Поглощение ν_{Ar} на примере рассмотренных соединений проявляется в области $1525\text{--}1480\text{ см}^{-1}$, причем среди бис (пиразолинил-1)-аренов соединения I—XI поглощают в диапазоне более коротких волн.

Плоские деформационные колебания CH_2 -группы (βCH_2)-пиразолинового цикла расположены в пределах $1460\text{--}1442\text{ см}^{-1}$ и имеют интенсивность от низкой до средней. Валентные колебания связи ν_{Ar} —N обычно выше средней интенсивности для бис (пиразолинил-3 и -5)-бензолов проявляются в области $1321\text{--}1341\text{ см}^{-1}$. Для бис (пиразолинил-1)-аренов они обычно обнаруживаются при более низких частотах. Валентные колебания связи CH—N представлены при $1143\text{--}1120\text{ см}^{-1}$, хотя отнесение последних затруднено в связи с тем, что в данной области могут находиться пики плоских деформационных колебаний CH -монозамещенных бензольных ядер [6, 9]. Возможно, что с этим связано появление в данном диапазоне частот двух максимумов у соединений XII, XIII, XVIII, XIX, XXIV (см. рисунок). Поглощение колебаний γ -транс CH—CH в случае люминофоров, содержащих в молекуле радикал стирил, II, XIII, XXI и XXVI происходит в области $952\text{--}953\text{ см}^{-1}$. Характерным отличием бис-пиразолинил аренов от 1,3,5-триарил- Δ^2 -пиразолинов является довольно интенсивное поглощение в диапазоне $854\text{--}812\text{ см}^{-1}$, обусловленное внеплоскостными деформационными колебаниями двух расположенных рядом атомов водорода в центральных бензольных кольцах. Максимумы абсорбции γCH -монозамещенного бензола находятся в пределах $772\text{--}745\text{ см}^{-1}$, характеристическое довольно интенсивное поглощение γCH -пиразолинового кольца лежит в области более низких частот: $711\text{--}694\text{ см}^{-1}$. Для соединений XXXIII и XXXIX, содержащих у атома азота-1 атом водорода, как и следовало ожидать, в пределах $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ находятся пики ν_{NH} (выше средней интенсивности) соответственно при 3368 и 3360 см^{-1} .

Из изложенного следует, что для доказательства строения Δ^2 -пиразолинов по данным ИК-спектров отнесение полос поглощения $\nu\text{C—N}$, ν_{Ar} , $\nu\text{CH—N}$ βCH_2 (последняя находится в зоне поглощения скелетных, ножничных и маятниковых колебаний ароматических ядер [9]) весьма затруднено. В случае синтеза пиразолинов из соединений, содержащих карбонильную группу и в α , β -положении по отношению к последней алифатическую двойную связь, с замещенными гидразина образование Δ^2 -пиразолиновых колец подтверждает отсутствие поглощения γ -транс- CH=CH ($\sim 950\text{ см}^{-1}$), характеризующее α , β -ненасыщенные кетоны, а также поглощение ν_{NH} ($3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$), характерное для промежуточной возникающей, но иногда стабильной гидразонной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ИК-спектры Δ^2 -пиразолинов, содержащих гетероциклические радикалы. — «Журн. прикл. спектр», 1968, т. 8, с. 453—457. Авт.: С. В. Цукерман, Е. Г. Бураковская, Ю. С. Розум и др.
2. Цукерман С. В. Исследование в ряду гетероциклических аналогов халконов и их винилогов. Автореф. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Харьков, 1971. 46 с.
3. Красовицкий Б. М. Новые разработки в области получения органических люминофоров и люминесцентных материалов. — «Сцинтилляторы и органические люминофоров», 1972, с. 3—16.
4. Иоффе Б. В. Характеристические частоты в ИК-спектрах пиразолинов. — «Хим. гетероцикл. соединений», 1968, № 6, с. 1089—1092.
5. Иоффе Б. В., Зеленин К. Н. О замыкании пиразолинового кольца при конденсации алифатических гидразинов с α , β -ненасыщенными карбонильными соединениями. — «Журн. общ. хим.», 1963, т. 3, с. 3589—3596.
6. Казизына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Высшая школа», 1971, 263 с.

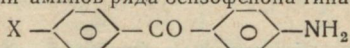
7. Б е л а м и Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 385 с.
8. Н а к а н и с и К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965. 31 с.
9. Д а й е р Д. ж. Р. Приложение абсорбционной спектроскопии органических соединений. М., «Химия», 1970. 168 с.

УДК 547.631

Н. И. ГУЛЯЕВА, канд. хим. наук,
Л. С. ФЕДОРОВА

К ВОПРОСУ О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОФЕНОНА ПО ДАННЫМ РЕАКЦИИ С ПИКРИЛХЛОРИДОМ В НИТРОБЕНЗОЛЕ

Чтобы расширить представления о реакционной способности и электронной проводимости аминопроизводных бензанилида и фенолбензоата [1, 2], мы изучили кинетику реакций аминов ряда бензофенона типа I, где Н, NO₂, ОСН₃.



с пикрилхлоридом в нитробензоле при 25°C.

Для определения скорости реакций и оценки точности при вычислении констант применяли методы, описанные в [2]. Полученные результаты представлены в табл. 1 со значениями констант скоростей аминов, взятых из других работ. Пикрилхлорид, нитробензол, 4-аминобензофенон были очищены по описанным ранее методикам [3].

4-Амино-4'-нитробензофенон получен восстановлением соответствующего динитропроизводного фенолгидразином по рекомендациям [3] для частичного восстановления динитросоединений. 4-Амино-4'-метоксибензофенон получен восстановлением соответствующего нитропродукта фенолгидразином по [3] с той разницей, что *p*-дихлорбензол был заменен дифенилом. Необходимый для синтеза 4-нитро-4'-метоксибензофенон получали по реакции Фриделя — Крафта конденсацией 18,5 г *p*-нитробензоилхлорида в 25 мл сухого анизола в присутствии 14 г безводного треххлористого алюминия и 40 мл сухого бензола. Конец реакции фиксировали по прекращении выделения хлористого водорода, после чего реакционную смесь выливали на лед, а выпавший осадок очищали многократной перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты (118—119°C) [4].

Данные исследования кинетики реакции ацилирования аминопроизводных бензофенона с пикрилхлоридом в нитробензоле показывают, что реакция проходит по такой же схеме, и в бензоле [5], и подчиняется уравнению второго порядка.

Из табл. 1 следует, что все производные 4-аминобензофенона (соединения 3—5) реагируют значительно медленнее с пикрилхлоридом, чем с анилином, что связано с электроноакцепторным характером заместителей R—C₆H₄—CO— введенных в *p*-положение молекулы анилина.

Сравнив влияние заместителей на аминогруппу в самой молекуле бензофенона по данным табл. 1, получим, что аминогруппа в одном бензольном кольце молекулы бензофенона оказывается чувствительной к электронной природе заместителей, введенных во второе бензольное ядро той же молекулы. Можно сделать вывод, что молекула бензофенона достаточно хорошо проводит электронные взаимодействия заместителей.

Для оценки интенсивности передачи электронных влияний заместителей к реакционному центру полученные кинетические данные были обработаны по уравнению Гаммета — Тафта. Рассчитанные значения ρ^0 мостиковых и стандартной (дифенил) реакционных серий (соответственно ρ_m^0 и $\rho_{\text{ст}}^0$) даны в табл. 2. Там же приведены величины коэффициентов электронной проводимости мостиковых атомов $\rho_{\text{отн}}^0 = \rho_m^0 / \rho_{\text{ст}}^0$ и значения факторов f_i [3].

Таблица 1

Данные о кинетике реакций аминов с пикрилхлоридом
в нитробензоле при 25°

№ п. п.	Амин	k 25°, л/моль · сек	Литература
1	Анилин	$0,324 \pm 0,007$	[5]
2	4-Аминодифенил	$0,369 \pm 0,004$	[6]
3	4-Аминобензофенон	$0,00163 \pm 0,00003$	—
4	4-Амино-4'-нитробензофенон	$0,000420 \pm 0,000009$	—
5	4-Амино-4'-метоксибензофенон	$0,00335 \pm 0,00008$	—
6	4-Аминоацетофенон	$0,00187 \pm 0,00001$	[6]

Таблица 2

Значения ρ^0 , $\rho_{отн}^0$ факторов f для систем дифенила и бензофенона
по данным реакций аминов с пикрилхлоридом при 25°

Система	ρ^0		$\rho_{отн}^0$		$f = \frac{k_H}{k_{NO_2}}$	
	нитробензол	бензол	нитробензол	бензол	нитробен- зол	бензол
Дифенил	—1,40	—1,50	1,00	1,00	10,3 [6]	13,6
Бензофенон	—0,85	—1,25	0,61	0,80 [31]	3,9	10,5
Дифенил- сульфон	0,85	—	0,68	—	3,8 [6]	

Ранее была изучена реакция 4-аминобензофенона и его *n*-нитропроизводного с пикрилхлоридом в бензоле [3], что дает нам возможность проследить влияние полярного растворителя на передающую способность молекулярной системы бензофенона. Сравнение величин ρ_m^0 , $\rho_{отн}^0$ для молекулярной системы бензофенона указывает на уменьшение электронной проводимости при переходе от бензола к нитробензолу, что в общем не характерно для молекулярных систем безмостиковых звеньев (анилин, дифенил). Такое уменьшение электронной проводимости может быть следствием неподеленной пары электронов на атоме кислорода карбонильной группы с электрофильным центром молекулы нитробензола [5, 6]. Уменьшение на этом атоме электронной плотности приводит к ослаблению его сопряжения с π -электронной системой бензольных ядер. Чувствительность электронной проводимости системы бензофенона к изменению природы растворителя можно считать подтверждением представлений о том, что электронная проводимость в этом случае обуславливается ρ , π -сопряжением. Такой же вывод сделали и при исследовании электронной проводимости молекулярной системой бензофенона по данным реакции восстановления замещенных его *n*-нитропроизводных [7].

Сравнение величин $\rho_{отн}^0$ для соединений ряда дифенила и бензофенона свидетельствует о том, что карбонильная группа, введенная между фенильными кольцами, является изолятором электронных влияний заместителей, находящихся в различных бензольных ядрах. Падение интенсивности передачи эффектов заместителей в этом случае можно связать с удлинением расстояния между заместителями [8] и с различием в геометрии этих молекул. Мы сравнили электронную проводимость молекулярной системы бензофенона и дифенилсульфона (см. табл. 2). Группа SO_2 в молекуле дифенилсульфона имеет тетраэдрическое строение [6], а вычисление геометрии молекул бензофенона соответствует пропеллерному повороту фенильных колец на 25° [8]. Однако

обе эти молекулярные системы обладают примерно равной электронной проводимостью в нитробензоле. Это свидетельствует о вкладе индуктивных влияний в электронную проводимость изучаемых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. Про взаємодію віддалених одна від одної атомних груп за результатами дослідження кінетики реакцій похідних феніл-п-аміно-бензаміду з пікрилхлоридом. I. — «Вісн. Харк. ун-ту», 1971, №73, Сер. «Хімія», вип. 2, с. 95—98.
2. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. Про взаємодію віддалених одна від одної атомних груп за результатами дослідження кінетики реакцій похідних феніл-амінобензоату з пікрилхлоридом. II. «Вісн. Харк. ун-ту, 1974, №97, Сер. «Хімія», вип. 4, с. 81—84.
3. Литвиненко Л. М. Кинетика реакции ацилирования и некоторые вопросы реакционной способности. Дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Харьков, 1961. 383 с.
4. О взаимодействии заместителей в молекулярных системах халкона. — «Журн. орг. хим.», 1971, т. 7, вып. 7, с. 1459—1462. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Л. М. Куценко.
5. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Кинетика реакций бензоилхлорида с первичными аминами в нитробензоле. — «Журн. орг. хим.», 1963, с. 2290—2298.
6. Реакционная способность некоторых двухядерных ароматических аминов по данным реакции с пикрилхлоридом в нитробензольном растворе. — «Укр. хим. журн.», 1973, т. 39, вып. 2, с. 184—188. Авт.: Р. С. Чешко, Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Нгуен-Тхи-Тхань.
7. Устинов В. А., Миронов Г. С., Фарберов М. И. Проводимость электронных влияний кетогруппой в *p*-нитро-*n*-замещенных бензофенонах в реакции восстановления — «Журн. орг. хим.», 1972, т. 8, вып. 9, с. 1901—1905.
8. Литвиненко Л. М. Структура и реакционная способность ароматических аминов. — «Изв. АН СССР. Химия», 1962, т. 10, с. 1737—1748.

УДК 541.183.5

А. Т. ДАВИДОВ, д-р хим. наук,
Е. Б. БОБОК,
Л. В. ГАВРИЛИНА

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ИОНООБМЕННУЮ СОРБЦИЮ В СМЕШАННОМ СЛОЕ ИОНИТОВ

Ранее нами было показано, что сорбция азотсодержащих соединений из безводного метанола в целях его очистки протекает значительно лучше смешанным слоем ионитов [1, 2]. В других исследованиях при использовании смешанного слоя ионитов достигался лучший эффект по сравнению с данными, полученными при раздельной сорбции на катионите и анионите [3].

В настоящей работе приведены результаты изучения сорбции хлористого калия из водной и водно-метанольной сред на монофункциональном катионите КУ-2 полимеризационного типа в кислотной и аммонийной формах и на полифункциональном анионите АВ-16 конденсационного типа в гидроксильной и гидрофосфатной формах как раздельно, так и в смешанном слое указанных ионитов. Предварительную обработку ионитов производили по общепринятой методике [4]. Навески сорбентов по 0,5 г помещали в колбы, заливали 50 мл раствора KCl и оставляли стоять при перемешивании проб до установления сорбционного равновесия. Концентрацию ионов калия в равновесных растворах определяли на пламенном фотометре ФПЛ-1. Количество остальных ионов, т. е. H^+ , Cl^- и OH^- , находили по известным методикам.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали изотермы обменной сорбции по преобразованному уравнению Б. П. Никольского [5], приведенного к виду

$$a = a_m - \tilde{K}_c^{z_1} a \left(\frac{V}{g} \right)^{z_1/z_2 - 1} \left(\frac{a}{\frac{V}{g} c_0 - a} \right)^{z_1/z_2}$$

где a — количество ионов, сорбированных данной навеской сорбента, равное количеству (мг. экв) десорбированных ионов;

c_0 — начальная концентрация вытесняющего иона, мг. экв/мл;

V — объем равновесного раствора, мл; z_1, z_2 — валентности обменивающихся ионов; a_m — предельная сорбция, мг. экв/г; g — навеска сорбента, г;

$\tilde{K}_c$ — концентрационная постоянная уравнения изотермы.

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что в водной среде величина сорбции ионов калия смешанным слоем ионитов почти на 0,7 мг. экв/мл превышает величину раздельной сорбции. Такое увеличение сорбции ионов калия объясняется сдвигом обменного равновесия вправо вследствие образования слабо диссоциированного гидрата окиси аммония. Кроме того, повышенные значения pH раствора при сорбции смешанным слоем также способствовали лучшей сорбируемости ионов калия. Сорбция ионов калия на водородной форме катионита протекает лучше, чем на аммонийной, что связано с различными размерами обменивающихся ионов и низкими значениями pH растворов. Величина сорбции ионов калия смешанным слоем ионитов на 0,5 мг. экв/мл больше, чем при раздельном обмене, что можно объяснить влиянием и свойством гидрофосфат-ионов в жидкой фазе. Поведение этой же системы в спиртоводной среде характеризуется значительно лучшей сорбцией ионов калия, превышающей величину сорбции в водной среде почти на 0,5 мг. экв/мл при раздельной сорбции и на 0,75 мг. экв/мл при сорбции из смешанного слоя. Последнее можно объяснить влиянием растворителя с более низким значением диэлектрической проницаемости и меньшей константой диссоциации образовавшихся соединений. Правомерность величины сорбции ионов удовлетворительно подтверждается значением полученных констант обмена.

Таблица 1
Обмен ионов K^+ на индивидуальном и смешанном слое ионитов
из водного и метаноловодного растворов

C_0 мг. экв/мл	H ₂ O				H ₂ O				50% CH ₃ OH+50% H ₂ O			
	KV-2-NH ₄ ⁺		KV-2-NH ₄ ⁺ AB-16-OH ⁻		KV-2-NH ⁺		KV-2-NH ⁺ AB-16- ²⁻ -HPO ₄ ²⁻		KV-2-NH ⁺		KV-2-NH ⁺ AB-16- ²⁻ -HPO ₄ ²⁻	
	a	x	a	x	a	x	a	x	a	x	a	x
0,125	1,30	0,151	1,96	0,363	1,55	0,219	2,00	0,381	2,43	0,550	2,75	0,775
0,100	1,20	0,164	1,85	0,420	1,45	0,247	1,95	0,473	2,25	0,654	2,50	0,832
0,075	1,10	0,189	1,80	0,568	1,35	0,296	1,90	0,647	2,05	0,770	2,25	0,962
0,050	0,97	0,234	1,70	0,876	1,28	0,438	1,85	1,090	1,80	1,010	2,05	1,430
a_m	2,82±0,08		2,04±0,22		1,75±0,07		2,05±0,12		2,83±0,10		3,28±0,18	
$\tilde{K}_c$	8,05±0,39		0,39±0,02		1,14±0,08		0,0125±0,0002		1,1±0,008		0,734±±0,004	
pH	5,4—6,2		8,8—8,9		1,7—1,8		5,8—6,0		1,6—1,7		6,0—6,2	

Обменная сорбция анионов (табл. 2) характеризуется несколько заниженными величинами, однако закономерность перехода от водной среды к смешанному растворителю для сорбции анионов на индивидуальных ионитах и их смесях полностью повторяет закономерность, найденную для катионов. Так, сорбция ионов Cl^- смешанным слоем в два раза больше сорбции при раздельном поглощении, что объясняется образованием гидроокиси аммония в равновесном растворе.

Таблица 2

Обмен ионов Cl^- на индивидуальном и смешанном слое ионитов из водного и метаноловодного растворов

C_0 мг · экв/мл	H_2O				$50\% \text{CH}_3\text{OH} + 50\% \text{H}_2\text{O}$			
	AB-16- OH^-		AB-16 OH^- +KV-2- NH_4^+		AB-16- OH^-		AB-16- OH^- + +KV-2- NH_4^+	
	a	x	a	x	a	x	a	x
0,150	0,23	0,0350	0,45	0,0139	0,40	0,0108	0,81	0,0462
0,125	0,21	0,0359	0,42	0,0146	0,36	0,0116	0,75	0,0480
0,100	0,19	0,0369	0,38	0,0150	0,34	0,0120	0,69	0,0521
0,075	0,17	0,0395	0,35	0,0171	0,30	0,0128	0,62	0,0532
0,050	0,14	0,0403	0,30	0,0191	0,22	0,0150	0,53	0,0620
a_m	$0,43 \pm 0,004$		$0,82 \pm 0,03$		$0,82 \pm 0,05$		$1,35 \pm 0,10$	
K_c	$4,81 \pm 0,33$		$2,73 \pm 0,12$		$3,98 \pm 0,27$		$1,43 \pm 0,09$	
pH	8,8—8,9		8,8—8,9		8,8—8,9		8,7—8,8	

Влияние смешанного растворителя на обмен анионов при индивидуальной сорбции сказывается на увеличении сорбции ионов Cl^- почти в два раза. Что же касается величин сорбции смешанным слоем, то они превышают величины сорбции при индивидуальном обмене в два раза. Характерно то, что влияние смешанного слоя в случае обмена анионов проявляется значительно эффективнее, чем при сорбции катионов.

Из полученных экспериментальных данных видно, что сорбция смешанным слоем ионитов лучше протекает из спиртоводной среды, т. е. из среды с меньшим значением диэлектрической проницаемости, при соответствующем подборе форм ионитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петрищев К. П., Караваев М. М., Давыдов А. Т. Получение метанола с низкой электропроводностью. — В кн.: Ионнообменные материалы в науке и технике. М., 1969, с. 54—57.
- Петрищев К. П., Давыдов А. Т. Влияние неводного растворителя на обменную сорбцию алифатических аминов. — «Журн. физ. хим.», 1970, т. 44, № 2, с. 499—501.
- Богатырев В. Л. Иониты в смешанном слое. Л., «Химия», 1968. 207 с.
- Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М., «Химия», 1960. 355 с.
- Давыдов А. Т., Скоблионок Р. Ф. Количественные закономерности обмена катионов в смешанных средах. — «Тр. НИИ химии и хим. фак-га Харьк. ун-та», 1953, т. 10, с. 193—195.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИССОЦИИИ NaJ В СМЕСЯХ АЦЕТОНИТРИЛА И МЕЗИТИЛЕНА

Повышение интереса к исследованиям в смешанных растворителях объясняется прежде всего их большим практическим значением. Кроме того, эти исследования играют важную роль в становлении теории растворов. В работе [1] показано влияние структурных изменений растворителя на термодинамические характеристики диссоциации электролитов в *n*-спиртах. В целях дальнейшего выяснения влияния природы межмолекулярного взаимодействия изучены термодинамические характеристики диссоциации (ΔG_s , ΔH_s , ΔS_s) NaJ в 11 смесях ацетонитрила и мезитилена. Ацетонитрил очищали по описанной методике [2], мезитилен использовали марки х. ч. Чистоту контролировали по плотности, вязкости, а в случае ацетонитрила еще и по электропроводности. NaJ был квалификации осч.

Термодинамические характеристики диссоциации NaJ рассчитывали из температурной зависимости констант диссоциации как указано в работе [1]. Константы диссоциации NaJ были найдены из концентрационной зависимости электропроводности при температуре 5, 15, 25, 35, 45°C методом последовательных приближений с использованием уравнения Шидловского. Результаты расчета приведены в таблице.

Положение равновесия процесса диссоциации с термодинамической точки характеризуется изменением свободной энтальпии диссоциации (ΔG_s), величина и знак которой согласно уравнению

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s$$

определяются энтальпийной (ΔH_s) и энтропийной ($-T\Delta S_s$) составляющими. В исследованном интервале температур энтальпия и энтропия диссоциации остаются практически постоянными.

Свободная энтальпия диссоциации NaJ увеличивается с ростом концентрации мезитилена и температуры и является линейной функцией последней. Уменьшение экзотермичности ΔG_s с повышением концентрации неполярного компонента и температуры указывает на то, что процесс диссоциации NaJ энергетически затрудняется (см. таблицу). По характеру изменения на зависимостях ΔG_s от состава при всех температурах можно выделить два участка: 1) незначительное увеличение ΔG_s с изменением состава смесей, содержащих менее 45 мол. % мезитилена (диэлектрическая проницаемость $\epsilon \geq 12$); 2) более резкий рост ΔG_s с изменением состава смесей с $\epsilon < 12$.

Во всех смесях при изученных температурах $\Delta H_s < 0$, что способствует процессу диссоциации NaJ, а $(-T\Delta S_s) > 0$, что противодействует этому процессу. С повышением температуры $-T\Delta S_s$ увеличивается, что также противодействует диссоциации NaJ. Изменение ΔG_s во всех смесях для рассмотренного интервала температур определяется преобладающим влиянием энтропийной составляющей ($-T\Delta S_s$), т. е. структурные изменения в растворе в процессе диссоциации NaJ имеют существенное значение.

Как видно из таблицы, с ростом концентрации неполярного компонента, примерно до 15 мол. %, уменьшается экзотермичность ΔH_s и ΔS_s . При дальнейшем добавлении мезитилена, примерно до 35—40 мол. %, ΔH_s , ΔS_s становятся более экзотермичными. В смесях, содержащих более 35—40 мол. % мезитилена, величины ΔH_s становятся менее экзотермичными, а ΔS_s практически остаются постоянными. Следует отметить качественное согласие между характером изменения энтальпий и энтропий активации вязкого течения [3] и диссоциации NaJ с изменением состава смешанного растворителя.

Такой характер изменения термодинамических характеристик диссоциации NaJ в смесях ацетонитрила и мезитилена связан, вероятно, со структурными изменениями в системе. Результаты вискозиметрического исследова-

**Термодинамические характеристики диссоциации NaJ в смесях
ацетонитрила и мезитилена**

Мольная доля C_6H_{12}	ΔG_g , ккал/моль, при температурах, °C					ΔH_g ккал/моль	$-T \Delta S_g$, ккал/моль, при температурах, °C				
	5	15	25	35	45		5	15	25	35	45
0,04	2,08	2,21	2,38	2,60	2,76	2,83	4,86	5,04	5,22	5,39	5,56
0,10	2,20	2,39	2,56	2,70	2,83	1,85	4,11	4,26	4,41	4,56	4,71
0,13	2,35	2,55	2,70	2,84	2,98	1,68	4,09	4,23	4,38	4,53	4,67
0,19	2,55	2,72	2,86	2,98	3,11	1,61	4,17	4,32	4,47	4,62	4,71
0,22	2,69	2,88	3,05	3,19	3,33	1,78	4,50	4,67	4,83	4,99	5,15
0,26	2,85	3,06	3,23	3,39	3,53	1,93	4,81	4,98	5,15	5,33	5,50
0,29	3,20	3,32	3,54	3,74	3,92	2,06	5,23	5,41	5,60	5,79	5,98
0,34	3,42	3,68	3,88	4,08	4,26	2,14	5,62	5,82	6,02	6,22	6,42
0,39	3,81	4,03	4,25	4,46	4,65	2,01	5,84	6,05	6,26	6,47	6,68
0,44	4,05	4,28	4,49	4,67	4,87	1,91	5,98	6,19	6,41	6,62	6,84
0,58	5,43	5,66	5,87	6,10	6,32	0,72	6,14	6,36	6,58	6,81	7,03

ния [3] системы ацетонитрил — мезитилен указывают на наличие слабого межмолекулярного взаимодействия между компонентами, что отражается на сольватационных эффектах и на диссоциации NaJ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкодин А. М., Курова Т. И., Вьюнник И. Н. Термодинамика диссоциации I—I валентных электролитов в спиртах алифатического ряда. — «Укр. хим. журн.», 1975, т. 41, вып. 8, с. 795—800.
2. Органические растворители. М., Изд-во иностр. лит. 1958. 518 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.
3. Исследование влияния температуры на физико-химические свойства двойных жидких систем: ацетонитрил — бензол, ацетонитрил — мезитилен, ацетонитрил-хлороформ, диметилформамид — этиловый спирт. — «Тезисы докл. I Укр. респ. совещания по физ.-хим. анализу». Полтава, 1975, с. 9. Авт.: И. Н. Вьюнник, А. М. Жолновач, А. М. Шкодин, Л. В. Шкодина.

СОДЕРЖАНИЕ

Горбачев С. В. Электропроводность растворов при высоких температурах	3
Степанов В. Б., Пузанов А. Н., Дыбский В. К. Низкочастотная бесконтактная кондуктометрия. Решение схемотехнических задач	6
Фиалков Ю. Я. Кондуктометрия как метод физико-химического анализа жидких систем	9
Барабанов В. П. Электропроводность растворов полиэлектролитов	16
Усиков С. В. Кондуктометрия и диэлектрометрия растворов при низких и высоких частотах	19
Худякова Т. А., Востоков В. М. Кондуктометрия в контроле производства	25
Шкодин А. М., Подолянко В. А. Электропроводность неводных растворов электролитов	29
Лопатин Б. А., Лошкарев Г. Л. Эквивалентная электрическая схема замещения высокочастотной емкостной ячейки для концентрированных растворов электролитов	35
Калинина А. Г., Крюков П. А. Влияние давления на электропроводность растворов слабых электролитов	36
Смоляков Б. С. Предельная эквивалентная электропроводность ионов в воде при температуре до 200°C	37
Ларионов Э. Г. К расчету предельной электропроводности электролитов при высоких давлениях	39
Беспрозванный Б. С. О некоторых метрологических возможностях емкостных бесконтактных ячеек	40
Старобинец Г. Л., Петрашкевич С. Ф., Овсянко Л. М., Рахманько Е. М., Брезовская Л. А. Изучение методом электропроводности ионной ассоциации в среде алифатических спиртов и их бинарных смесей с углеводородами	41
Лысенко Ю. А., Пинчук В. В. Генерация ионов ионогенными комплексами в растворах галогенидов III—V групп в сложных эфирах	42
Вьюнник И. Н., Галушков П. А., Курова Т. И. Влияние структуры спиртов алифатического ряда на электролитные свойства	43
Максимова И. Н., Правдин Н. П., Сергеев С. В., Федотов Н. В. Изучение электропроводности водных растворов кислот, щелочей и солей в широком диапазоне температур и концентраций	44
Шевчук В. Г., Кузьменко А. Ф. Электропроводность растворов и растворимость хлоридных солей лития, кальция и никеля в метанольной среде и воде при температуре 25°C	46
Эйчис В. Н., Житомирский А. Н. Оценка влияния растворителя на подвижность ионов по термодинамическим параметрам активации электропроводности и вязкого течения	47
Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Закономерности изменения приведенной электропроводности растворов сильных протонных кислот в двойных смешанных растворителях	48
Веселовский П. Ф. К вопросу о теории электропроводности растворов электролитов	50

Крунчак Е. Г., Веселовский П. Ф., Комаров Е. В. К вопросу об электропроводности растворов NaI в неводных средах	51
Пирцхалава Н. И., Центовский В. М., Мачаидзе З. И. Электропроводность галогенидов тетрафенилфосфония в алифатических спиртах.	51
Паус К. Ф. Электростатическое взаимодействие в жидкостях	53
Дзабиева Л. Б. Кондуктометрический метод исследования структуры капиллярно-пористых тел	53
Ионатамишвили Т. В., Иванов Т. Н., Войцеховская Н. Ф., Чанишвили Г. В., Ратианидзе Н. Н. О разработке ГОСТа на стандартные растворы удельной электропроводности.	55
Яргулова А. М., Конев Д. Г., Чанишвили Г. В., Мациевский В. А., Борчашвили А. Э. Методы и средства поверки лабораторных кондуктометров	56
Шморгун В. И., Клименко В. Т., Веретельник Н. Я., Горбатенко В. И. Использование удельной электропроводности растворов в многопараметрических анализаторах.	57
Клименко В. Т., Шморгун В. И., Михайлов Ю. А., Кроленко А. Г. Анализ двухкомпонентных сред по удельной электропроводности	57
Дыбский В. К. Температурный корректор кондуктометрических анализаторов	58
Токаев С. К. К анализу точности температурной поправки в кондуктометрических концентратомерах	59
Самойленко А. Д. Измерение концентрации ионов с помощью графитовых электродов, поляризуемых переменным током.	61
Стальнов П. И., Панков О. М., Андросов В. И., Попов В. С. Разработка и исследование точных методов температурной коррекции автоматических кондуктометров	62
Галочкин А. И., Бугаева Л. И., Чемерис М. М., Сиянко П. И. Метод ВЧ-кондуктометрии в изучении механизмов органических реакций	63
Чемерис М. М., Галочкин А. И. Сравнительная оценка кислотно-основных свойств органических соединений методом ВЧ-кондуктометрии	64
Макарченко С. С., Меркушев Е. Б. Исследование обменной реакции фенилдиозокарбоксилатов с карбоновыми кислотами методом ВЧ-кондуктометрии	65
Наумов Н. П., Наумова Л. Н. К определению предельной эквивалентной электропроводности бихромат-иона	66
Наумов Н. П., Наумова Л. Н. Применение кондуктометрии для определения коэффициента диффузии в неизотермических условиях.	66
Куликов Б. А., Куликова Н. В. Применение кондуктометрии для исследования кинетики растворения кристаллов.	67
Арбатский А. П. Применение ЭВМ в кондуктометрическом анализе.	69
Александров В. В., Беспалый Б. Н., Иванова Г. М. Коэффициенты активности HCl в системе этиленгликоль — вода при различных температурах	70
Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. Рефракция салицилата натрия в ацетон-водных смесях	72
Телетов С. Г., Калмыков М. А., Шульце Б. Изучение коллоидно-химической характеристики шламов из окислов металлов в производствах	73
Жолновач А. М. Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и плотности в системе ацетонитрил — мезитилен	77
Грицан Д. Н., Джелали В. В., Шатровский Г. Л. Импедансметрия редокс-систем. I	80
Грицан Д. Н., Ларин В. И., Шатровский Г. Л., Ларина Л. С., Златопольская Э. М. Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. XIII	86

Пенцова Г. В., Радченкова А. П. Влияние полиоксиэтиленового эфира дитретичного бутилфенола (ДБ) на катодную поляризацию при электроосаждении кадмия из растворов сульфата	90
Калугин В. Д., Касатонova Р. Е. Исследование электрохимической устойчивости изоамилового спирта в связи с выяснением его роли в возникновении автоколебаний потенциала кадмиевого электрода	92
Гершунс А. Л., Пустовар П. Я. Исследование купра-комплексов 2-(хинолил-2)-5,6-бензоцинхолиновой кислоты и ее производных	95
Верховод В. М., Лаврушин В. Ф. Спектрофотометрическое исследование основности производных нитротнфенового ряда.	97
Цукерман С. В., Данильченко Э. В., Масленникова В. П., Лаврушин В. Ф. ИК-спектры изомерных бис (Δ^2 -пиразолинил)-аренов	100
Гуляева Н. И., Федорова Л. С. К вопросу о реакционной способности аминопроизводных бензофенона по данным реакции с пикрилхлоридом в нитробензоле	105
Давыдов А. Т., Бобок Е. Б., Гаврилина Л. В. Влияние смешанных растворителей на ионообменную сорбцию в смешанном слое ионитов.	107
Вьюнник И. Н., Жолновач А. М. Исследование термодинамических характеристик диссоциации NaI в смесях ацетонитрила и мезитилена.	110

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 139

Вопросы электрохимии

Редактор *Л. Ф. Кизилова*
 Художественный редактор *А. С. Романова*
 Технические редакторы *Л. Т. Момот,*
Г. П. Александрова
 Корректоры *Л. П. Пипенко, Л. А. Федоренко.*

Сдано в набор 30/III 1976 г. Подписано в печать 24/IX 1976 г.
 Формат 60×90 1/16 Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 7,75.
 Уч.-изд. л. 10. Тираж 1000. Заказ 796. БЦ 50209. Цена 67 коп.

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

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

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.8

Электропроводность растворов при высоких температурах. Горбачев С. В. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 3—5.

Рассматриваются вопросы исследования влияния температуры и других факторов на электропроводность растворов. Автор полагает, что область исследования электропроводности растворов при повышенных температурах дает не только сведения, необходимые для промышленности, но и обнаруживает явления, представляющие интерес для общей теории растворов.

УДК 543.257.5.08

Низкочастотная бесконтактная кондуктометрия. Решение схемотехнических задач. Степанов В. Б., Пузанов А. Н., Дыбский В. К. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 6—9.

Рассматриваются основные требования, предъявляемые к кондуктометрическим анализаторам общепромышленного назначения. Освещаются преимущества низкочастотной бесконтактной кондуктометрии. Анализируются схемотехнические решения некоторых узлов бесконтактных кондуктометров.

Ил. 2. Список лит. 4 назв.

УДК 541.13

Кондуктометрия как метод физико-химического анализа жидких систем. Фиалков Ю. Я. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 9—15.

Рассмотрены некоторые вопросы современного состояния кондуктометрического метода физико-химического анализа двойных жидких систем. Основное внимание уделено приложению кондуктометрии для решения задач физико-химического анализа: установлению факта, стехиометрии и степени химического взаимодействия в жидкой системе.

Ил. 6. Список лит. 19 назв.

УДК 541.13

Электропроводность растворов полиэлектролитов. Барабанов В. П. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 16—19.

Приводятся некоторые результаты, полученные в лаборатории Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова при изучении электропроводности неводных растворов полиэлектролитов. Предложены эмпирические уравнения, отражающие ионогенную способность полимера и процессы противоионной ассоциации, наиболее полно описывающие концентрационную зависимость эквивалентной электропроводности растворов полиэлектролитов.

Список лит. 16 назв.

УДК 541.8

Кондуктометрия и диэлектрометрия растворов при низких и высоких частотах. Усиков С. В. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 19—25.

Указывается, что изучение во взаимосвязи вопросов метрологии электропроводности и диэлектрической проницаемости измерений ряда других электрических параметров жидкостей, обладающих различной проводимостью, а также изучение свойств явлений, сопровождающих эти измерения, позволяет разобраться в ряде противоречивых данных и наблюдений, описанных в литературе. На основании уравнения Максвелла для проводимости жидкости, помещенной во внешнее синусоидальное электромагнитное поле, выводятся условия для надежного определения диэлектрической проницаемости и проводимости жидкости.

Табл. 1. Ил. 7. Список лит. 4 назв.

УДК 548.257

Кондуктометрия в контроле производства. Худякова Т. А., Востоков В. М. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 25—29.

В контроле производства применяются методы кондуктометрического титрования. При этом используют реакции нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования. В работе рассмотрены также некоторые характерные примеры кондуктометрического и хронокондуктометрического титрования индивидуальных электролитов и их смесей в водных, водно-органических и неводных растворах.

Список лит. 20 назв.

УДК 541.8.541.13

Электропроводность неводных растворов электролитов. Шкодин А. М., Подолянко В. А. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 29—34.

Рассмотрены некоторые итоги исследований электропроводности растворов электролитов в зависимости от концентрации электролита, состава, химических и физических свойств растворителя, размеров и свойств электролита. Отмечено особое поведение растворов электролитов в области диэлектрических проницаемостей ~ 12 — 15 , что указывает на существование универсальных зависимостей свойств от диэлектрических свойств растворителей, хотя и осложненных химической спецификой отдельных классов растворителей. В этой же области диэлектрических проницаемостей имеются экстремальные точки на зависимостях термодинамических характеристик диссоциации (ΔG , ΔS , ΔH). Существенно, что различные эффекты, обнаруженные в изменении свойств растворов электролитов, коррелируются с изменением свойств самих растворителей.

Ил. 7. Список лит. 10 назв.

УДК 543.257

Эквивалентная электрическая схема замещения высокочастотной емкостной ячейки для концентрированных растворов электролитов. Лопатин Б. А., Лошкарёв Г. Л. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 35—36.

Рассматриваются эквивалентные схемы замещения емкостной ячейки для характеристической кривой с инверсией хода зависимости $f - \lg \kappa$ (C , $1/R$). Особое внимание уделяется области кривой, соответствующей концентрированным растворам. Приводятся схемы, учитывающие диэлектрические потери и магнитную составляющую поля.

Ил. 2. Список лит. 7 назв.

УДК 541.133

Влияние давления на электропроводность растворов слабых электролитов. Калинина А. Г., Крюков П. А. «Вестн. Харьков. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 36—37.

Изучено влияние давления в интервале 1 — 7000 кгс/см² при температуре 25°C на электропроводность растворов и константы диссоциации слабых кислот двух типов: ионогенных — уксусной и бензойной, биполярных — сульфаниловой и метаниловой.

Найдено значительное возрастание электропроводности растворов уксусной и бензойной кислот при повышении давления за счет увеличения значений констант диссоциации этих кислот с ростом давления. Обнаружен аномальный характер зависимости электропроводности растворов сульфаниловой и метаниловой кислот, обусловленный уменьшением констант диссоциации этих кислот при сжатии.

УДК 541.8

Предельная эквивалентная электропроводность ионов в воде при температуре до 200°C. Смоляков Б. С. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 37—39.

Проведено систематическое изучение электропроводности разбавленных водных растворов 1:1 и 2:1 электролитов при температуре до 200°C. Для экстраполяции значений эквивалентной электропроводности λ к состоянию бесконечного разведения применялись аналитические зависимости λ от концентрации. Найденные значения λ_0 были разделены на ионные составляющие на основе данных Смита и Дисмукса для чисел переноса NaCl. Приведены ионные составляющие λ_{0i} для 19 ионов при температуре от 25 до 200°C через 25°C. В широком интервале температур логарифм произведения λ_{0i} на вязкость воды является линейной функцией обратной температуры, что объяснено постоянством разности энергий активации элементарных перемещений ионов в воде и частиц самой воды.

Табл. 1.

УДК 541.13

К расчету предельной электропроводности электролитов при высоких давлениях. Ларионов Э. Г. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 39—40.

На основании теории Эйринга, используя принцип линейности свободных энергий и простое эмпирическое выражение для L -расстояния единичного перескока иона из одного положения равновесия в другое, предложено уравнение, позволяющее из известных значений предельной электропроводности вдоль кривой насыщенного пара рассчитать значение электропроводности при высоких температурах и давлениях.

УДК 543.257

О некоторых метрологических возможностях емкостных бесконтактных ячеек. Беспрозванный Б. С. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 40—41.

Предложен метод измерения проводимости и емкости раствора путем измерения только реактанса или только активной составляющей адмиттанса бесконтактной емкостной ячейки. Используются две возможности: измерение с переменным межэлектродным расстоянием и измерение на двух частотах. Экспериментальная проверка предложенных методов подтвердила их работоспособность.

Список лит. 2 назв.

УДК 541.13.541.8

Изучение методом электропроводности ионной ассоциации в среде алифатических спиртов и их бинарных смесей с углеводородами. Старобинец Г. Л., Петрашкевич С. Ф., Овсянко Л. М., Рахманько Е. М., Брезовская Л. А. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 41—42.

Методом электропроводности изучена ассоциация галогенидов ряда основных красителей в трех алифатических спиртах нормального строения при пяти температурах и в бинарных смесях спиртов с гексаном, четыреххлористым углеродом, дихлорэтаном, нитробензолом и амилцетатом при 20°C. Рассчитаны значения параметра a — расстояния наибольшего сближения ионов. Обнаружено, что структура раствора оказывает сильное влияние на величину a и константу ассоциации.

УДК 541.13.541.8

Генерация ионов ионогенными комплексами в растворах галогенидов III—V групп в сложных эфирах. Лысенко Ю. А., Пинчук В. В. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 42—43.

На основании исследования электромиграции по предложенной методике высших галогенидов III—V в сложных эфирах и некоторых протогенных растворителях показана возможность экспериментального разделения неводных систем по предложенной классификации, установлен состав и строение ионов, показана связь между классическими изотермами электропроводности и электромиграционными кривыми, найден ряд корреляций между константами Тафта, стерическими и другими эффектами и составом ионов. Выяснены условия генерации карбониевых ионов.

Список лит. 2 назв.

УДК 02.12.02.02

Влияние структуры спиртов алифатического ряда на электролитные свойства. И. Н. Вьюнник, П. А. Галушков, Т. И. Курова. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 43—44.

Проанализировано изменение некоторых свойств растворов 1—1-валентных электролитов в 10 спиртах алифатического ряда. Изменение свойств растворов ($\Delta G_{\lambda_0}^*$, $Ig\lambda_0\eta_0$, энтальпии сольватации ионных пар, энтропии и энтальпии диссоциации LiCl и NaI, энтропии и энтальпии сольватации NaI) находится в хорошем согласии с делением спиртов алифатического ряда на три группы. Свойственные каждой группе подобию в структуре отражаются и на свойствах растворов электролитов.

Ил. 3.

УДК 541.13

Изучение электропроводности, водных растворов, кислот, щелочей и солей в широком диапазоне температур и концентраций. Максимова И. Н., Правдин Н. П., Сергеев С. В., Федотов Н. В. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 44—45.

Кратко перечислены основные выводы, сделанные в результате исследований высокотемпературной электропроводности. Наличие максимума на температурной зависимости электропроводности связано с образованием ионных ассоциатов, существование которых подтверждено различными методами. Наличие температурного максимума предельной электропроводности в растворах кислот и щелочей объяснено уменьшением доли эстафетного механизма переноса ионов водорода и гидроксила. Определены трансляционные числа гидратации, установлено отсутствие их аддитивности и уменьшение с увеличением концентрации и температуры. Найденные закономерности в изменении электропроводности описаны эмпирическими уравнениями.

Список лит. 7 назв.

УДК 546 131.547.261

Электропроводность растворов и растворимость хлоридных солей лития, кальция и никеля в метанольной среде и воде при температуре 25°C. Шевчук В. Г., Кузьменко А. Ф. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 46—47.

Приводятся результаты по изучению растворимости, электропроводности, плотности, показателя преломления и вязкости насыщенных растворов систем, состоящих из хлоридов лития, кальция и никеля в воде и метаноле при температуре 25°C.

Табл. 1.

УДК 541.135.21

Оценка влияния растворителя на подвижность ионов по термодинамическим параметрам активации электропроводности и вязкого течения. Эйчис В. Н., Житомирский А. Н. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 47—48.

Рассматривается возможность получения информации о влиянии структурных особенностей растворителя на подвижность ионов, основываясь на сведениях об изменениях энтропии в процессах активации вязкого течения растворителя и электропроводности электролитного раствора в этом растворителе.

Список лит. 2 назв.

УДК 541.135.21

Закономерности изменения приведенной электропроводности растворов сильных протонных кислот в двойных смешанных растворителях. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 48—49.

Методом электропроводности получены данные для зависимости растворов серной и трифторметансерной кислот от состава двойных смешанных растворителей, образованных диметилсульфоксидом либо пиридином с пропиленкарбонатом, нитробензолом, ацетонитрилом, 1,2-дихлорбензолом, четыреххлористым углеродом, бензолом, гексаном.

Ил. 2. Список лит. 3 назв.

УДК 541.13.541.8

К вопросу о теории электропроводности растворов электролитов. Веселовский П. Ф. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 50.

Показано, что в растворах электролитов в отличие от чистых растворителей $\gamma_{g,x}$ (температурный коэффициент структурного фактора g , рассчитанный из данных по электропроводности x) отражает структурные изменения, обусловленные наличием в растворе ионов NaI, а $\gamma_{g,\eta}$ (температурный коэффициент структурного фактора, рассчитанный из данных по вязкости) — лишь структурные изменения, присущие растворителю. Влияние двух противодействующих факторов: разрушение структуры растворителя и формирование структуры NaI проявляется также и в зависимостях x , g от концентрации NaI. Полученные результаты находятся в согласии с представлениями о том, что в основе вязкого течения, электропроводности, диэлектрической релаксации лежит единый механизм кооперативных перегруппировок.

УДК 541.8

К вопросу об электропроводности растворов NaI в неводных средах. Крунчак Е. Г., Веселовский П. Ф., Комаров Е. В. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 51.

Измерена электропроводность растворов NaI в алифатических спиртах (метилом, этиловом, пропиловом, бутиловом, изопропиловом, изо-, втор- и трет-бутиловом) в широком интервале концентраций и температур. Из полученных данных по методу Веселовского рассчитаны значения фактора структуры g и его температурного коэффициента γ_g . Обсуждается влияние концентрации электролита и температуры на структуру растворов.

УДК 541.13.541.8

Электропроводность галогенидов тетрафенилфосфония в алифатических спиртах. Пирцхалава Н. И., Центовский В. М., Мачаидзе З. И. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 51—52.

Измерена эквивалентная электропроводность разбавленных (10^{-2} — 10^{-4} г. экв./л) растворов хлорида (I) и бромидов (II) тетрафенилфосфония в этаноле (III), пропаноле (IV) и изопропаноле (V) при 25°C.

Точность термостатирования $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Погрешность измерения $\pm 0,1\%$. Установлено, что (I) и (II) в (II), (IV) и (V) неассоциированы. С помощью ЭВМ методом наименьших квадратов рассчитаны значения λ_0 и a из уравнения Фуосса—Онагера—Скиннера. Константы диссоциации рассчитаны по методу Брея—Крауса.

По найденным величинам λ_0 электролитов, рассчитаны подвижности отдельных ионов, а также их радиусы по Стоксу $r_s^\pm$.

Табл. I. Список лит. 4 назв.

УДК 541.8

Электростатическое взаимодействие в жидкостях. Паус К. Ф. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 53.

На основании простых электростатических рассуждений делается вывод, что гидратная оболочка однозарядных ионов с кристаллографическим радиусом меньше $1,65 \text{ \AA}$ (двухзарядных меньше $0,94 \text{ \AA}$) не может образоваться за счет действия электростатических сил.

УДК 541.13.541.8

Кондуктометрический метод исследования структуры капиллярно-пористых тел. Дзэбиева Л. Б. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 53—54.

Приводится соотношение, позволяющее определить проводящую пористость материала при заданной температуре. По этому соотношению и экспериментальным данным об изменении электросопротивления системы при понижении температуры можно проследить кинетику кристаллизации насыщенной жидкости, которая дифференцированно отражает структурную пористость материала вследствие зависимости температуры кристаллизации жидкости от диаметра сорбирующего ее капилляра.

УДК 541.8

О разработке ГОСТа на стандартные растворы удельной электропроводности. Ионатамишвили Т. В., Иванов Т. Н., Войцеховская Н. Ф., Чанишвили Г. В., Ратианидзе Н. Н. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 55.

Рассмотрен вопрос разработки ГОСТа на стандартные растворы удельной электропроводности, которыми будут пользоваться при калибровке ячеек проводимости. Отмечена актуальность постановки и решения данного вопроса проводимости. Отмечена актуальность постановки и решения данного вопроса.

Высказывается предположение о том, что с помощью рекомендуемых стандартных растворов можно калибровать ячейки проводимости в широком диапазоне измерений удельной электропроводности $1-1 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$.

Список лит. 4 назв.

УДК 541.13.541.8

Методы и средства поверки лабораторных кондуктометров. Яргулова А. М., Конев Д. Г., Чанишвили Г. В., Мацеевский В. А., Борчашвили А. Э. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 56.

В основу поверки лабораторных кондуктометров положен метод сравнения поверяемого прибора с показаниями образцовой кондуктометрической установки УОК-1 кл. 0,15 или с удельной электропроводностью стандартных растворов. Когда экономически не целесообразно приобретение установки УОК-1, рекомендуется использование стандартных растворов по ГОСТ «Кондуктометрия. Растворы стандартные удельной электропроводности». В проекте ГОСТа даны рекомендации по выбору растворов в зависимости от проверяемого диапазона, по выбору термостатирующей жидкости, методика определения основной приведенной погрешности поверяемого прибора.

УДК 537.311.083.9

Использование удельной электропроводности растворов в многопараметрических анализаторах. Шморгун В. И., Клименко В. Т., Веретельник Н. Я., Горбатенко В. И. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 57.

Рассмотрен вопрос использования удельной электропроводности и плотности для анализа двухкомпонентных растворов многопараметрическим вычислительным методом.

УДК 537.311.038.9

Анализ двухкомпонентных сред по удельной электропроводности. Клименко В. Т., Шморгун В. И., Михайлов Ю. А., Кроленко А. Г. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 57—58.

Рассмотрен вопрос использования удельной электропроводности для анализа многокомпонентных растворов. Если при разбавлении двухкомпонентного раствора водой в несколько раз его удельная электропроводность изменяется не пропорционально, то для анализа его многопараметрическим вычислительным методом достаточно измерить удельную электропроводность не разбавленного и разбавленного растворов и по алгоритму определить содержание компонент.

УДК 543.257.5.08

Температурный корректор кондуктометрических анализаторов. Дыбский В. К. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 58—59.

Приводится аналитическая зависимость, связывающая текущее значение удельной электропроводности анализируемой среды, удельную электропроводность среды, приведенную к температуре градуировки, и температуру среды, служащая основой алгоритма для построения аналогичного вычислительного устройства. Описана структурная схема корректора, реализующего этот алгоритм, основным элементом которого является операционный усилитель.

Ил. 1.

УДК 62.555.621

К анализу точности температурной поправки в кондуктометрических концентромерах. Токаев С. К. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 59—61.

Исследуется точность системы температурной поправки для концентромеров серной кислоты в принятых граничных условиях.

Приводятся аналитические зависимости расчета погрешности термопоправки с линейным термосопротивлением и электролитической ячейкой (электролитическим термометром сопротивления).

Рекомендуются условия для частоты измерительного тока и сопротивления ячейки при бесконтактном способе измерения электропроводности на основе двухтрансформаторного моста с «жидкостным витком связи».

Ил. 2. Список лит. 3 назв.

УДК 541.134

Измерение концентрации ионов с помощью графитовых электродов, поляризуемых переменным током. Самойленко А. Д. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 61—62.

Анализируются результаты испытания датчиков, разрабатываемых для автоматического контроля концентрации растворов в производственных процессах. Отмечаются достоинства и недостатки датчиков.

УДК 543.257.5

Разработка и исследование точных методов температурной коррекции автоматических кондуктометров. Стальнов П. И., Панков О. М., Андронов В. И., Попов В. С. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 62—63.

Рассматриваются вопросы повышения точности автоматических кондуктометров с одновременным расширением диапазона измерения. Для этих целей разработан цифровой кондуктометр для слабой азотной кислоты с пределами измерения 45—60%.

Весь диапазон измерения разбит на пять автоматически переключающихся поддиапазонов. Температурная коррекция может осуществляться двумя способами: с помощью пяти эталонных ячеек, каждая из которых работает в своем поддиапазоне и блоком температурной коррекции, на который подаются текущие значения температуры и концентрации.

Список лит. 4 назв.

УДК 543.547.1

Метод ВЧ-кондуктометрии в изучении механизмов органических реакций. Галочкин А. И., Бугаев А. И., Чемерис М. М., Сиянко П. И. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 63—64.

Методом ВЧ-кондуктометрии изучали реакции ацилирования хлорангидридами карбоновых кислот и фосфорилирования хлорангидридами 0,0-диалкилтиофосфорных фенолов, ароматических и алифатических спиртов, ацилирования *N*-замещенных мочеви́н хлорангидридами *N*-ациламинокислот, прямого иодирования карбонилсодержащих соединений алифатического ряда и переацилирования арилидозокарбоксилатов алифатическими и ароматическими кислотами.

Приводится классификация реакционных кинетических рК-кривых. Показана возможность определения по рК-кривым кинетических и энергетических параметров отдельных стадий химических реакций, определения выхода конечного продукта.

Ил. 1.

УДК 543.241 : 547.759.32

Сравнительная оценка кислотно-основных свойств органических соединений методом ВЧ-кондуктометрии. Чемерис М. М., Галочкин А. И. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 64—65.

Методом ВЧ кондуктометрии исследовались кислотно-основные свойства алифатических и ароматических спиртов, фенолов, ароматических аминов, альдегидов и кетонов ароматического ряда, гетероциклических соединений, содержащих в цикле кислород, серу или азот, сульфокислот, ангидридов и амидов карбоновых кислот. За критерий основности или кислотности принята величина изменения ВЧ электропроводности, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием исследуемого соединения со средой, проявляющей электроноакцепторные свойства — в случае основания и в случае кислоты — со средой, проявляющей электронодонорные свойства.

Табл. 1.

УДК 547.539.4

Исследование обменной реакции фенилидозокарбоксилатов с карбоновыми кислотами методом ВЧ-кондуктометрии. Мака́рченко С. С., Меркушев Е. Б. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», № 139, с. 65—66.

Методом ВЧ-кондуктометрии исследован механизм реакции переацилирования фенилидозокарбоксилатов. Установлено, что с увеличением относительной силы кислоты, равновесие реакции смещается в сторону слабой кислоты. Полученные результаты однозначно указывают на протекание реакции через стадию образования смешанного карбоксилата. Причем с уменьшением разности в кислотности кислот содержание смешанного карбоксилата в равновесной смеси возрастает, следовательно, возрастает и его устойчивость.

Табл. 1. Список лит. 3 назв.

УДК 541.134

К определению предельной эквивалентной электропроводности бихромат-иона. Наумов Н. П., Наумова Л. Н. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», № 139, с. 66.

Обсуждаются результаты экспериментального определения предельной эквивалентной электропроводности водных растворов хромовой кислоты. Результаты, полученные кондуктометрическими и потенциометрическими методами, находятся в хорошем согласии.

УДК 541.134

Применение кондуктометрии для определения коэффициента диффузии в неизотермических условиях. Наумов Н. П., Наумова Л. Н. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 66—67.

Кондуктометрическим методом определяется коэффициент диффузии для водных растворов хромовой кислоты. Приводятся уравнения для расчета коэффициента диффузии и коэффициента Соре.

УДК 541.8

Применение кондуктометрии для исследования кинетики растворения кристаллов. Куликов Б. А. Куликова Н. В. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 67—68.

Рассматривается вопрос о применении кондуктометрического метода для исследования кинетики и механизма растворения кристаллов в чистых растворителях.

Список лит. 7 назв.

УДК 541.8.541.13

Применение ЭВМ в кондуктометрическом анализе. Арбатский А. П. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 69—70.

Установлены аналитические возможности метода кондуктометрического титрования путем расчетов кривых кондуктометрического титрования, в основу которых положены системы уравнений, учитывающих равновесия, имеющие место при протекании химических реакций. Эти расчеты проводились с использованием ЭВМ. Указанным методом рассчитаны кривые кислотно-основного титрования электролитов и их смесей в водных, водно-органических и неводных растворителях. Рассмотрены случаи определений, основанных на реакциях комплексообразования и осаждения.

Список лит. 4 назв.

УДК 541.13

Коэффициенты активности HCl в системе этиленгликоль — вода при различных температурах. Александров В. В., Беспалый Б. Н., Иванова Г. М. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 70—72.

Метод э. д. с. цепей без переноса определены средние ионные коэффициенты активности хлористого водорода в абсолютном этиленгликоле и 5, 15, 60, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99,5 вес. % смесях этиленгликоля с водой в интервале температур 20—80°C. Показано, что зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{m}$ имеет нелинейный характер, в области измеренных концентраций HCl во всех растворителях минимум отсутствует. С увеличением содержания этиленгликоля в системе наблюдаются отклонения от линейности на зависимостях $\lg \gamma_{\pm}$ от $1/\varepsilon$. Установлено незначительное уменьшение коэффициентов активности хлористого водорода с повышением температуры.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит. 2 назв.

УДК 539.171

Рефракция салицилата натрия в ацетон-водных смесях. Хименко М. Т., Гилицкая А. И. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 72—73.

Изучена концентрационная зависимость лорентц-лоренцевской рефракции и ее слагаемых для салицилата натрия в ацетон-водных смесях. Показано, что зависимость предельной рефракции от состава растворителя имеет экстремум при ~ 35 мол. % ацетона в смеси. Сделаны некоторые выводы о пересольватации ионов.

Ил. 1. Список лит. 5 назв.

УДК 537.362

Изучение коллоидно-химической характеристики шламов из окислов металлов в промстоках. Телетов С. Г., Калмыков М. А., Шульце Б. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 73—77.

Изучена дисперсная характеристика, химический состав, электроповерхностные свойства шламов, pH среды и значение удельной электропроводности в промстоке газоочисток электросталеплавильных печей. Обработана методика электроосмотических измерений, рассчитаны значения величин электрокинетического потенциала с учетом поверхностной проводимости для шлама в непосредственной форме и в процессе изменения этих величин при отмывке его водой. Результаты исследований полезны для оценки значения электроповерхностных свойств суспензий шламов при их осаждениях в промышленных отстойниках, выборе пути интенсификации этого процесса.

Табл. 3. Ил. 2. Список лит. 13 назв.

УДК 541.13.541.8

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и плотности в системе ацетонитрил — мезитилен. Жолнович А. М. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 77—80.

Измерены диэлектрические проницаемости и плотности 19 смесей ацетонитрила с мезитиленом при 5, 15, 25, 35, 45, 55°C.

Проведенный физико-химический анализ в системе ацетонитрил — мезитилен указывает на отсутствие взаимодействия между компонентами.

Табл. 3. Ил. 2. Список лит. 7 назв.

УДК 541.13

Импедансметрия редоксисистем. I. Грицан Д. Н., Джелали В. В., Шатровский Г. Л. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 80—86.

Изучено поведение границы раздела $Pt/K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, H_2O при анодной и катодной поляризации и показано, что вблизи от равновесного потенциала лимитирующей стадией электродного процесса является стадия адсорбции-десорбции. В этой области потенциалов установлено наличие адсорбционно-десорбционного максимума на $C-\varphi$ -кривых. Показана возможность использования теории Фрумкина — Мелик-Гайказяна для расчета эквивалентных схем замещения в случае замедленной стадии адсорбции.

Табл. 2. Ил. 3. Список лит. 11 назв.

УДК 541.13

Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. XIII. Грицан Д. Н., Ларин В. И., Шатровский Г. Л., Ларина Л. С., Златопольская Э. М. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 86—90.

Проведено электротермографическое исследование на окислительно-восстановительном $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ -электроде. Показано, что величина температурного эффекта зависит от температуры раствора, природы металла, поверхностно-активного вещества и других факторов.

Ил. 5. Список лит. 9 назв.

УДК 541.13

Влияние полиоксэтиленового эфира дитретичного бутилфенола (ДБ) на катодную поляризацию при электроосаждении кадмия из растворов сульфата. Пенцова Г. В., Радченкова А. П. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 90—92.

Сообщаются результаты изучения влияния некоторых ПАВ на катодную поляризацию при электроосаждении кадмия из растворов сернокислой соли. Температурно-кинетическим методом рассчитаны величины энергии активации в присутствии ДБ. Установлено, что в присутствии этой добавки наблюдается концентрационная поляризация.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит. 3 назв.

УДК 541.135

Исследование электрохимической устойчивости изоамилового спирта в связи с выяснением его роли в возникновении автоколебаний потенциала кадмиевого электрода. Калугин В. Д., Касатонova Р. Е. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 92—94.

С целью выяснения механизма возникновения периодических явлений при электролизе в системе $Cd/CdSO_4$, изо- $C_5H_{11}OH/Cd$ исследована электрохимическая устойчивость изоамилового спирта (ИАС). На основе анализа $\Delta\varphi_{k-i}$ -зависимостей, снятых в ячейке с разделенными электродными пространствами $i-\varphi_k$ -кривых, снятых на Cd -катоде в растворах $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ и $H_2SO_4 + Na_2SO_4 + ИАС$, сделан вывод, что молекулы ИАС проявляют достаточно высокую электрохимическую индифферентность в диапазоне электродных потенциалов — 0,55÷— 1,40 в.

Ил. 2. Список лит. 4 назв.



УДК 541.49

Исследование купра-комплексов 2-(хинолил-2)-5,6-бензоцинхолиновой кислоты и ее производных. Гершунс А. Л., Пустовар П. Я. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 95—96.

Изучены $\text{Cu}(1)$ -комплексы 2-(хинолил-2)-5,6-бензоцинхолиновой кислоты [III] и ее производных [I, III—X]. Даны вещество, $\lambda_{\text{макс}}$ (НМ), мол. коэф. поглощения, избыток реагента, область $\text{pH}_{\text{макс}}$ выхода комплекса, устойчивость во времени. Определен состав для купра-комплексов I—X, соотношение $\text{Me} : \text{R} = 1 : 2$.

Табл. 1. Список лит. 3 назв.

УДК 547.572.6.73

Спектрофотометрическое исследование основности производных нитротиофенового ряда. Верховод В. М., Лаврушин В. Ф. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 97—100.

Спектрофотометрическим методом исследованы кислотнo-основные свойства производных нитротиофенового ряда, содержащие заместители различной электронной природы в фенильном или тиофеновом кольцах. Найдена удовлетворительная корреляция между pK и G^+ -константами заместителей.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит. 5 назв.

УДК 547.772

ИК-спектры изомерных бис (Δ^2 -пиразолинил)-аренов. Цукерман С. В., Данильченко Э. В., Масленникова В. П., Лаврушин В. Ф. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 100—105.

Измерены и обсуждены колебательные спектры поглощения некоторых бис (3-*R*-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1) аренов, где арены-1,4-фенилен, 4,4-дифенилен, 4,4-дифениленметан или-оксид, а также 1,4-бис (1-фенил-5-*R*- Δ^2 -пиразолинил-3)-бензолов и 1,4-бис (1-фенил-3-*R*- Δ^2 -пиразолинил-5)-бензолов. Показано, что для доказательства структуры Δ^2 -пиразолинов отнесение полос поглощения $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, ν_{Ar} , βCH_2 и $\nu\text{CH}-\text{N}$ не является достаточно надежным.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит. 9 назв.

УДК 547.631

К вопросу о реакционной способности аминопроизводных бензофенона по данным реакции с пикрилхлоридом в нитробензоле. Гуляева Н. И., Федорова Л. С. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 105—107.

Изучено влияние заместителей различной электронной природы в молекуле пара-замещенных-аминобензофенона на скорость реакции с пикрилхлоридом в нитробензоле при 25° С.

Табл. 2. Список лит. 9 назв.

УДК 541.183.5

Влияние смешанных растворителей на ионообменную сорбцию в смешанном слое ионитов. Давыдов А. Т., Бобок Е. Б., Гаврилина Л. В. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 107—109.

Проведено исследование сорбции хлористого калия из водной и метаноловодной среды на катионите КУ-2 в кислотной и аммонийной формах и на анионите АВ-16 в основной и гидрофосфатной формах отдельно и в смешанном слое указанных ионитов.

Табл. 2. Список лит. 5 назв.

УДК 02.12.02.02

Исследование термодинамических характеристик диссоциации NaJ в смесях ацетонитрила и мезитилена. Вьюнник И. Н., Жолновач А. М. «Вестн. Харьк. ун-та. Вопросы электрохимии», 1976, № 139, с. 110—111.

Исследованы термодинамические характеристики диссоциации (ΔG_g , ΔH_g , ΔS_g) NaJ в 11 смесях ацетонитрила и мезитилена, полученные из температурной зависимости констант диссоциации.

Табл. 1. Список лит. 3 назв.