

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ Ca^{2+} -ИОНОВ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ НА ФОНЕ KNO_3

Правильная оценка (Ca^{2+}) оказалась настолько важной при решении ряда вопросов, возникающих в современной медицине, биологии и сельском хозяйстве, что в работе [1] ей посвящена отдельная большая глава. К сожалению, ни в предшествующей литературе, ни в [1] нет сведений о коэффициенте активности Ca^{2+} -иона (f_{Ca}), крайне необходимом при рациональном использовании значений p_{Ca} .

Попытка заполнить этот пробел сделана в данной работе. Был использован метод совокупного измерения $\varphi_{\text{Ca}} = f_{\text{Ca}}^{-1}$ и произведения растворимости ($P_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$) с помощью системы уравнений

$$P(\varphi_{\text{Ca}})_{I_i} = [(\varphi_{\text{OH}})_{I_i} (I)_{I_i}^2 W h_i^{-1} - L_i] (I)_{I_i}^4 W^2 h_i^{-2}, \quad (1)$$

где i — номер опыта; I_i — ионная сила; $l \equiv (\text{H}_2\text{O})$; W — константа диссоциации воды; $h_i \equiv (\text{H}_3\text{O}^+)_{I_i}$; L_i — измеренная растворимость.

Уравнения (1) получены путем одновременного применения законов сохранения и действующих масс к гетерогенной системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{XNO}_3$ по [2].

В дальнейшем для расчета $\lg P$ и параметров a_{Ca} и b_{Ca} , определяющих зависимость $\lg \varphi_{\text{Ca}}$ от I , использовали систему уравнений

$$\lg P(\varphi_{\text{Ca}})_I = \lg P + \lg(\varphi_{\text{Ca}})_I = \lg P + \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba_{\text{Ca}}\sqrt{I}} + b_{\text{Ca}}I. \quad (2)$$

Экспериментальная часть. СаО «х. ч.» прокаливали при 1000—1200°C, гасили в аппарате Соклета и сушили при 100°C. Все операции проводили в атмосфере азота при 25°C.

Использовали дважды перегнанную воду ($\kappa \leq 2 \cdot 10^{-6} \text{ом}^{-1}$), освобожденную от CO_2 , KNO_3 , «х. ч.». Насыщение растворов проводили в течение 2-х часов, после чего отбирали через стеклянный фильтр № 4. Концентрацию раствора устанавливали титрованием HCl с феноловым красным в качестве индикатора. Значения $p(\text{H}_3\text{O}^+)$ насыщенных растворов рассчитывали по формуле

$$p(\text{H}_3\text{O}^+) = (E_i - E^0) K^{-1} - K \lg(\text{H}_2\text{O})_{I_i} \quad (3)$$

из измерений ЭДС в цепи с водородным электродом

$$pt | \text{H}_2 (1 \text{ атм}), \text{XOH}, \text{KNO}_3 || \text{KCl}_{(\text{нас})} | \text{AgCl}, \text{Ag}. \quad (4)$$

Цепь калибровали по методу, предложенному в работе [3].

Обсуждение результатов. Для 17 ионных сил в интервале 0,06—3,1 на фоне KNO_3 получены значения $pP_{(\text{CaOH})_2} = 5,10 \pm 0,07$ и параметры $a_{\text{Ca}} = 8,30 \pm 0,27$, $b_{\text{Ca}} = -0,031 \pm 0,003$ для расчета φ_{Ca} .

Постоянная установки (4) $E^\circ = 0,09944$.

В таблице приведены значения $L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ и $\lg \varphi_{\text{Ca}}$ при различных ионных силах на фоне KNO_3 .

I	$L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$	$\lg \varphi_{\text{Ca}}$	I	$L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$	$\lg \varphi_{\text{Ca}}$
0,061	0,0203	0,300	1,087	0,0281	0,520
0,117	0,0224	0,358	1,287	0,0279	0,526
0,171	0,0236	0,392	1,586	0,0278	0,531
0,224	0,0245	0,415	1,785	0,0271	0,532
0,328	0,0259	0,447	2,083	0,0265	0,532
0,482	0,0270	0,475	2,282	0,0261	0,531
0,583	0,0273	0,488	2,579	0,0252	0,529
0,786	0,0274	0,505	2,777	0,0251	0,527
			3,074	0,0241	0,524

Используя параметры a_{Ca} , b_{Ca} вычисляем $\lg \varphi_{\text{Ca}}$ для любой I на фоне KNO_3 , что позволяет рассчитывать E° (постоянную Са — метрической установки) по формуле

$$E^\circ = E_i - K \lg c_{\text{Ca},i} - K \lg \varphi_{\text{Ca},i}, \quad (5)$$

где E_i — ЭДС, измеренная при $\bar{c}_{\text{Ca},i}$, I_i , обеспечит ее быструю калибровку. С помощью тех же параметров можно получить $\lg \varphi_{\text{Ca}}$, а затем $[\text{Ca}^{2+}]$ при любой I на фоне KNO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дарст Р. Ионселективные электроды. М., «Мир», 1972. 430 с.
2. Измерение параметров равновесия Са-ионов, необходимых при использовании Са-селективных электродов. — Материалы Всесоюзного науч.-техн. совещания. Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред. Ионметрия. Тбилиси, 1975, с. 63—69. Авт.: С. И. Вовк, Н. П. Комарь и др.
3. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах. — «Журн. аналит. химии», 1975, т. XX, вып. 3, с. 421—441.

УДК 543.70.541.122

И. Г. ПЕРЬКОВ, И. Т. ПОЛКОВНИЧЕНКО,
П. Е. ЧАПЛАНОВ

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ ПРОТОНИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ

1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛ (ПАН) — H_2O — NaNO_3 ,

1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИН (ПАР) — H_2O — NaNO_3

В работах [1, 2] описаны результаты измерения параметров кислотно-основных равновесий ПАН и ПАР в водных растворах NaCl и KCl . Однако для применения этих реагентов в ана-

лизе металлов и сплавов [3, 4] необходимы характеристики равновесий протонизации в водных растворах нитрата натрия или калия.

Нами измерены смешанные константы диссоциации K_1^* и K_2^* для ПАН и ПАР при 15 значениях ионной силы в интервале от 0,05 до 3,0 моль/л NaNO_3 . Обоснование и выбор методов исследования, измерения и расчеты проведены, как описано в [1, 2].

Для измерения K_1^* и K_2^* ПАН использован метод растворимости, и при некоторых ионных силах результаты статистически сопоставлены с полученными по распределению (гексан).

Спектрофотометрическим методом определены значения K_1^* , K_2^* для ПАР с учетом изменения поглощения равновесных частиц от концентрации NaNO_3 .

Термодинамические значения показателей констант диссоциации pK рассчитаны способом наименьших квадратов как свободные члены интерполяционного полинома:

$$pK_n^* \equiv -\lg K_n + \lg \frac{\varphi_{\text{H}_{\alpha-n}\text{A}}}{\varphi_{\text{H}_{\alpha-(n+1)}\text{A}}} = pK_n + a_1 \sqrt{I} + a_2 I + a_3 I^2,$$

где I — ионная сила, моль/л; $\varphi_{\text{H}_{\alpha-n}\text{A}}$ — обратные коэффициенты активности равновесных частиц ПАН и ПАР, обозначенных индексом ($\alpha=4$ для ПАР, $\alpha=3$ для ПАН). Величины параметров этого многочлена, которые дают возможность подсчитать смешанные константы диссоциации при любой ионной силе до 3 моль/л NaNO_3 приведены в таблице.

Параметры интерполяционного уравнения зависимости pK_n^* от ионной силы, (Δ — доверительный интервал при надежности 0,95)

Параметры	ПАН		ПАР	
	pK_1^*	pK_2^*	pK_1^*	pK_1^*
	$\text{H}_2\text{A}^+ \leftrightarrow \text{HA} + \text{H}^+$ $\text{HA} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$		$\text{H}_3\text{A}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{A} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{HA}^- + \text{H}^+$	
$pK_n^* \pm \Delta$	3,01+0,02	11,23+0,05	2,75+0,03	5,50+0,03
a_1	0,405	-0,483	0,579	-0,531
a_2	-0,071	0,164	-0,164	0,318
a_3	0	0	-0,004	0,03

Значения K_n^* при выбранных ионных силах получены усреднением из 10 измерений для ПАН и из 5 — для ПАР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Охупкин А. Г. — «Журн. аналит. химии», 1974, т. 29, с. 9—14.
2. Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Чапланов П. Е. — «Журн. физ. химии», 1974, т. 48, с. 1065. Депон. ВИНТИ, № 7680, 1973.
3. Berger W, Elvers H. — «Z. Anal. Chem.», 1959, т. 171, р. 185—189.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., «Мир», 1974. с. 501.

О СВЯЗИ ТЕОРИИ УНИВЕРСАЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ЭКСТРАГИРУЕМОСТЬЮ ВЕЩЕСТВ

Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания, т. е. сольватохромные эффекты, в последнее время привлекают особое внимание исследователей [1—3].

Обзор и принципиальный анализ результатов теоретического и экспериментального изучения этого явления приведены в монографиях [1, 4]. Разработанная теория межмолекулярных взаимодействий [1] наиболее полно объясняет сольватохромные эффекты и вполне соответствует многочисленным экспериментальным результатам. Изменение волнового числа полосы поглощения или испускания определяется разностью полного потенциала молекулы с окружающей средой в основном и возбужденном состоянии с учетом принципа Франка—Кондона и по модели Онзагера—Беттчера. В соответствии с этой теорией изменение волнового числа поглощения $\Delta\nu_{\max}^a$ или испускания $\Delta\nu_{\max}^s$ представимо линейной зависимостью от функции универсальных межмолекулярных взаимодействий, определяемой параметрами среды: $\Delta\nu_{\max}^a = Cf(\epsilon, n)$. Вместе с тем замечена [5] линейная зависимость положения ν_{\max} полос поглощения растворов веществ в органических растворителях с показателями констант их распределения между водой и соответствующим растворителем, т. е. с разностью химических потенциалов исследуемой молекулы в воде μ_b и в несмешивающихся с ней органическими растворителями μ_0 :

$$\lg P_i = 2,3 \frac{\mu_{i0} - \mu_b}{RT} = q\nu_{i\max} + b.$$

Такая зависимость выполняется для ряда веществ, существенно отличающихся по строению: нитрофенолы, салициловая кислота, азосоединения, дитизон.

Сопоставлены связи сольватохромного эффекта с функциями универсальных межмолекулярных взаимодействий статистической теории сольватохромии F^a [1, с. 257] и с показателем констант распределения для нитробензола. Порядок расположения растворителей на графиках $f(\epsilon, n) - \Delta\nu_{\max}^a$, $F^a - \Delta\nu_{\max}^a$ и $\lg P - \Delta\nu_{\max}^a$ совпадает (рис. 1). Сравнение смещения максимума полосы люминесценции β -нафтола с $\lg P$ и $f(\epsilon, n)$ приводит к аналогичному результату (рис. 2). Кроме того для

дитизона наблюдается совпадение порядка расположения растворителей на прямой $\lg P - \nu_{\max}^a$ и на линейной зависимости экстрагируемости от параметров молекул и среды, показанной в работе [6].

Приведенных результатов достаточно для утверждения связи теории сольватохромии, основанной на модельных и статистических представлениях физики диэлектриков с экстрагируемо-

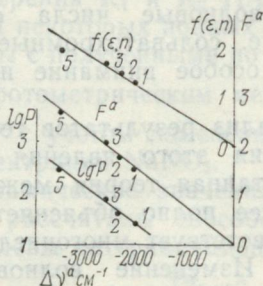


Рис. 1. Экспериментальные результаты зависимости сольватохромных эффектов для нитробензола от свойств среды, определяемых функцией статистической теории сольватохромии, F^a , функцией универсальных межмолекулярных взаимодействий, $f(\epsilon, n)$ и разностью стандартных химических потенциалов, $\lg P$ (P измерены нами): 1 — гептан; 2 — циклогексан; 3 — тетрахлорметан; 5 — хлороформ.

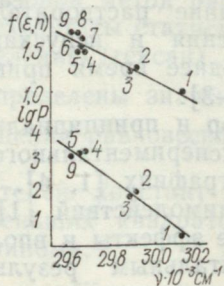


Рис. 2. Зависимость смещения спектра люминесценции β -нафтола от функции универсальных межмолекулярных взаимодействий, $f(\epsilon, n)$ и от разности химических потенциалов, $\lg P$ (P взяты из работы [7]): 1 — гептан; 2 — бензол; 3 — толуол; 4 — этилацетат; 5 — бутилацетат; 6 — метилацетат; 7 — метиловый спирт; 8 — этиловый спирт; 9 — бутиловый спирт.

стью веществ. На первый взгляд эта связь вызывает удивление, так как в теории сольватохромии используют представление о потенциалах взаимодействия молекулы со средой в основном в возбужденном состоянии, тогда как при экстрагировании возбужденные состояния молекул, безусловно, не проявляются. Однако соответствие сольватохромии и экстрагируемости становится естественным, если нет сильного отличия во влиянии среды на поляризуемость и дипольные моменты основного и возбужденного состояния молекулы.

Очевидно, последнее утверждение нуждается в количественной экспериментальной проверке, но его правдоподобность следует из того, что дипольные моменты и поляризуемость входят в постоянные коэффициенты уравнений, характеризующих сольватохромный эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., «Мир», 1972. 262 с.
2. Липтей В. Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания. Современная квантовая химия. Т. 2, М., «Мир», 1968. 373 с.
3. Mataga N., Kubota T. Molecular interaction and Electronic Spectra. New-York., 1970. 486 p.
4. Теренин А. П. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967. 739 с.
5. Полковниченко І. Т., Перьков І. Г. Про зв'язок сольватохромії з розподілом речовини між водою та органічними розчинниками. — «ДАН УРСР, сер. Б», 1974, № 8, с. 729—731.
6. Кузнецова Е. М., Гурарий Л. Л., Ушакова Т. В. Связь коэффициентов распределения с параметрами экстрагируемого вещества и экстрагента. — «Журн. физ. химия», 1971, т. 45, № 6, с. 1375—1379.
7. Коренман Я. И. Экстракция фенолов. Горький, 1973. 67 с.

УДК 541.123.22

С. И. ЕГОРОВА

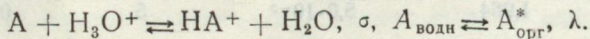
ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ МОЛЕКУЛ 4-АМИНОПИРИДИНА НА ФОНЕ KNO_3

В работе [1, 2] указывалось на необходимость полного исследования системы водно-солевой раствор 4-аминопиридина с целью получить значения константы равновесия и величин коэффициентов активности молекул и ионов данной системы.

В процессе теоретического исследования [3] доказано, что законы сохранения выражаются суммами произведений, в которые входят непосредственно измеряемые величины: константы равновесий, величины, обратные коэффициентам активности молекул и ионов основной частицы. Поскольку в произведение всегда входит незаряженная частица, активность которой можно измерить, и константа протонизации исследуемого вещества, полученная по данным рН-метрического титрования [4], возможно измерение полного набора параметров данной системы.

В настоящей работе измеряли коэффициенты активности молекул 4-аминопиридина по распределению его между водно-солевым раствором (фон KNO_3) и органическим растворителем (четырёххлористый углерод, циклогексан).

При использовании в качестве неводной фазы инертного растворителя и в случае отсутствия димеризации в обеих системах в двухфазной системе утанавливаются равновесия:



Константу распределения и коэффициент активности незаряженной частицы рассчитывали по формуле

$$(\lambda^{-1}\varphi_A)_i = \frac{\text{A} - q\text{A}^*}{\text{A}^*} \frac{1}{1 - \sigma_i^* h_i},$$

вывод которой дан в работе [5].

Таблица 1

Константы распределения и значения φ_A для системы водный раствор
4-аминопиридина — циклогексан

I	$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i$	$S \lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i$	Количество измерений	φ_A
0,1	3,104	$7,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,98 \pm 0,04$
0,2	3,100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,97 \pm 0,05$
0,3	3,098	$9,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,95 \pm 0,04$
0,4	3,080	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3	$0,93 \pm 0,04$
0,5	3,090	$4,8 \cdot 10^{-3}$	3	$0,92 \pm 0,04$
0,7	3,087	$6,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,89 \pm 0,04$
0,9	3,052	$5,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,85 \pm 0,04$
1,0	3,040	$8,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,84 \pm 0,03$
1,3	3,045	$5,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,80 \pm 0,04$
1,5	2,989	$5,0 \cdot 10^{-3}$	3	$0,77 \pm 0,04$
1,7	2,955	$5,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,74 \pm 0,04$
2,0	2,950	$5,0 \cdot 10^{-3}$	5	$0,71 \pm 0,04$
2,3	2,927	$5,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,67 \pm 0,04$
2,5	2,935	$3,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,65 \pm 0,04$
2,7	2,917	$4,0 \cdot 10^{-3}$	3	$0,65 \pm 0,04$

Примечание: Интегральные значения подсчитаны с надежностью $\alpha=0,95$.

Таблица 2

Константы распределения и значения φ_A для системы водный раствор
4-аминопиридина — четыреххлористый углерод

I	$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i$	$S \lg(\lambda^{-1} \varphi_A)_i$	Количество измерений	φ_A
0,1	2,129	$4,6 \cdot 10^{-3}$	4	$0,99 \pm 0,05$
0,2	2,123	$2,7 \cdot 10^{-3}$	4	$0,97 \pm 0,04$
0,3	2,116	$5,0 \cdot 10^{-3}$	6	$0,96 \pm 0,04$
0,4	2,109	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4	$0,94 \pm 0,04$
0,5	2,103	$2,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,93 \pm 0,04$
0,7	2,091	$5,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,90 \pm 0,04$
1,0	2,072	$7,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,86 \pm 0,04$
1,3	2,053	$7,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,83 \pm 0,04$
1,5	2,040	$4,0 \cdot 10^{-3}$	4	$0,80 \pm 0,04$
1,7	2,027	$4,0 \cdot 10^{-3}$	10	$0,77 \pm 0,03$
2,0	2,000	$2,0 \cdot 10^{-3}$	5	$0,73 \pm 0,03$
2,3	1,988	$7,0 \cdot 10^{-3}$	6	$0,70 \pm 0,04$
2,5	1,976	$6,0 \cdot 10^{-3}$	5	$0,69 \pm 0,04$
2,7	1,964	$5,0 \cdot 10^{-3}$	5	$0,66 \pm 0,04$

После определения $(\lambda^{-1} \varphi_A)_i$ при каждой из исследуемых ионных сил находим λ как свободный член интерполяционного уравнения, затем значения φ_A для каждой из исследуемых I.

Эксперимент. Применяли 4-аминопиридин, очищенный возгонкой или перекристаллизацией из толуола. Фоновую соль KNO_3 , необходимую для создания ионной силы, марки х. ч.

перекристаллизовывали. Растворители циклогексан и четыреххлористый углерод чистили перегонкой.

Время экстракции, необходимое для полного установления равновесия, объемы водной и органической фазы установлены предварительными опытами. В случае распределения с циклогексаном брали 20 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора 4-аминопиридина и 60 мл растворителя. Время экстракции 3 часа. Для системы водно-солевой раствор 4-аминопиридина — четыреххлористый углерод соотношение объемов водной и органической фаз составляло 20:50 мл, время экстракции 1 час.

Концентрацию 4-аминопиридина, перешедшего в органическую фазу, определяли в реэкстракте при рН-2 спектрофотометрическим методом при $\lambda = 263$ нм в односантиметровой кварцевой кювете. рН водной фазы рассчитывали по данным ЭДС в цепи с переносом в водородный — хлорид-серебряный электрод.

Таким образом, зависимость экспериментально полученных значений $\lg(\lambda^{-1}\varphi_A)_i$ в исследуемом интервале ионных сил $0,1 \leq I \leq \leq 2,7$ моль/л от ионной силы для двух систем выражается интерполяционным уравнением

$$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i = 3,115 \pm 0,015 + (-0,074 \pm 0,008)I \text{ для } C_6H_{12},$$

$$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i = 2,135 \pm 0,015 + (-0,068 \pm 0,012)I \text{ для } CCl_4.$$

В табл. 1, 2 даны значения $\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i$, их стандартные отклонения и φ_A . Работа выполнена под руководством проф. Н. П. Комаря.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарь Н. П., Егорова С. И. Протонизация 4-аминопиридина в водно-солевом растворе. — «Журн. физ. химии», 1975, т. 49, № 4, с. 913—916.
2. Battes G., Hetaer H. B. Dissociation constant of 4-aminopyridine in water from 0 to 50° C... — «J. Res. NBS», 1960, 64A, á 5, p. 427|432.
3. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах кислот и оснований средней силы. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., «Наука», 1972. 680 с.
4. Старченко А. В., Науменко В. А., Комарь Н. П. Об оценке молярных коэффициентов активности. — «Журн. аналит. химии», 1973, т. 28, № 4, с. 802—804.

УДК 541.123.22

Н. П. КОМАРЬ, д-р хим. наук,
Л. В. ВАСЕЦКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНИЗАЦИИ ФТОРИД-ИОНА В РАСТВОРАХ KCl

Взаимодействие фторид-ионов с оксоний-ионами является одной из важнейших реакций, которую интенсивно исследовали кондуктометрическим, потенциометрическим и спектрофотомет-

рическим методами, а в последнее время — с помощью селективных электродов с мембраной из LaF_3 [1—6]. Однако в литературе нет полного набора параметров, необходимых для расчета равновесий с участием фторид-ионов.

В данной работе для получения параметров равновесий в растворах фтористого водорода применен метод, основанный на совокупном использовании законов сохранения и действующих масс [7].

При выборе рабочей концентрации фтористого водорода рассчитаны кривые титрования, в основу которых положены значения констант образования частиц HF и HF_2^- из [3], а коэффициенты активности приняты равными 1.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что в растворах фтористого водорода с концентрацией менее $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л⁻¹ можно пренебречь образованием HF_2^- и считать, что в них реализуется только равновесие протонизации фторид-ионов; параметры такого равновесия связаны уравнением

Таблица 1

C_{HF} моль/л ⁻¹	$[\text{HF}_2^-]$ моль/л ⁻¹	$\frac{[\text{HF}_2^-]}{C_{\text{HF}}} \times 100\%$
$3 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,2
$5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,4
$7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,5
$9 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,6
$1 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	1,4
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,0
$1 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,3

$$(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_I = \frac{1 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i h_i}, \quad (1)$$

где \bar{n}_i — функция образования системы, $\bar{n}_i = (\varphi_{\text{H}} h_i + X_i) A_i^{-1}$ $(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_I$ — неизвестные произведения, постоянные при данной ионной силе и полученные решением уравнения (1).

Исходные данные для расчета произведений $(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_I$ получали из данных потенциометрических титрований растворов HF раствором NaOH с добавками KCl до заданной ионной силы. Расчеты $(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_I$ вели на ЭВМ М-222. Получали $(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_{i\bar{}}$, их средние значения со стандартными отклонениями, отклонения в каждой точке и общую дисперсию, необходимые для суждения о надежности получаемых данных. Экспериментальные значения произведений $(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_I$ использованы для вывода аппроксимирующего уравнения, описывающего зависимость экспериментальных величин от ионной силы, назначением которого является расчет сглаженных значений произведений $(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_I$ или $\lg (\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}^\ominus})_I$.

Уравнение, коэффициенты которого рассчитаны по СНК, имеет вид

$$\lg(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}\sigma})_I \cong \lg \sigma + \frac{0,5115 \sqrt{I}}{1 - 0,3291 \cdot a_{\text{F}} \sqrt{I}} + (b_{\text{HF}} + b_{\text{F}}) I, \quad (2)$$

где $a_{\text{F}} = 0,37$, $s_{a_{\text{F}}} = 0,10$; $(b_{\text{HF}} + b_{\text{F}}) = 0,36$; $s(b_{\text{HF}} + b_{\text{F}}) = 0,03$.

Для определения величин, обратных коэффициентам активности молекул HF, φ_{HF} , применен метод распределения вещества между несмешивающимися фазами: водно-солевой и органической.

При выборе органической фазы испробовали ряд соединений, наиболее подходящим из которых оказался бутилацетат, т. к. он извлекал из водной фазы такое количество распределяемого вещества, которое не вызывало смещения равновесия в водной фазе, но было достаточно для определения его концентрации в органической фазе без особых трудностей. На основании постоянства коэффициента распределения HF при разных его концентрациях в водной фазе считали, что бутилацетат не взаимодействует с фтористым водородом с образованием новых устойчивых соединений и это соответствует требованиям, предъявляемым к органической фазе [8].

Расчетное уравнение

$$(\varphi_{\text{HF}} \lambda^{-1})_I = \frac{A - q \overset{\circ}{A}}{\overset{\circ}{A}} \cdot \frac{(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}\sigma})_I h}{(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}\sigma})_I h + 1} \quad (3)$$

получили, применив законы действующих масс и сохранения к двухфазной системе с учетом равновесий протонизации фторид-иона в водно-солевой фазе и распределения молекул HF между фазами.

По экспериментальным значениям величин $(\varphi_{\text{HF}} \lambda^{-1})_I$ подобрано уравнение их зависимости от ионной силы, по СНК рассчитаны коэффициенты этого уравнения и величина $p\lambda$, как независимый от I член. Уравнение имело вид

$$\lg(\varphi_{\text{HF}} \lambda^{-1})_I = p\lambda + \lg \varphi_{\text{HF}I} = 1,01 - 0,159I + 0,02I^2$$

$$s \quad 0,01 \quad 0,003 \quad 0,01 \quad (4)$$

и позволяло рассчитать величины, обратные коэффициентам активности молекул HF, которые оказались близки единице.

Используя сглаженные аппроксимирующим уравнением (2) значения $\lg(\varphi_{\text{HF}} f_{\text{F}\sigma})_I$ и величины $\lg \varphi_{\text{HF}I}$, рассчитывали $\lg(f_{\text{F}\sigma})_I$,

т. е. систему условных уравнений, отвечающих разным I. Решение такой системы по СНК дало значение $\lg \sigma$, логарифма константы протонизации фторид-иона как независимого от I члена и $\lg f_{\text{F}}$ в виде функции от I,

$$\lg(f_{\text{F}\sigma})_I = \lg \sigma + \lg f_{\text{F}I}$$

$$\lg(f_{F\sigma})_I = 3,38 - 0,53 I^{1/3} + 0,53 I - 0,07 I^2, \quad (5)$$

$$S \quad 0,02 \quad 0,05 \quad 0,04 \quad 0,01.$$

Таким образом, получен полный набор параметров, характеризующих протонизацию фторид-ионов в присутствии KCl, который представлен в табл. 2. Значения величин $\lg(\varphi_{HF} f_{F\sigma})_I$, $\lg(\varphi_{HF} \lambda^{-1})_I$ рассчитаны по аппроксимирующим уравнениям (2), (4).

Таблица 2

I	φ_H	$\lg(\varphi_{HF} f_{F\sigma})_I$	$s^2 \lg(\varphi_{HF} f_{F\sigma})_I \cdot 10^4$	$\lg(\varphi_{HF} \lambda^{-1})_I$	$s^2 \lg(\varphi_{HF} \lambda^{-1})_I \cdot 10^4$	$-\lg \varphi_{HF I}$	$s^2 \lg \varphi_{HF I} \cdot 10^4$	$-\lg f_{F I}$	$s^2 \lg f_{F I} \cdot 10^4$
0,10	1,25	3,15	0,07	0,992	0,3	0,01±0,03	2,0	0,21±0,06	7,8
0,20	1,29	3,11	0,09	0,978	0,3	0,03±0,03	2,0	0,24±0,04	7,8
0,40	1,30	3,08	0,75	0,955	0,1	0,05±0,03	1,8	0,25±0,04	8,0
0,60	1,28	3,06	0,41	0,987	0,1	0,06±0,03	2,8	0,24±0,04	7,8
0,80	1,24	3,06	0,80	0,924	1,1	0,08±0,04	2,8	0,23±0,06	9,8
1,00	1,15	3,06	1,21	0,917	1,1	0,09±0,04	2,7	0,22±0,06	9,5
1,20	1,08	3,07	1,10	0,915	3,0	0,08±0,03	2,5	0,21±0,06	9,2
1,50	1,04	3,08	1,98	0,923	0,8	0,07±0,03	1,7	0,20±0,04	7,5
1,70	0,97	3,10	0,30	0,935	0,1	0,04±0,03	2,0	0,20±0,04	7,7
2,00	0,92	3,12	0,41	0,963	0,5	0,03±0,03	1,8	0,19±0,04	7,5

Экспериментальная часть. Активность оксоний-ионов $h \equiv \equiv (H_3O^+)$ измеряли потенциометрическим титрованием в цепи с переносом с водородным электродом. Для перехода от активности к равновесной концентрации учитывали коэффициенты активности оксоний-ионов, которые определяли при стандартизации измерительной цепи по методу [9].

Растворы HF хранили в полиэтиленовых сосудах. Потенциометрическое титрование и распределение проводили в ячейках из полиэтилена высокого давления и тефлона. Пригодность этих материалов для работы с растворами HF установлена предварительными опытами.

Фоновой солью служил KCl марки х. ч., нейтральность которого устанавливали по методу добавок [10]. Бутилацетат очищали перегонкой. Все водные растворы готовили на дважды перегнанной воде. Необходимые измерения, в частности pH, проводили при $25,0 \pm 0,1^\circ C$.

1. Davies C. W., Hudleston L. J. — «J. Chem. Soc.», 1924, 125, p. 260.
2. Roth W. A. Annalen, 1939, 542, p. 35.
3. Broene H. H., Devries T. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1947, 69, p. 1644.
4. Connick R. E., Tsao M. S., — «J. Amer. Chem. Soc.», 1956, 78, p. 1827.
5. Bagg J. and Rechnitz. — «Anal. Chemistry», 1973, 45, p. 1069.
6. Leyendekkers J. V. — «J. Phys. Chem.», 1971, 75, p. 964.
7. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах. — «Журн. аналит. химии», 1975, т. 30, № 3, с. 421—442.
8. Старченко А. В., Науменко В. А., Комарь Н. П. Об оценке молярных коэффициентов активности. — «Журн. аналит. химии», 1973, т. 28, № 4, с. 802.
9. Комарь Н. П. К вопросу об измерении коэффициентов активности отдельных ионов и стандартизации рион-метрических установок. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., «Наука», 1972, с. 47—50.
10. Науменко В. А., Старченко А. В., Комарь Н. П. Оценка нейтральности солей типа ХУ. — В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 7, Харьков, 1972, с. 25—28.

УДК 547.772:543.422,4+535.372

Э. В. ДАНИЛЬЧЕНКО, канд. хим. наук,
С. В. ЦУКЕРМАН, д-р хим. наук

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИКАЛОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ПОЛОЖЕНИИ -1, -3 ИЛИ -5 Δ^2 -ПИРАЗОЛИНОВОГО ЦИКЛА

Электронные спектры поглощения и флуоресценции некоторых бис(3-*R*-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1)-аренов с различными по своей электронной природе арилами или гетарилами (*R*), которые совместно с пиразолиновым циклом образуют единую хромофорную систему связей, изучены ранее [1, 2]. С целью исследовать влияние радикалов, находящихся в положениях -1, -3 или -5 пиразолинового ядра, на положение длинноволновых полос абсорбции и эмиссии синтезированы изомерные бис (Δ^2 -пиразолинил) бензолы, содержащие в указанных положениях метильную группу II и III или атом водорода IV и V.

Экспериментальная часть. Бис (Δ^2 -пиразолинил-1) бензолы I—III получены методом, описанным в работе [3]. Вещества IV и V образуются при взаимодействии соответственно парали изодихалкона с гидразингидратом в уксусной кислоте. Все соединения очищали хроматографически над окисью алюминия.

Строение всех полученных соединений подтверждают данные электронных спектров (таблица), положительная качественная реакция Кнорра [4], а также их ИК-спектрограммы, на которых находятся характеристические и в большинстве случаев интенсивные максимумы поглощения Δ^2 -пиразолиновых циклов и отсутствуют полосы поглощения аминогрупп NH и

Исследованные изомерные бис (Δ^2 -пиразолинил) бензолы

№ п. п.	Наименование соединений	$T_{пл}$ °C	Брутто-формула	N %		Выход	$\lambda_{макс}$ поглощения, нм (lg ϵ)	$\lambda_{макс}$ флуоресценции, нм	$V_{фл}$
				най-дено	вычислено				
I	1, 4-бис (3, 5-дифенил-пиразолинил-1) бензол	285	$C_{36}H_{30}N_4$	11,00	10,80	70	400(4,40)	513	0,80
II	1, 4-бис (3-метил-5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-1) бензол	230	$C_{26}H_{26}N_4$	14,17	14,22	62	299(4,25)	—	—
III	1, 4-бис (3-фенил-5-метил- Δ^2 -пиразолинил-1) бензол	258	$C_{26}H_{26}N_4$	14,38	14,22	57	394(4,32)	492	0,68
IV	1, 4-бис (5-фенил- Δ^2 -пиразолинил-3) бензол	232	$C_{24}H_{22}N_4$	15,35	15,29	75	334(4,14)	—	—
V	1,4-бис (3-фенил- Δ^2 -пиразолинил-5) бензол	243	$C_{24}H_{22}N_4$	15,46	15,29	83	292(4,30)	—	—

γ -транс-CN-CN-групп, характерные для промежуточно возникающих алкил- или арилгидразонов α, β -ненасыщенных кетонов. В колебательных спектрах веществ IV и V проявляются также интенсивные острые пики поглощения содержащейся в пиразолиновом ядре аминогруппы ν_{NH} для IV — 3360 см^{-1} и для V — 3368 см^{-1} . Для доказательства структуры соединений IV и V их разложили по реакции Н. М. Кижнера [5] в идентичный 1,4-бис(фенилциклопропил)бензол (VI) [так как $300-302^\circ/29 \text{ мм рт. ст.}$], который подвергался очистке согласно указаниям в [6]. Спектр ЯМР (рисунок) соответствует предполагаемой структуре соединения VI.

Методы измерения электронных спектров абсорбции и эмиссии, а также относительных квантовых выходов описаны ранее [2]. ИК-спектры соединений сканировали в таблетках из бромистого калия (2 мг на 200 мг) на спектрофотометре UR-20 в области призм NaCl и LiF.

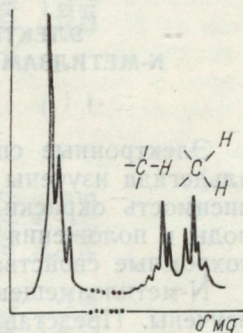
Обсуждение результатов. Сравнение электронных спектров бис(пиразолинил-1)бензолов I и III (замена фенила-5 на метил) показывает синий сдвиг полос поглощения на 6 нм и испускания на 21 нм для второго, что свидетельствует о довольно существенном влиянии фенила-5 на хромофорную группировку. Как известно, электронное влияние радикалов, находящихся в положении-5 пиразолинового цикла осуществляется по индук-

тивному механизму, так как группа —СН— является изолятором сопряжения [7].

Аналогичная замена фенила-3 на метил (переход от I к II) приводит к резкому гипсохромному смещению $\lambda_{\text{макс}}$ абсорбции (101 нм), что объясняется значительным укорочением цепи конъюгации у вещества II по сравнению с I, что свидетельствует о участии бензольных ядер в положении-3 пиразолиновых циклов в образовании единой системы сопряженных связей.

Отсутствие фенила-1 в изомерных соединениях IV и V вызывает сильный сдвиг в сторону коротких волн полос абсорбции по сравнению с 1,4-бис(1,5-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-3) бензолом (на 82 нм) и с 1,4-бис-(1,3-дифенил- Δ^2 -пиразолинил-5) бензолом (на 66 нм), которые исследованы в [8]. Причем батохромный сдвиг (42 нм), наблюдаемый при сопоставлении положения $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения IV с V, показывает наличие более длинной системы сопряженных связей у первого соединения.

Таким образом, исключение одного из фенилов, находящихся в положении =1 или =3 пиразолинового цикла, значительно уменьшает длину хромофорной системы, вследствие чего у II, IV и V наблюдается почти полное исчезновение люминесцентных свойств. Следует отметить, что исследованные люминофоры II, IV и V обладают длинноволновой и сравнительно яркой флуоресценцией в твердой фазе (например, для соединения II $\lambda_{\text{макс. фл.}} = 565$ нм), а при растворении их в диоксане очень слабо высвечивают в фиолетовой области.



ЯМР-спектр 1,4-бис(фенилциклопропил)бензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цукерман С. В., Данильченко Э. В., Лаврушин В. Ф. Электронные спектры и строение некоторых ди(Δ^2 -пиразолинил-1)-аренов. — «Журн. прикл. спектр.», 1974, т. 20, с. 325.
2. Цукерман С. В., Данильченко Э. В. Спектры поглощения и флуоресценции 4,4'-бис(пиразолинил-1)дифенилметана, -этана, -этилена и -ацетилена. — «Вестн. Харьк. ун-та «Химия», 1974, № 115, вып. 5, с. 98—102.
3. Цукерман С. В., Данильченко Э. В., Лаврушин В. Ф. Авт. свид. № 477157. — «Бюл. изобрет.», № 26 от 14.08 1976 г.
4. Кпогг L. Notiz über die Pyrazolinreaction. Ber., 1893, 26, S. 100—103.
5. Кинжер Н. М. О разложении пиразолиновых оснований. — «Журн. рус. хим. о-ва», 1913, т. 45, с. 950—972.
6. Левина Р. Я., Шабаров Ю. С. Методы очистки арилциклопропанов, получаемых по реакции Кинжера. — «Вестн. Моск. ун-та», 1958, № 5, с. 201—207.
7. Полярографическое изучение производных 2-пиразолина. — «Журн. общ. химии», 1968, т. 38, с. 1676—1679. Авт.: Н. П. Шиманская, Е. Г. Буряковская, В. Д. Безуглый и др.

8. Спектры поглощения и флуоресценции 1,4-дипиразолинил-бензолов. — «Опт. и спектр», 1970, т. 28, с. 914—920. Авт.: С. В. Цукерман, В. П. Масленникова, В. Е. Бондаренко и др.

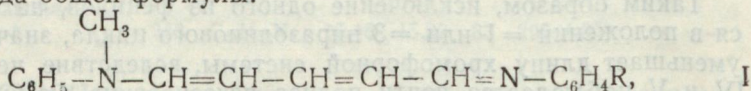
УДК 547.524.541

Л. И. ОСИНСКАЯ, канд. хим. наук,
Л. А. ХАНИНА, канд. хим. наук,
Н. Е. ГРИГОРЬЕВА, канд. хим. наук

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ N-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИАНИЛОВ ГЛУТАКОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

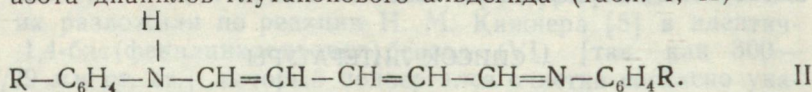
Электронные спектры поглощения дианилов глутаконового альдегида изучены довольно подробно [1—3]. Исследована зависимость окраски дианилов глутаконового альдегида от природы и положения заместителей в ароматическом ядре, сольваторохромные свойства их и изменение спектров во времени.

N-метилзамещенные дианилы глутаконового альдегида не изучены. Представляло интерес измерить спектры поглощения N-метилзамещенных дианилов, содержащих заместители в п-положении ароматического ядра. С этой целью синтезированы несимметричные N-метилзамещенные дианилы глутаконового альдегида общей формулы:



где R-метил, хлор, фенил, карбэтокси, нитро.

Электронные спектры полученных дианилов измерены в пяти растворителях и представлены в табл. 1 (I). Для сравнения приведены спектральные характеристики незамещенных у атома азота дианилов глутаконового альдегида (табл. 1, II)



Как известно [4, 5], замена атома водорода аминных групп алкилами у солей дианилов глутаконового альдегида приводит к повышению окраски вследствие пространственных помех, создаваемых метильной группой, и уменьшения сопряжения в молекуле. Гипсохромное смещение длинновой полосы у несимметричных N-метилзамещенных солей дианилов составляет 20—50 нм.

Из сравнения спектров дианилов в этаноле (табл. 1, R=H) видно, что замена атома водорода у азота на метил тоже вызывает гипсохромный эффект, но максимум поглощения смещается всего на 10 нм. Природа заместителей в п-положении ароматического ядра, соединенного с азотиновой связью, вызывает различное влияние на окраску N-метилзамещенных

Сравнение спектров поглощения дианилов глутаконового альдегида
в различных растворителях

Дианилы	Растворители $\lambda(\text{н.м.}) \cdot \epsilon \cdot 10^4$										
	метанол		этанол		ацетон		дихлорэтан		бензол		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
Водород	395/6,0**	260/1,0	245/1,0	250/0,9	384/4,2**	388/5,2	385/3,8**	270/0,8	380/3,8**	380/3,8	380/3,3
		405/4,9	396/5,8**	406/6,5				383/3,8			
		495/3,3									
Метил	260/0,8	260/1,0	255/0,9	260/1,1	382/5,5	395/3,3	382/4,5	388/3,1	385/4,9	382/2,5	
	395/6,0	410/4,9	393/5,0	412/3,4							
	470/8,3	490/3,3									
Фенил	285/0,8	280/1,1	282/2,3	280/1,7	395/2,5	405/3,6	395/2,5	407/3,4	395/5,0	395/1,8	
	405/0,8	430/2,7	405/4,0	427/2,0							
	478/7,2										
Хлор	260/0,8	265/1,2	260/1,8	270/1,0	390/5,5	400/6,0	395/4,2	390/3,8	392/4,4	330/0,9	
	405/3,8	412/7,2	400/5,2	412/6,7						387/2,7	
	470/4,4										
Карбэтокс	285/1,0	298/2,7	250/1,1	298/2,2	405/4,1	405/2,1	405/3,7	—	—	—	
	420/1,2	345/1,6	285/0,9	—	—	—	285/0,8	—	—	280/2,9	
	480/4,9	420/2,7	422/5,2	422/5,1	—	—	—	—	—	400/5,0	390/4,0
Нитро	240/0,8	—	260/1,0	265*	345/1,3	380/1,5	260/0,9	—	—	—	
	340/0,7	—	340/1,0	445	435/3,7	422/2,5	345/1,3	—	—	332/1,2	355*
	470/4,4	—	450/3,5	—	—	—	440/2,6	—	—	425/3,9	385

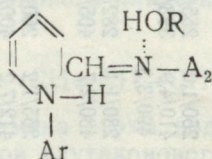
* Дианил полностью не растворился.

** Основание не выделено, раствор хлоргидрата + погаш.

дианилов глутаконового альдегида. Так, метильная группа вызывает незначительное гипсохромное смещение длинноволновой полосы. Фенильная группа и хлор смещают максимум поглощения в длинноволновую область на 4—9 *нм*. Более значительный bathохромный эффект наблюдается при введении в *p*-положение ароматического ядра карбэтокси- и нитрогруппы. Длинноволновая полоса в этом случае смещается соответственно на 26 и 54 *нм*. В то же время карбэтокси- и нитрогруппа, введенные в *p*, *p'*-положения ароматических ядер, у незамещенного у атома азота дианила вызывают bathохромное смещение максимумов поглощения всего на 16—39 *нм*.

Значительно большее влияние электроноакцепторных заместителей на спектры поглощения *N*-метилзамещенных дианилов обусловлено различием электричного характера конечных групп сопряженной системы. В молекуле несимметричных дианилов (I) на одном конце полиметиновой цепи находится электронодонорный радикал (метилфениламиногруппа), на противоположном—слабая электроноакцепторная группа ($-N-C_6H_4-R$). Введение в последнюю акцепторных заместителей усиливает взаимодействие двух ауксохромов противоположного характера, вызывает увеличение сопряжения в молекуле и значительное смещение максимума поглощения в длинноволновую область. Электронодонорные заместители оказывают противоположное влияние на окраску дианилов.

Ранее [1, 3] было показано, что дианилы глутаконового альдегида аналогично мероцианинам [6] обладают сольватохромными свойствами и изменяют окраску в зависимости от природы растворителя и специфического взаимодействия с ним. Так, в спектрах дианилов в спиртах появляются полосы поглощения солей дианилов вследствие донорно-акцепторного взаимодействия типа

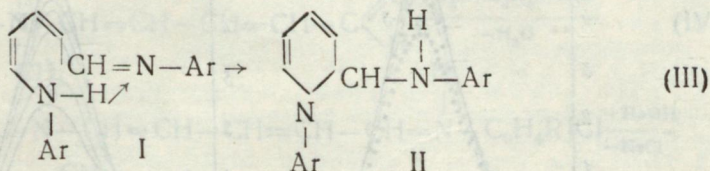


С увеличением основных свойств дианилов взаимодействие с растворителем увеличивается.

В спектрах *N*-метилзамещенных дианилов в метаноле (табл. I, I) тоже появляются длинноволновые полосы в области 470—480 *нм*, характерные для хлоргидратов дианилов. Интенсивность поглощения этих полос у *N*-метилзамещенных дианилов значительно выше, чем у незамещенных у атома азота оснований (см. табл. I, I и II). Это указывает на более основной характер несимметричных *N*-метилзамещенных дианилов глутаконового альдегида и более сильное взаимодействие их с растворителем.

В отличие от незамещенных у атома азота дианилов N-метилзамещенные основания проявляют более слабые сольватохромные свойства и мало изменяют окраску в растворителях разной природы. Разница длинноволновых максимумов поглощения в этаноле и бензоле у несимметричных дианилов (I) составляет 5—25 нм, в то время как у незамещенных у атома азота оснований (II) $\Delta\lambda$ равно 25—60 нм.

Известно, что дианилы глутаконового альдегида могут изомеризоваться в производные дигидропиридина [1, 2, 7—9]:



Образование циклических продуктов очень быстро происходит в апротонных растворителях и вследствие этого наблюдается изменение спектров поглощения во времени.

У исследуемых оснований подвижный атом водорода у азота замещен на метильную группу и поэтому для N-метилзамещенных дианилов невозможно изомерное превращение с циклизацией пентаметиновой цепи.

Исследование спектров ПМР N-метилзамещенного дианила показало, что в молекуле основания имеется открытая пентаметиновая цепочка с транс-расположением протонов относительно двойных связей [8].

Представляло интерес изучить спектры поглощения N-метилзамещенных дианилов глутаконового альдегида во времени. Мы исследовали спектры поглощения оснований в метаноле, этаноле, ацетоне, дихлорэтаноле и бензоле во времени. В отличие от ранее изученных незамещенных у атома азота дианилов, несимметричные N-метилзамещенные дианилы очень медленно изменяют интенсивность длинноволновых полос. В протондонорных растворителях спектры поглощения оснований изменяются значительно быстрее, чем в апротонных растворителях. На рис. 1 приведен спектр N-метилзамещенного дианила (I, R-метил) в бензоле во времени. Уменьшение интенсивности поглощения происходит медленно, через сутки экстинкция длинноволновой полосы составляет $3,7 \cdot 10^4$. У незамещенного у атома азота дианила (II, R-метил) через 1 ч наблюдается полное обесцвечивание раствора, полоса дианила исчезает и появляется новая полоса с максимумом поглощения 310 нм [1, 2]. Значительно отличается и интенсивность полос поглощения в спектрах свежеприготовленных растворов этих дианилов. На рис. 2 представлен спектр N-метилзамещенного дианила (I, R-фенил) в бензоле во времени. Интенсивность поглощения полосы дианила медленно уменьшается во времени и через четверо суток

изменяется всего в два раза, появления новой полосы поглощения не наблюдалось. Аналогично изменялись спектры в бензоле и для других несимметричных дианилов.

Характер изменения спектров поглощения N-метилзамещенных дианилов в спиртах отличается от приведенных выше. Так,

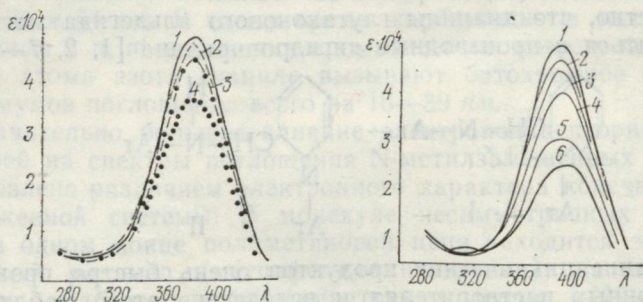


Рис. 1. Спектр поглощения N-метилзамещенного дианила (I, R-метил) в бензоле:

1 — свежеприготовленный раствор; 2 — раствор через 1 час; 3 — раствор через 5 часов; 4 — раствор через сутки.

Рис. 2. Спектр поглощения N-метилзамещенного дианила (I, R-фенил) в бензоле:

1 — свежеприготовленный раствор; 2 — раствор через 1 час; 3 — раствор через 5 часов; 4 — раствор через сутки; 5 — раствор через 3 суток; 6 — раствор через 4 суток.

в метаноле изменение спектров поглощения во времени происходит значительно быстрее, чем в бензоле (рис. 3). В течение

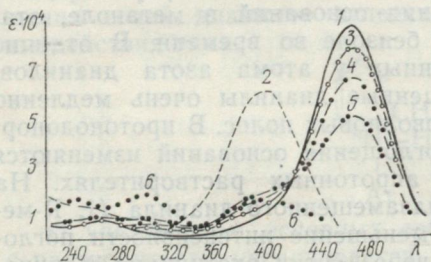


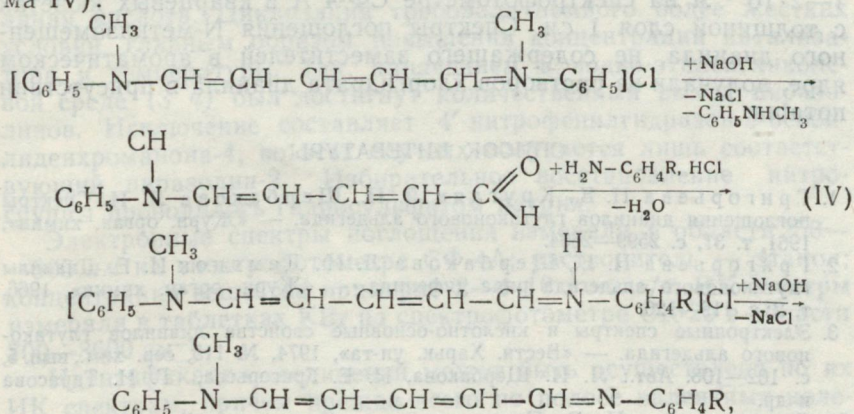
Рис. 3. Спектр поглощения N-метилзамещенного дианила (I, R-метил) в метаноле:

1 — свежеприготовленный раствор; 2 — раствор + поташ; 3 — раствор через 1 час; 4 — раствор через 3 часа; 5 — раствор через 5 часов; 6 — раствор через сутки.

4 ч интенсивность поглощения N-метилзамещенных дианилов (I, R±метил, фенил) уменьшается почти вдвое. Через сутки в спектре этих оснований наблюдается слабое поглощение в области 390—400 нм, соответствующее дианилам, и появляются две новые полосы с максимумами поглощения 245 и 305 нм. Вероятно, в спиртовых растворах N-метилзамещенные основания подвергаются гидролизу аналогично простейшим азометинам. По-

лоса в области 305 нм может принадлежать глутаконovому альдегиду [10].

Экспериментальная часть. N-метилзамещенные дианилы глутаконового альдегида получены по методу Цинке [11] (схема IV):



где R = метил, хлор, фенил, карбэтокси, нитро.

Незамещенный в ароматическом ядре N-метилзамещенный дианил выделить в индивидуальном состоянии не удалось. Кроме того дианилы с донорными заместителями в ароматическом ядре (метокси, этокси и др.) оказались соединениями очень нестойкими, выделялись в виде смолистых веществ, которые не удалось очистить.

Выделенные в индивидуальном состоянии дианилы очищали перекристаллизацией из смеси ацетона с водой. Характеристика свойств полученных N-метилзамещенных дианилов глутаконового альдегида приведена в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые свойства несимметричных N-метилзамещенных дианилов глутаконового альдегида

№ соединений	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}- \\ \\ -(\text{CH}=\text{CH})_2- \\ \\ -\text{CH}=\text{N}- \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4\text{R} \\ \text{R}=\text{ \end{array} $	Выход, %	Температура плавления, °C	Внешний вид кристаллов (растворитель для кристаллов)	Формула	Найдено % N	Вычислено % N
1	п-метил	52	100—1	Желтые (ацетон:вода)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2$	10,22 10,27	10,14
2	п-хлор	64	113	желто-коричневые (ацетон:вода)	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$	9,27 9,38	9,44
3	п-фенил	45	135	Красно-фиолетовые (ацетон:вода)	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2$	13,59 13,64	13,50
4	п-карбэтокси	50	101—2	Желтые (ацетон:вода)	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	8,50 8,58	8,38
5	п-нитро	55	113	Красно-фиолетовые (ацетон:вода)	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	13,59 13,64	13,50

Электронные спектры поглощения дианилов были измерены в различных растворителях при концентрации растворов $1-2 \cdot 10^{-5}$ м на спектрофотометре СФ-4 А в кварцевых кюветках с толщиной слоя 1 см. Спектры поглощения N-метилзамещенного дианила, не содержащего заместителей в ароматическом ядре, получали из растворов хлоргидрата дианила в присутствии поташа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьева Н. Е., Кругляк Л. П., Щербакова Л. И. Спектры поглощения дианилов глутаконового альдегида. — «Журн. орган. химии», 1961, т. 31, с. 2599—2604.
2. Григорьева Н. Е., Щербакова Л. И., Демянок И. Е. Дианилы глутаконового альдегида ряда дифенила. — «Журн. орган. химии», 1966, т. 2, с. 119—126.
3. Электронные спектры и кислотно-основные свойства дианилов глутаконового альдегида. — «Вестн. Харьк. ун-та», 1974, № 115, сер. хим., вып. 5, с. 102—108. Авт.: Л. И. Щербакова, Н. Е. Григорьева, Г. И. Тарасова и др.
4. Григорьева Н. Е. Пентаметиновые (пиридиновые) красители. — «Тр. хим. фак. научн.-исслед. ин-та химии ХГУ» 1957, т. 18, с. 207—230.
5. Григорьева Н. Е., Войнова В. Н., Дукина Л. М. Несимметричные пиридиновые красители. — «Журн. орган. химии», 1959, т. 29, с. 935—940.
6. Hünig S., Bernhard G., Ziptay W., Brenninger W. — «Zur. problem der Solvatochromie bei Merocyani-pen», Ann., 1965, N 690, p. 9—26.
7. Некоторые превращения дианилов глутаконового альдегида. — «Журн. орган. химии», 1962, т. 32, с. 493—503. Авт.: Н. Е. Григорьева, Л. А. Родионова, Л. И. Щербакова и др.
8. Превращение солей гидроборомидов гептатриендиала — 1, 7. — «Журн. им. Менделеева», 1972, т. 17, в. 5, с. 590—591. Авт.: Л. А. Ханина, Н. С. Пивненко, Н. Е. Григорьева и др.
9. Marvell E. N., Caple G., Shahidi J. Formation of Phenylpyridinium chloride from 5-phenyl-N-phenyl-2,4-pentadienyli-den iminium Chloride. Kinetics in Basic Media. — «J. Am. Chem. Soc.», 1970, с. 92, p. 5641—5645.
10. Балабан А. Т., Неницеску К. Д. Ультрафиолетовые спектры поглощения хлорида пирилия. — «Изв. АН СССР», 1960, т. II, с. 2064—2066.

УДК 547.574.3; 772.2

А. И. РОБЕРМАН, К. МАДРАСО,
В. Д. ОРЛОВ, канд. хим. наук

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ Δ^2 -ПИРАЗОЛИНЫ И ИЗОМЕРНЫЕ ИМ ГИДРАЗОНЫ

Продолжая изучение конденсированных систем, включающих Δ^2 -пиразолиновый цикл [1, 2], мы на основе 2-бензилиденциклогексанона, -тетралона-1 и 3-бензилиденхроманона-4 осуществили синтез 4'-нитрофенилгидразонов (1а-в), изомерных им 1-(4'-нитрофенил)-пиразолинов-2 (2а-г), а также пиразолинов-2 с восстановленной до амино- нитрогруппой (IIIа-г) и измерили их УФ и ИК спектры (таблица). Для сравнения исследовали соответствующие производные бензилиденацетона.

Синтез нитрофенилгидразонов осуществлен конденсацией 4-нитрофенилгидразина с кетоном в спирто-водной среде при комнатной температуре; катализатор — концентрированная соляная кислота. Циклизация требовала немного более жестких условий, главным образом повышения концентрации катализатора и температуры. Так, кипячением в водно-этиленгликолевой среде (3 ч) был достигнут количественный выход пиразолинов. Исключение составляет 4'-нитрофенилгидразон-3-бензиденхроманона-4; во всех случаях получается лишь соответствующий пиразолин-2. Избирательное восстановление нитрогруппы проводилось гидросульфитом натрия.

Электронные спектры поглощения измеряли в области 250—500 *нм* на спектрофотометре СФ-4А; растворитель — этанол; концентрация вещества примерно $2\text{--}4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. ИК спектры измеряли в таблетках КВг на спектрофотометре UR-20 в области 700—3600 см^{-1} .

Идентификация соединений может быть осуществлена по их ИК спектрам, причем прежде всего по полосе валентных колебаний N-N-группы. При наличии в спектре узкой интенсивной полосы в области 3320—3348 см^{-1} можно совершенно однозначно отнести анализируемое вещество к классу гидразонов; ее отсутствие — существенный довод в пользу пиразолиновой структуры типа II; дублет полос характерен восстановленным соединениям III. Этот критерий тем более важен, что по остальным характеристикам исследуемые соединения обоих классов достаточно сходны. Например, полосы поглощения валентных колебаний C-N группы в обоих случаях необычайно уширены и перекрываются ароматическим поглощением. То же самое можно сказать о валентных колебаниях нитрогруппы соединений I и II (ν_{as} и ν_{s} (таблица).

Ранее [3] уже отмечалось, что производные Δ^2 -пиразолинов и изомерные им гидразоны обладают в значительной степени эквивалентными *p*, π -электронными системами. Как видно из данных таблицы, такое подобие имеет место и в ряду нитропроизводных, хотя все же полосы поглощения соединений Ia-в смещены несколько батохромно по сравнению с соответствующими полосами соединений IIa-в. Несомненно, это обстоятельство обусловлено тем, что циклизация в Δ^2 -пиразолины сопровождается укорочением сопряженной системы связей, хотя даже при наличии одинаковой π -системы связей пиразолины поглощают в более красной области по сравнению с гидразонами [3].

При анализе спектральных данных арилгидразонов и соответствующих пиразолинов еще сохраняется много неясных моментов в вопросе о природе длинноволнового поглощения. Объясняется это тем, что азот иминогруппы участвует в *p*, π -сопряжении и с N-арилом и через азометиновую группу с π -системой карбонильного компонента. Структурные изменения в каждом из этих фрагментов находят отражение в длинновол-

новом поглощении. Это и дает основания авторам [4] утверждать, что данная полоса характеризует π -систему всей молекулы в целом. Однако такой подход обладает определенной односторонностью, тем более когда он имеет место для 1-нитрофенилпроизводных. В этом случае определяющим эффектом, вероятно, является перенос заряда в нитроанилиновой группировке. Остальная часть молекулы оказывает лишь некоторое возмущающее действие. Это тем более справедливо, что, по данным [5], проводимость электронных эффектов через гидразонную группу даже в возбужденном состоянии невелика. Признавая нитроанилиновый характер длинноволнового поглощения, можно понять, почему любые структурные перестройки, вызывающие большие изменения в спектрах α , β -ненасыщенных кетонов, значительно слабее отражаются в спектрах их p -нитрофенилгидразонов.

Иная картина наблюдается у аминопиразолинов III (таблица). Здесь уже роль кетонной компоненты резко возросла; например, появление сопряженного ароматического ядра приводит к глубоким изменениям в спектрах (ср. III в, г с IIIа, б). Электронное влияние аминогруппы конкурирует с таковым N-1 атома, в результате чего фенилендиаминовый радикал вступает в сопряжение с R-C-N-группой. Таким образом, есть основания говорить, что перенос заряда с I-арила на заместитель в 3-положении определяет длинноволновое поглощение соединений III.

Если сопоставлять соединения Ia и Ib, то следует отметить, что их молекулы по своей структуре не должны существенно отличаться. Уменьшение числа степеней свободы у Ib обуславливает и батохромный сдвиг длинноволнового поглощения (3 $m\mu$), и изменение соотношения интенсивностей двух основных полос спектра. Аналогичная картина наблюдается и для соответствующих пиразолинов IIa и IIб, IIIa и IIIб. Дальнейшее повышение жесткости молекулы сопровождается одновременным введением нового ароматического ядра, поэтому вызывает еще более заметные изменения в спектрах. Необходимо также иметь в виду, что пиразолиновая система оказывается более чувствительной к этим структурным изменениям, вероятно потому, что такие эффекты прежде всего отражаются на напряженности пятичленного цикла. В спектрах исследуемых соединений (таблица) в области 250—500 $m\mu$ наблюдаются две три четко выраженных полосы поглощения, которые как правило, весьма уширены, что позволяет предположить переналожение полос нескольких электронных переходов.

В заключение следует отметить, что синтезированные 4-нитрофенил-гидразоны Ib и Iv проявляют люминесценцию в кристаллах, тогда как пиразолины все люминесцируют и в твердом состоянии, и в растворе изооктана, толуола и этанола.

m-Нитрофенилгидразоны и пиразолины на их основе

Тип	№ соединения	Исходные бензильден-производные	Выход, %	T _{пл} , °C	Элементный анализ		ИК спектры (КВг)				УФ спектры (в этаноле)		
					% N найдено	% N вычислено	ν_{NH}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{NO_2}^{as}$	$\nu_{NO_2}^s$		$\lambda_{max}/\epsilon \cdot 10^{-3}$	
I	а	ацетона	58	157	14,97	15,01	14,94	3320	1600	1500	1332	412/23,6	328/7,65 300/8,75
			50	144	13,23	13,25	13,24	3348	1600	1509	1310	415/14,4	294/19,8
			75	215	11,35	11,36	11,33	3332	1582	1491	1300	422/26,1	307/14,2
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	а	ацетона	147	147	15,15	15,23	14,94	—	1602	1488	1324	401/14,6	319/11,7
			180	180	13,20	13,22	13,24	—	1593	1495	1318	406/9,62	317/10,4
			220	220	11,35	11,40	11,33	—	1598	1500	1322	418	340 305
			234	234	11,29	11,30	11,32	—	1593	1512	1310	422	350 306
III	а	ацетона	35	116	16,82	16,84	16,73	3440	3360	1630	—	289	258 —
			50	125	14,50	14,55	14,43	3440	3335	1640	—	292	260 —
			40	80	13,64	13,70	13,58	3450	3370	1625	—	380	306 —
			35	167	12,70	12,75	12,60	3445	3360	1630	—	394	296 254

количественный

Последнее наблюдение тем более интересно, что по данным [3] Δ^2 -пиразолины, содержащие в первом положении нитрофенильный радикал, не должны флуоресцировать. Причина этих расхождений будет рассмотрена нами в последующих работах при более детальном исследовании спектров люминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов В. Д., Боровой И. А. Дипольные моменты некоторых 1, 3-дифенил-5-арил-4, 2³-диметилен- Δ^2 -пиразолинов. — «Вестн. Харьк. ун-та, Химия», 1974, вып. 5, с. 92—94.
2. Орлов В. Д., Боровой И. А., Лаврушин В. Ф. Способ получения 1, 3-дифенил-5-арил-4, 2³-диметилен- Δ^2 -пиразолинов. Авт. свид. № 1877680/23—4 от 5 июля 1974 г. — «Открытия. Изобрет. Пром. образцы. Тов. знаки», 1975, № 21, с. 76.
3. Нурмухаметов Р. Н., Тищенко В. Г. Электронные спектры 1, 3, 5-тризамещенных 2-пиразолина и некоторых их структурных аналогов. — «Оптика и спектроскопия», 1967, с. 83—88.
4. Jaroslavsky S. Structure and Spectra. I. Ultraviolet Absorption Spectra of 2,4-Dinitrophenylhydrazones of Aliphatic Dilnouses and Styryl Ketones — I. Org. Chem., 1960, 25, p. 480—1.
5. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. М., «Наука», 1974. 109 с.

УДК 547.732 + 543.422 + 541.651.7

Р. И. ПОГОНИНА, канд. хим. наук,
Н. Ф. ПЕДЧЕНКО, канд. хим. наук,
Н. С. ПИВНЕНКО, *З. В. КОТЛЯР*,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ И ВИНИЛОГОВ БЕНЗОФЕНОНА И БЕНЗГИДРОЛА

Продолжив изучение взаимосвязи между строением, свойствами и реакционной способностью в ряду α , β -ненасыщенных кетонов и спиртов ароматического и гетероциклического рядов [1—3], в данной работе исследовали тиофенсодержащие кетоны и спирты.

Использованы следующие соединения: $\langle \text{S} \rangle - \text{X} - (\text{CH} = \text{CH})_n - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{R}$ (I, $n=0$; II, $n=1$; IV, $n=2$), $\langle \text{S} \rangle - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{X} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{R}$ (III, $n=1$; V, $n=2$), $\langle \text{S} \rangle - \text{CH} = \text{CH} - \text{X} - \text{CH} = \text{CH} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{R}$ (VI), $\langle \text{S} \rangle - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_2)_k - \text{X} - \text{C} = \text{CH} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{R}$ (VII, $k=2$; VIII, $k=3$), где X—C=O или CHOH,

R — заместители различной электронной природы.

Необходимые для эксперимента 2-тиенилфенилкетоны синтезированы действием хлорангидридов *p*-замещенных бензойных кислот на тиофен, ненасыщенные кетоны кротоновой конденсацией ацетотиенона с замещенными бензальдегида (II) и коричного альдегида (IV), паразамещенных ацетофенонов — с тиофеновым альдегидом (III) и тиенилакролеином (V), тиенилиденацетона, 2-тиенилиденциклопентанона, 2-тиенилиденциклогексанона с паразамещенными бензальдегидами (соответственно ряды VI, VII, VIII). Синтез 2-тиенилфенилкарбинолов и α , β -ненасыщенных спиртов осуществляли восстановлением соответствующих кетонов борогидридом натрия в водно-метанольных растворах.

Состав синтезированных соединений подтвержден элементным анализом, строение доказано ИК- и ЯМР-спектрами. В ИК-спектрах кетонов в таблетках КВч в области 1620 — 1685 $см^{-1}$ наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы. Валентные колебания алифатической двойной связи проявляются в области 1560—1610 $см^{-1}$, причем интенсивность этих полос всегда выше полос поглощения карбонильной группы. Это является аналитическим признаком *s*-цис расположения двойных связей по отношению к карбонильной группе. Частота валентных колебаний карбонильной группы при включении последней в пятичленный цикл повышается на 40—50 $см^{-1}$, то что связано с сильным влиянием на $\nu_{C=O}$ структурных напряжений в пятичленном цикле, повышающих частоту валентных колебаний [4]. Включение карбонильной группы в ненапряженный шестичленный цикл не приводит к существенному изменению величин $\nu_{C=O}$.

При введении заместителей в пара-положение ароматического кольца, а также в случае замены фенильного радикала на тиенильный частота валентных колебаний карбонильной группы претерпевает смещение, причем эти изменения для кетонов ряда I удовлетворительно коррелируют с σ -параметрами заместителей. 2-Тиенильный радикал проявляет электронодонорное влияние и смещает $\nu_{C=O}$ в область низких частот.

В ИК-спектрах спиртов, полученных избирательным восстановлением кетонов отсутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы, что указывает на полное восстановление указанной группы.

Все исследуемые спирты способны к самоассоциации посредством межмолекулярных водородных связей, что вызывает появление в ИК-спектрах (таблетки КВ4) широкой полосы валентных колебаний в области 3000—3500 $см^{-1}$, принадлежащей связанной гидроксильной группе. На спектрограммах растворов ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ м) карбинолов в четыреххлористом углероде имеется интенсивная полоса при 3610—3620 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями свободной гидроксильной группы.

В области 950—960 см^{-1} для α , β -ненасыщенных кетонов и спиртов имеется интенсивная полоса поглощения, которая обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями атомов водорода виниленовой группы с трансрасположением заместителей ($\gamma\text{CH}=\text{CH}$). Трансконфигурация спиртов подтверждается также их спектрами ПМР, где константы спин-спинового взаимодействия α - и β -протонов находятся в интервале 15,6—16,2 гц .

Частоты валентных колебаний тиофенового кольца исследованных соединений расположены при 1520, 1420, 1350, 1240 см^{-1} . Наиболее характерной полосой для идентификации тиофенового кольца является полоса при $\nu=1420\pm 5 \text{ см}^{-1}$.

В электронных спектрах всех исследуемых кетонов обнаруживаются максимумы поглощения в области 230—400 нм . Электронные спектры 2-тиенилфенилкетонс характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения. Длинноволновую полосу поглощения можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, имеющему место в тиенилкарбонильном фрагменте; коротковолновая полоса принадлежит поглощению арилкарбонильного фрагмента, тиенильного и ароматического колец [5]. При введении заместителей в ароматическое кольцо большее bathochrome смещение претерпевает коротковолновая полоса.


Спектры спиртовых растворов α , β -ненасыщенных кетонов имеют две-три хорошо выраженные полосы поглощения (рис. 1). Наиболее интенсивная полоса одновременно и самая длинноволновая обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами в наиболее длинной цепи сопряжения. Вторая (третья) полоса менее интенсивна и обязана своим происхождением, по всей вероятности, квазиавтономии отдельных хромофоров. Такое отнесение подтверждается нашими экспериментальными данными. Из табл. 1, где приведены λ_{max} длинноволновой полосы поглощения, следует, что положение λ_{max} кетонов рядов III и V незначительно смещается при введении заместителей в ароматическое кольцо, а для кетонов рядов II и IV характерно bathochrome смещение максимума полосы поглощения.

Введение двойной связи в молекулу тиенилфенилпропенонов (ряды II и III) вызывает bathochrome смещение λ_{max} на 20—30 нм . Полученные величины находятся в хорошем согласии с литературными данными [6].

Включение карбонильной группы в пятичленное алифатическое кольцо значительно улучшает условия сопряжения в молекулах, что проявляется в bathochrome смещении ($\Delta\lambda_{\text{max}}=20$ —30 нм) максимума длинноволновой полосы поглощения (табл. 1, ряды VI, VII). По-видимому, карбонильная группа, включенная в циклопентановое кольцо, вследствие регибридизации орбит и копланарности является лучшим проводником сопряжения, чем в том случае, когда она находится в открытой

Электронные спектры поглощения λ_{max} , нм

R	C ₂ H ₅ OH	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	**	C ₂ H ₅ OH	**
	I		II		III		IV	
N(CH ₃) ₂	—	—	—	415	—	460	—	—
2,4-(OCH ₃) ₂	—	—	367	510	347	477	386	758
OCH ₃	265	405	348	479	346	475	376	562
	300							
CH ₃	267	390	343	475	343	485	360	545
	293							
C ₆ H ₅	304	405	345	490	352	500	—	—
H	260	376	325	458	342	480	355	480
	290							
Cl	267	380	325	463	345	485	350	520
	298							
Br	267	387	—	—	—	—	—	—
	298							
NO ₂	—	325	325	416	358	471	357	467
C ₄ H ₃ S*	270	410	352	475	—	—	375	535
		**		**		**		**
	V		V/		VII		VIII	
N(CH ₃) ₂	405	490	335	488	460	530	436	500
2,4-(OCH ₃) ₂	369	515	383	543	409	560	375	553
OCH ₃	368	524	371	521	390	545	375	524
CH ₃	370	520	360	512	386	540	370	528
C ₆ H ₅	385	516	368	516	—	—	370	530
H	372	528	350	495	383	530	385	504
Cl	372	496	350	502	386	535	356	520
Br	380	500	350	510	384	535	358	520
NO ₂	382	500	361	495	390	520	365	504
C ₄ H ₃ S*	—	—	—	520	401	560	377	524

* Вместо =X.** 60% H₂SO₄.

цепи. Циклогексановое кольцо оказывает меньшее батохромное влияние (сравни ряды VI и VIII).

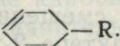
Замена фенильного радикала на тиенильный во всех исследуемых кетонах приводит к батохромному смещению λ_{max} . Это свидетельствует об электронодонорном характере 2-тиенила, что согласуется с данными авторов, исследовавших электронные и ИК-спектры некоторых карбонильных соединений тиофена [7, 8].

Полоса поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, характерная для карбонильной группы, как правило, закрыта интенсивными полосами поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода и в спектрах не проявляется.

Из результатов измерений электронных спектров поглощения 2-тиенилфенилкарбинолов и α , β -ненасыщенных спиртов (табл. 2) видно, что спектры поглощения 2-тиенилфенилкарбинолов определяются поглощением тиофенового кольца. Поэтому заместители, находящиеся в бензольном кольце вследствие нарушенного углеродом карбинольной группы сопряжения, не влияют на положение полосы поглощения.

Таблица 2

Электронные спектры поглощения, λ_{\max} н.м.								
R	C_2H_5OH	H_2SO_4	C_2H_5OH	* *	C_2H_5OH	* *	C_2H_5OH	* *
	I		II		III		IV	
$N(CH_3)_2$	—	—	300	560	287	560	—	—
2,4-(OCH_3) ₂	—	—	305	568	285	570	305	615
OCH_3	230	505	267	558	282	558	300	629
	276							
CH_3	236	490	258	526	282	558	295	595
C_6H_5	254	545	280	560	285	562	290	655
H	236	460	255	505	282	505	290	570
Cl	238	472	260	517	282	516	295	580
Br	238	480	—	—	—	—	—	—
NO_2	235	515	310	506	275	506	320	—
$C_4H_3S^*$	236	486	283	550	—	—	312	622
		* *		***		VII		***
	V		VI		VII		VIII	
$N(CH_3)_2$	310	556	308	580	300	625	320	628
2,4-(OCH_3) ₂	310	636	302	640	285	668	310	657
OCH_3	310	628	297	626	285	662	310	642
CH_3	310	594	288	595	285	630	300	612
C_6H_5	310	624	305	630	—	—	311	632
H	310	570	285	575	285	612	290	583
Cl	310	580	280	580	285	624	305	594
Br	310	584	282	583	285	625	295	600
NO_2	310	550	285	540	295	590	290	572
$C_4H_3S^*$	—	—	292	620	297	650	290	627

* Вместо  — R.

** 30% H_2SO_4 в CH_3COOH .

*** 10% CF_3COOH в ДХЭ.

Из табл. 2 видно, что введение заместителей в фенильное кольцо α , β -ненасыщенных спиртов, расположенное рядом с гидроксильной группой, не вызывает изменения положения длинноволновой полосы поглощения (сравни ряды III и V). Для сое-

динений, которые содержат заместители в ароматическом кольце, удаленном от гидроксильной группы, максимум поглощения несколько увеличивается. Величины этого смещения, выраженные в волновых числах, удовлетворительно коррелируют с σ -константами заместителей [9]. Замена фенильного радикала на более электронодонорный — тиенильный в шестом соединении

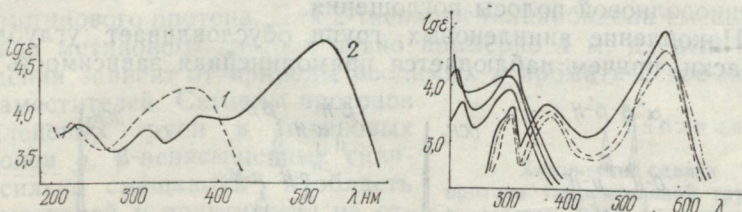


Рис. 1. Кривые поглощения 1-(тиенил)-5-(4-толил)пентадиен-1,4-она-3: 1 — в этаноле; 2 — в серной кислоте.

Рис. 2. Кривые поглощения изомерных спиртов (4, ряды IV, V, VI): 1, 2, 3 — в этаноле; 4, 5, 6 — в 10% CF_3COOH в серной кислоте.

рядов III и V не изменяет положения длинноволнового максимума поглощения, а такая же замена в рядах II и IV вызывает батохромный сдвиг λ_{max} на 28 и 22 нм. Это указывает на то, что за длинноволновое поглощение спиртов ответственной является группировка атомов: $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHON}$.

При взаимодействии исследуемых кетонов с серной кислотой происходит протонирование карбонильной группы и образуется органический катион, положительный заряд которого распределен по всей цепи сопряжения. Сейчас имеется достаточно данных [10—12], подтверждающих оксикарбониевое строение образующегося катиона. При растворении кетонов в растворах серной кислоты образуются окрашенные растворы; на спектральных кривых этих растворов появляется новая интенсивная полоса поглощения в видимой области спектра (рис. 1). Наличие в фенильном кольце электронодонорных и электроноакцепторных заместителей приводит к батохромному смещению этой полосы. Интересно отметить, что величины $\Delta\nu_{\text{max}}$ удовлетворительно коррелируют с σ -константами заместителей, обращает на себя внимание увеличение проводимости электронных эффектов заместителей в системах, содержащих пятичленный и шестичленный цикл. Протонирование карбонильной группы увеличивает проводимость в обеих системах, но кетоны, содержащие циклопентановое кольцо, поглощают в более длинноволновой области спектра.

Спирты растворяются в серной кислоте также с образованием глубокоокрашенных растворов, обесцвечивающихся при разбавлении их водой. В электронных спектрах поглощения таких растворов появляются полосы в ближнем ультрафиолете и видимой области спектра (рис. 2). Максимумы поглощения

образующихся в результате ионизации карбинолов карбониевых ионов приведены в табл. 2. Результаты измерений электронных спектров поглощения показали, что замена фенильного радикала тиенильным, введение заместителей в бензольное кольцо, включение карбинольной группы в алифатическое цикlopentanовое и циклогексановое кольцо вызывают bathochromный сдвиг длинноволновой полосы поглощения.

Накопление виниленовых групп обуславливает углубление окраски, причем наблюдается прямолинейная зависимость мак-

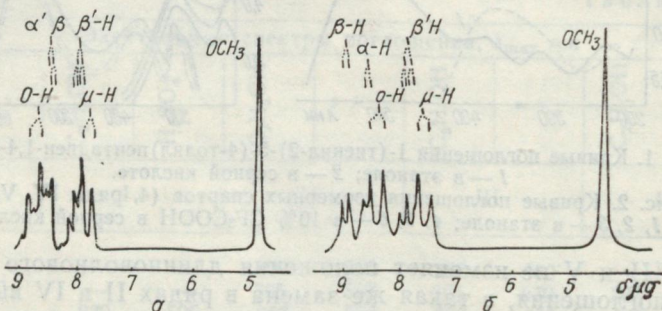


Рис. 3. Спектры ПМР 2-тиенил-4-анизилкетона в четыреххлористом углероде (а), в серной кислоте (б).

симума поглощения от числа метиновых групп. Интересно, что максимумы поглощения изомерных спиртов имеют одинаковое значение (табл. 2, ряды II и III или IV и V). Это свидетельствует об образовании карбониевых ионов одинакового строения (рис. 2).

При растворении спиртов в различных кислотах образуются более окрашенные растворы, чем в случае кетонов. Некоторые различия в длинноволновых максимумах поглощения оксикарбониевых и карбониевых ионов, по-видимому, являются следствием существенного электронного влияния окси-группы на распределение положительного заряда в оксикарбониевых ионах и разным характером делокализации заряда в катионах.

Взаимодействие кетонов и спиртов с кислотами было изучено нами также методом ПМР-спектроскопии.

Протонирование карбонильной группы сопровождается существенным изменением спектров. На рис. 3 приведен спектр 2-тиенил-4-анизилкетона в четыреххлористом углероде и серной кислоте. Как видно из рисунка, в растворах четыреххлористого углерода спектр состоит из одиночного сигнала метокси-группы и сложного мультиплета сигналов протонов ароматического и гетероциклического кольца. Протонирование карбонильной группы в серной кислоте сопровождается сдвигом всех протонов в область слабых полей. Из анализа спектров ПМР (рис. 3) следует, что сигналы протонов тиофенового кольца

претерпевают несколько больший сдвиг в малые поля, чем протоны фенильного кольца. Это свидетельствует о большем переносе заряда на тиофеновое кольцо.

Ионизация спиртов в различных кислотах сопровождается сдвигом сигналов всех протонов карбониевого иона в область малых полей, при этом наибольшее смещение претерпевает сигнал метинового протона. Для 2-тиенилфенилкарбинола смещение сигнала метинового протона равно примерно 4 м. д., величина смещения зависит от природы вводимых в ароматическое кольцо заместителей. Сигналы протонов виниленовых групп и метиновых протонов α , β -ненасыщенных спиртов сильно смещаются в область слабых полей и практически не отличаются от сигналов кольцевых протонов ароматических и гетероциклических ядер.

Исследуемые спирты являются слабыми протонодонорами и могут образовывать водородную смесь с различными акцепторами протонов. При исследовании спектров ПМР спиртов в ацетоне было установлено, что сигнал протона гидроксильной группы проявляется в виде дублета и смещен по сравнению с нейтральными растворами в область слабых полей, что является доказательством образования Н-комплексов спиртов с ацетоном.

Систематическое изучение химических сдвигов гидроксильной группы позволило установить, что введение электронодонорных заместителей в пара-положение фенильного кольца смещает сигнал протона гидроксильной группы в область сильных полей, а электроноакцепторных — в область слабых полей [13, 14]. Замена фенильного кольца, находящегося рядом с карбинольной группой, на тиенильное приводит к смещению сигнала протона гидроксильной группы в область слабых полей, а такая же замена в изомерных спиртах — в область больших полей, что свидетельствует о разных вкладах индуктивной и резонансной составляющих тиофенового радикала.

В табл. 3 приведены величины химических сдвигов протонов гидроксильных групп в спектрах ПМР тиенилфенилпентадиенолов в растворе ацетона. Проведенный корреляционный анализ показал, что химические сдвиги хорошо коррелируют с σ -константами Гаммета (IV— $m=0,15$, $r=0,97$; V— $m=0,54$, $r=0,98$; VI— $m=0,25$, $r=0,96$). Рассчитанные согласно [15] из величин

Таблица 3

Химические сдвиги протона гидроксильной группы в спектрах ПМР 4-замещенных тиенилфенилпентадиенолов в ацетоне

R	δ OH _{м.д.}		
	IV	V	VI
NO ₂	5,04	5,03	4,68
Br	4,95	4,80	4,54
Cl	4,94	4,75	4,52
H	4,94	4,62	4,46
C ₆ H ₅	4,96	4,71	4,50
CH ₃	4,90	4,54	4,41
OCH ₃	4,87	4,49	4,38
2,4-(OCH ₃) ₂	4,82	4,38	4,35
N(CH ₃) ₂	—	—	4,28

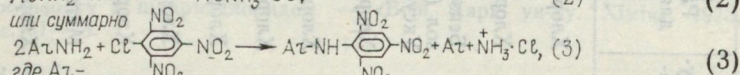
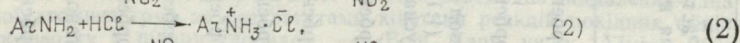
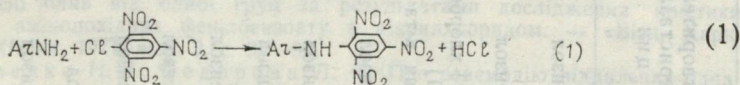
m трансмиссионные факторы одной и двух двойных связей равны 0,47 и 0,28 соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

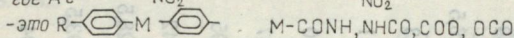
1. Спектры и галохромия мононитропроизводных тиофеновых аналогов халкона и дибензилиденциклоалканонов. — «Журн. общ. химии», 1963, 33, с. 1255—1260, с. 2563—2568. Авт.: С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин.
2. Галохромия тиофеносодержащих аналогов халконов и их производных. — «Химия гетероц. соед.», 1971, № 10, с. 1361—1364. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Р. И. Погонина, В. П. Извеков и др.
3. Синтез и спектры поглощения производных бензилидетиенилиденацетона, циклогексанона и соответствующих ненасыщенных спиртов, — «Журн. орган. химии», 1970, т. 6, вып. 12, с. 2554—2548. Авт.: В. Б. Лаврушин, Р. И. Погонина, В. П. Извеков и др.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971. 134 с.
5. Синтез и спектрофотометрическое исследование замещенных 2-тиенилкетонов. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1975, вып. 6, с. 110—113. Авт.: Н. Ф. Педченко, Ву Зуй Динь, Н. Д. Трусевич и др.
6. Верховод Н. Н. Синтез и физико-химическое исследование в ряду α - β -ненасыщенных ароматических кетонов. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1973. 162 с.
7. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры тиенилининовых кетонов. — «Журн. прикл. спектроскопии», 1970, т. 13, вып. 3, с. 496—500. Авт.: Н. И. Шергина, А. С. Нахманович, В. И. Кнутов и др.
8. Исследование относительной основности монозамещенных фенолтиенилкетона. — «Журн. орган. химии», 1972, т. 8, вып. 9, с. 1884—1887. Авт.: Н. Ф. Педченко, Н. Д. Трусевич, Н. С. Пивненко и др.
9. Синтез и спектры поглощения производных тиенилфенилпропенола. — «Химия гетероц. соединений», 1970, № 12, с. 1605—1608. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Р. И. Погонина, Н. С. Пивненко и др.
10. Окси- и ацилокси-карбониевые ионы, — «ДАН СССР», 1970, т. 192, № 6, с. 1284—1287. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, Л. М. Грин и др.
11. Современные проблемы физической органической химии. М., ИЛ, 1967. 436 с.
12. Maclean C., Maskor E. L. Excess charges in carbonium ions and their influence of the magnetic shielding of hydrogen. — «Molec Phys.», 1961, 4, N 3, p. 241—253.
13. Синтез и спектры поглощения 4 замещенных дифенилкарбинолов и их тиофеновых аналогов, — «Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1972, т. 15, вып. 10, с. 1531—1534. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Н. Ф. Педченко, Н. С. Пивненко и др.
14. Спектры ПМР и передача влияния заместителей в халколах и их тиофеновых аналогах. — «Теоретическая и экспериментальная химия», 1972, т. 8, вып. I, с. 78—83. Авт.: Н. С. Пивненко, Л. М. Грин, Р. И. Погонина и др.
15. Jaffe H. H. Some extensions of Lammett's equation. — «Chem. Rev.», 1953, 53, p. 191—195.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИКРИЛХЛОРИДА С АМИНОПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗАНИЛИДА, ФЕНИЛБЕНЗОАТА, БЕНЗОФЕНОНА

При изучении реакции ароматических аминов, производных бензанилида, фенилбензоата и бензофенона с пикрилхлоридом в нитробензоле [1—4] исследовались продукты реакции в условиях, близких к кинетическим. Мы исходили из того, что реакция между указанными аминами и пикрилхлоридом в нитробензоле протекает в соответствии с уравнениями



где Ar —



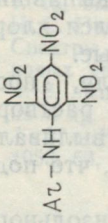
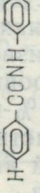
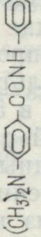
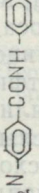
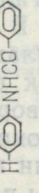
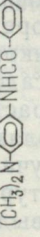
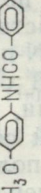
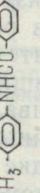
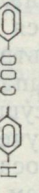
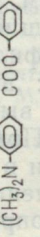
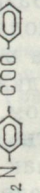
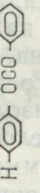
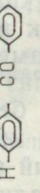
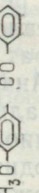
CO, а R — электронодонорные и электроноакцепторные заместители (таблица).

Выделение продуктов реакции является одним из доказательств, что исследуемые реакции протекают по принятой схеме.

Методика выделения продуктов реакции. Сливали равные объемы растворов амина и пикрилхлорида в нитробензоле в количествах, соответствующих стехиометрии процесса (3). Смесь оставляли на время, достаточное для полного завершения реакции. Затем анализу подвергали вещества, выпавшие в осадок и находящиеся в растворе. В осадке находился хлоридат амина, а в фильтрате — N-пикриламинопредельные.

Анализ осадка: выпавший осадок отфильтровывали, промывали бензолом, высушивали, растворяли в 5%-ном растворе соляной кислоты. Полученный солянокислый раствор выливали в водный аммиак и в осадке получали исходный амин, что подтверждали определением температуры плавления.

N-Пикриламинопредельные выделяли из нитробензольного фильтрата следующим образом: отгоняли нитробензол на 3/4 объема, осадок выливали в гексан, которого брали в 5—6 раз больше, чем нитробензольного раствора. Выпавший осадок фильтровали, высушивали, обрабатывали 5%-ным раствором

№ п/п		Окраска	Температура плавления, °С	Растворитель для кристаллизации	Найдено N%	Брутто-формула	Вычислено N%
1		Оранжевая	260—261	Хлорбензол	16,20	C ₁₉ H ₁₃ N ₅ O ₇	16,54
2		Темно-бордовая	238—239	Хлорбензол	17,73	C ₂₁ H ₁₃ N ₆ O ₇	13,02
3		Красная	225,5—226,5	Бензол + хлорбензол (1:1)	17,75	C ₁₉ H ₁₃ N ₆ O ₉	17,94
4		Желтая	282—283	Уксусная к-та	16,23	C ₁₉ H ₁₃ N ₅ O ₇	16,54
5		Коричневая	220—221	Хлорбензол	17,78	C ₂₁ H ₁₈ N ₆ O ₇	18,02
6		Оранжевая	238—240	Хлорбензол	15,33	C ₂₀ H ₁₅ N ₅ O ₈	15,44
7		Оранжевая	245—247	Хлорбензол	15,94	C ₂₀ H ₁₅ N ₅ O ₇	16,01
8		Оранжевая	193—195	Хлорбензол	13,53	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₈	13,20
9		Светло-оранжевая	239—242	Хлорбензол	15,07	C ₂₁ H ₁₇ N ₅ O ₈	14,98
10		Оранжево-красная	226,5—228,5	Хлорбензол	14,80	C ₁₉ H ₁₁ N ₅ O ₁₀	14,92
11		Желтая	193—193,5	Метанол	12,95	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₈	13,20
12		Темно-оранжевая	193—194	Хлорбензол	13,45	C ₁₉ H ₁₇ N ₄ O ₇	13,72
13		Темно-оранжевая	250—251	Уорбензол	12,48	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₈	12,77

соляной кислоты, сушили и перекристаллизовывали с применением активированного угля из подходящего растворителя.

Характеристики всех полученных N-пикриламинопроводных представлены в таблице. Эти вещества в литературе не описаны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакций аминопроводных бензилида с пикрилхлоридом. — «Вестн. Харьк. ун-та. Сер. хим.», 1970, вып. 1, с. 102—103.
2. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. Про взаємодію віддалених одна від одной атомних груп за результатами дослідження кінетики реакцій похідних феніл-п-амінобензаміду з пікрілхлоридом. — «Вісн. Харьк. ун-ту. Хімія», 1971, вып. 2, с. 95—98.
3. Федорова Л. С., Май Тхі Тхао, Титаренко Н. И. Про взаємодію віддалених одна від одной атомних груп за результатами дослідження кінетики реакцій амінопохідних фенілбензоату з пікрілхлоридом. — «Вісн. Харьк. ун-ту. Хімія», 1971, вып. 2, с. 92—94.
4. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. Про взаємодію віддалених одна від одной атомних груп за результатами кінетики реакцій похідних феніл-п-амінобензоату з пікрілхлоридом. — «Вісн. Харьк. ун-ту. Хімія», 1973, вып. 4, с. 81—84.

УДК 541.8.183.5

Д. С. БИДНАЯ, канд. хим. наук,
А. Т. ДАВЫДОВ, д-р хим. наук,
Т. А. ШАГИМАГА

КИНЕТИКА СОРБЦИИ КАТИОНОВ Na^+ , K^+ , Ca^{2+} СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ ИЗ РАСТВОРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных вопросам кинетики в водных средах, изучению кинетики сорбции катионов в смешанных и неводных растворителях уделено недостаточное внимание [1—5].

В работе представлены результаты изучения скорости обмена катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} на водородных и солевых формах сульфокатионитов Ку-1 и Ку-2 в растворах муравьиной кислоты разной концентрации методом ограниченного объема.

Исследовали образцы катионитов сферической формы, предварительно высушенные до постоянного веса при температурах 60, 100, 120° и воздушно сухих, т. е. с разным содержанием воды в зерне катионита. Размеры зерен сорбента и концентрации катионов в исследуемых растворах соответствовали возможности преобладания внутренней диффузии.

Для вычисления коэффициентов диффузии использовали уравнение Баррера [6] для случая диффузии внутрь зерна. Результаты исследования систем в безводной муравьиной кислоте (табл. 1) показывают, что величина и скорость сорбции катионов Ca^{2+} увеличиваются с уменьшением количества воды

Таблица 1

Образец катионита	КУ-2-H		КУ-2-Na	
	<i>a</i> мг·экв/г	$\frac{D}{\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^6}$	<i>a</i> мг·экв/г	$\frac{D}{\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^6}$
Воздушно-сухой	4,2	0,101	3,87	0,068
Обработанный при 60° С	4,44	0,108	4,33	0,0902
Обработанный при 100° С	4,61	0,159	4,44	0,0964

Таблица 2

Образец катиона	КУ-I-H + Na ⁺ /0,15n		КУ-I-H + K ⁺ (0,15n)	
	<i>a</i> мг—экв/г	$\frac{D}{\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^7}$	<i>a</i> мг—экв/г	$\frac{D}{\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^7}$
Воздушно-сухой	1,0	0,128	0,85	0,6902
Обработанный при 100°	0,3	0,0638	0,6	0,1322

Таблица 3

0,075 н·KCl % HCOOH	КУ-I-H воздушно-сухой		
	50%	70%	100%
$D_{\text{Na}^+} \frac{\text{см}^2/\text{сек}}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$0,0604 \cdot 10^{-6}$	$0,0081 \cdot 10^{-6}$
<i>a</i> мг—экв/г	1,4	0,55	0,15
$D_{\text{K}^+} \frac{\text{см}^2/\text{сек}}$	$0,826 \cdot 10^{-6}$	$0,161 \cdot 10^{-6}$	$0,0199 \cdot 10^{-6}$
<i>a</i> мг—экв/г	1,3	1,2	0,55

в зерне ионита. Очевидно, дегидратация катионов облегчает процессы диффузии обменивающихся катионов внутри зерна.

В результате изменения размеров ионов водорода и натрия в ионите процесс обмена облегчается, величина сорбции и значения коэффициентов диффузии катионов кальция на образцах, обработанных при повышенных температурах, больше, чем на воздушно-сухих.

Увеличение скорости диффузии при обмене на водородных формах больше (57%), чем на натриевых (42%), вследствие разной подвижности сольватированных ионов водорода и натрия.

В случае обмена ионов водорода на Na⁺ и K⁺ в безводной муравьиной кислоте предварительная дегидратация катионитов оказывает противоположное влияние. Величина сорбции и коэффициенты диффузии катионов калия и натрия на термически дегидратированных образцах меньше, чем на воздушно-сухих (табл. 2).

Такое различное влияние предварительной термической обработки сорбентов, очевидно, вызвано различным влиянием муравьиной кислоты на эффективный размер исследуемых катионов [5, 7]. Снижение ДП среды смещает равновесие в сторону увеличения сорбции ионов с большим зарядом.

Предположение о влиянии процессов сольватации на скорость сорбции в муравьиной кислоте согласуется с данными, полученными для скоростей обмена катионов K^+ и Na^+ в растворах с различным содержанием органического компонента (табл. 3). Как видно из этой таблицы, по мере уменьшения количества муравьиной кислоты заметно увеличиваются скорость и величина обмена катионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков В. И., Панченков Г. М., Иванова Т. В. Кинетика обмена ионов щелочных металлов на сульфокатионите КУ-2 в воде и 60% метаноле. — «Журн. физ. химии», 1962, т. 34, вып. 8, с. 1690—1694.
2. Кинетика сорбции ионов никеля и меди и комплексных ионов этих металлов в смешанных средах. — «Журн. физ. химии», 1970, т. 44, с. 1492—1496. Авт.: Л. Г. Тонконог, К. М. Ольшанова, Е. И. Зубкова и др.
3. Тихомиров А. И., Гофман Э. Р., Тихонов Г. С. Исследование кинетики ионного обмена на катионитах КУ-2 и КБ-4п в водно-спиртовых растворах. — «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, вып. 9, с. 23—65.
4. Лоу Ч жи-сянь, Савицкая Е. М., Брунс Б. П. Обмен неорганических ионов на карбоксильных катионитах в водно-метанольных средах. — «Высокомолек. соединения», 1960, т. 11, № 5, с. 751—757.
5. Давыдов А. Т. Исследование закономерностей ионного обмена в водных, смешанных и неводных средах на минеральных и смоляных сорбентах. Дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Харьков, 1965, с. 92—101.
6. Баррер Р. Диффузия в твердых телах. М., ИЛ, 1948. 210 с.
7. Давыдов А. Т., Скоблиюнок Р. Ф., Лисовина Г. М. Исследование свойств ионообменных материалов. — «АН СССР», 1964. 360 с.

УДК 632.952

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
В. Х. ДАНГ,
В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук

СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ТМТД—ТХФМ— γ —ГХЦГ

Комбинированный протравитель семян фентиурам, применяющийся для борьбы с болезнями и вредителями хлопчатника и зернобобовых культур, представляет собой механическую смесь порошков пестицидов тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) — 40%, 2, 4, 5-трихлорфенолята меди (ТХФМ) — 10%, гамма-изомера гексахлорциклогексана (γ)-ГХЦГ — 15% [1, 2]. Технология производства его сводится фактически к простейшим операциям измельчения и перемешивания порошков указанных веществ с инертным наполнителем и другими ингредиентами. В связи с тем, что фунгицидная, бактерицидная и инсектицидная активности фентиурама находится в прямой

зависимости от степени измельчения составляющих его ингредиентов, в производстве стремятся обычно к достижению предельно возможной дисперсности. Однако, в процессе прогрессивного диспергирования и тщательного перемешивания порошков в воздухомельных мельницах и смесителях уже при достижении средних размеров частиц 3—5 мкм наблюдаются случаи интенсивного саморазогрева смеси порошков, залипание в бункерах, смесителях и другие нежелательные явления [3].

В связи с этим возникла необходимость изучения устойчивости указанной твердофазной дисперсной системы при механическом воздействии на нее и оптимальных условий защиты ее при помощи инертных наполнителей.

Методами температурных скачков и термографическим были исследованы бинарные системы с различным сочетанием ингредиентов. Опыты показали, что саморазогревание наблюдается только при измельчении и перемешивании порошков ТМТД и ТХФМ, в то время, как для всех остальных бинарных систем, с другими комбинациями ингредиентов, диспергирование при тех же условиях практически не сопровождается заметным повышением температуры. Отсюда следует, что саморазогрев и вызванное им ухудшение физико-механических характеристик фентиурама обусловлены протеканием экзотермической химической реакции между ТМТД и ТХФМ.

Ниже приводятся результаты изучения возможности предотвращения этой реакции с целью стабилизации фентиурама путем введения различных инертных наполнителей. В качестве добавок использовались: алебастр технический, окись алюминия, силикагель, каолин, мел. Выбор определялся их достаточной доступностью, стоимостью и индифферентностью по отношению к основным компонентам протравителя.

Для исследования стабилизирующего действия наполнителей на реакцию между ТМТД и ТХФМ в твердой фазе были приготовлены смесь, содержащая 35% *вес.* ТМТД и 65% *вес.* ТХФМ (т. е. в молярном соотношении компонентов 1:1), а также смеси того же состава с добавлением указанных веществ в разных количествах от 5 до 30% к общему весу смеси. Все операции по приготовлению смеси порошков производились по заранее разработанному стандарту. Общий вес порошка в каждом опыте составлял 500 г.

Измерение температурных эффектов производилось следующим образом. Предварительно измельченная и тщательно перемешанная смесь порошков высыпалась в стеклянный сосуд при постукивании последнего для лучшего уплотнения порошка, сосуд ставился в ящик-термостат, изготовленный из пенополистирола, и нормальным термометром с ценой деления в 0,1°C, погружением во внутрь порошка, в течение нескольких часов с интервалами 5—10 мин измерялась температура.

Сняты кривые температура—время для всех приготовленных смесей порошков. Оказалось, что введение инертного наполнителя во всех случаях уменьшает саморазогревание, но наиболее заметное торможение экзотермической реакции наблюдается при добавлении силикагеля. На рис. 1 в качестве

примера представлены кривые температура — время, снятые для смесей без силикагеля и с добавлением силикагеля в количестве 10%. Из рисунка видно, что силикагель почти полностью подавляет реакцию. Это более наглядно видно при графическом изображении полученных результатов в координатах

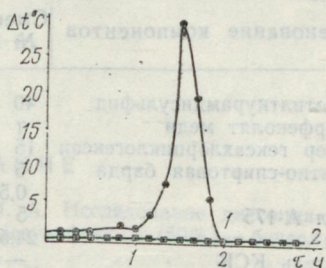
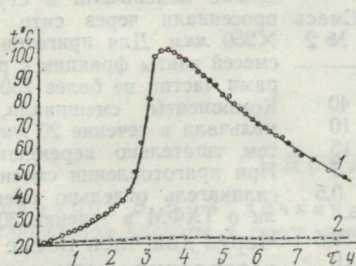


Рис. 1. Зависимость температуры от времени для смеси: 1 — 65% ТХФМ + 35% ТМТД; 2 — 65% ТХФМ + 35% ТМТД + 10% силикагеля.

Рис. 2. Зависимость $\Delta t^{\circ}\text{C}$ — от времени для смеси: 1 — 65% ТХФМ + 35% ТМТД; 2 — 65% ТХФМ + 35% ТМТД + 10% силикагеля.

$\Delta t^{\circ}\text{C}$ -время (рис. 2). После выдержки в термостате в течение суток внешний вид порошка с добавлением силикагеля не изменился, а порошок без него превратился в черную пасту, и его объем уменьшился почти в 2,5 раза.

Способность силикагеля замедлять реакцию: ТМТД + ТХФМ → Продукты (1) обусловлена не только тем, что он является инертным разбавителем, затрудняющим контакт между реагирующими частицами, но и его водоотнимающими свойствами. Такой вывод можно сделать на том основании, что скорость реакции (1) сильно зависит от содержания воды в исходных веществах. Эта реакция практически не происходит, если последние не содержат влаги. С увеличением содержания воды до определенного предела скорость ее резко возрастает. Следовательно, замедлителем данной реакции могут служить водоотнимающие агенты. О водоотнимающем действии силикагеля можно судить по результатам такого опыта. К 100 г ТХФМ с размерами частиц не более 250 мкм было добавлено 50 г предварительно высушенного силикагеля КСК с размерами частиц более 250 мкм. После тщательного перемешивания в течение 30 мин. ТХФМ отделили от силикагеля через сито 250 × 250 мкм. Затем определили содержание влаги в ТХФМ методом отгонки с толуолом [4]. Его влажность до смешивания с силикагелем составляла 15%, а отсутствие ее после смешивания свидетельствует о том, что силикагель способен полностью отнять воду у ТХФМ и тем самым высушить его.

Для выяснения влияния силикагеля на физико-механические характеристики фентиурама были приготовлены две смеси: первая — по рецептуре фентиурама, а вторая — с добавлением высушенного силикагеля в количестве 10% с уменьшением

содержания каолина и аэросила. Состав этих смесей в процентах приведен в табл. 1.

Таблица 1

Наименование компонентов	Смесь	
	№ 1	№ 2
Тетраметилтиурамдисульфид	40	40
Трихлорфенолят меди	7	10
-изомер гексахлорциклогексан	15	15
Сульфитно-спиртовая барда	5	5
ОП-7	0,5	0,5
Аэросил А-175	5	—
Каолин	24,5	19,5
Силикагель КСК	—	10
Всего	100%	100%

Смеси готовились следующим образом: все компоненты отдельно измельчали в ступках, просеивали через сито 250X X250 мкм. Для приготовления смесей взяты фракции с размерами частиц не более 250 мкм. Компоненты смешивали, измельчали в течение 20 мин, затем тщательно перемешивали. При приготовлении смеси № 2 силикагель отдельно смешивали с ТХФМ в течение 30 мин. Через два часа после приготовления изучались физико-механические свойства этих порошков. На-

сыпную объемную массу до уплотнения (γ_1 -г/см³) и после уплотнения (γ_2) определяли по методике, предлагаемой Всемирной организацией Здравоохранения [5], и рассчитывали по формулам: $\gamma_1 = g/V_1$, $\gamma_2 = g/V_2$, V_1 , V_2 — объем до и после уплотнения, см³; g — навеска порошка, г.

По полученным значениям объемных весов до уплотнения и после него подсчитывали коэффициенты уплотнения (β) и процент уплотняемости (B в %) по формулам: $\beta = V_1/V_2 = \gamma_1/\gamma_2$; $B = \gamma_2 - \gamma_1/\gamma_2 \cdot 100$.

Сыпучесть определяли по методу, предлагаемому ВНИИХСЗР [5]. Усредненные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что уплотняемость смеси фентиурама с добавлением силикагеля уменьшилась на 40%, а насыпная объемная масса до уплотнения и сыпучесть увеличилась соответственно на 23% и 700% по сравнению с фентиурамом без силикагеля.

Таблица 2

Смеси	γ_1 г/см ³	γ_2 г/см ³	β	B %	Сыпучесть
№ 1 (без силикагеля)	0,388	0,414	1,234	18,3	1:7
№ 2 (10% силикагеля)	0,420	0,470	1,120	11,1	1:1
Изменение свойств при добавлении силикагеля, %	123	113	90	60	700

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения протравителей семян зернобобовых культур. Авторское свидетельство № 157867 от 19.04.62 г. — «Бюл. изобрет.», 1963, № 19. Авт.: Н. Н. Мельников, Е. И. Андреева и др.
2. Препарат фентиурам — протравитель семян. — «Тр. ВНИИХСЗР», 1970, № 1, с. 135—145. Авт.: Е. И. Андреева, Н. Н. Мельников и др.
3. Исследование причин саморазогрева фентиурама в процессе его производства (отчет). Первомайск, 1973.
4. ГОСТ 13740—68. Пестициды, метод определения содержания влаги.
5. Некоторые физико-механические свойства смачивающихся порошков пестицидов, наполнителей и методы их исследования. — «Тр. ВНИИХСЗР», № 1, 1970, с. 280—289. Авт.: В. П. Тропин, С. Ф. Безуглый и др.

СОДЕРЖАНИЕ

Александров В. В., Зудочкина И. А. Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси диметилсульфоксид (50%) — бензол (50%)	3
Александров В. В., Безпалый Б. Н. Оценка первичного эффекта среды для протона при переходе от воды к водно-этиленгликолевым растворителям	5
Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. Рефракция салицилата и хлорида натрия в воде и глицерин-водных смесях	9
Телетов С. Г., Виноградская Р. Г., Кашуба А. И. Коагуляция золя гидроокиси железа в поле электрофореза	10
Иванова Е. Ф., Набока И. А. Скорость ультразвука и числа сольватации в растворах ацетата калия в метаноле	13
Вьюнник И. Н., Жолновач М. А. Вискозиметрическое исследование бинарного растворителя ацетонитрил-мезитилен при 5, 15, 25, 35, 45, 55°С	16
Вьюнник И. Н., Шкодин А. М. Термодинамические характеристики гидратации ионов при высоких температурах	19
Сергеева И. А. Расчет термодинамических параметров сольватации ионов в неводных средах	27
Подольяно В. А., Грицан Л. Д., Суров Ю. Н. Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе тетрагидрофуран-этиленгликоль	29
Подольяно В. А., Волкова Н. Д., Святская Т. Н., Костицына О. В. Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе диэтиленгликоль — тетрагидрофуран вискозиметрическим денсиметрическим и дилькометрическим методами	32
Кальченко Г. М., Кузнецова Н. А., Корниенко В. П. Концентрационная зависимость стационарных потенциалов сплавов Ni—Co	38
Горбань Н. Д., Чернышов А. А. Исследование температурной зависимости давления диссоциации карбоната кадмия	42
Грицан Д. Н., Калугин В. Д., Касатонова Р. Е. Влияние H ₂ SO ₄ и Na ₂ SO ₄ на автоколебания потенциала катода при электроосаждении кадмия	46
Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П. Электроосаждение свинца из растворов Pb(NO ₃) ₂ и суспензий PbSO ₄ , содержащих NO ₃ ⁻ -ионы и ПАВ	52
Телетов С. Г. К вопросу о правилах коагуляции электролитами	56
Кафтанов А. З., Поднос В. Н. Исследование цепей без переноса. Параметры цепи Pt/H ₂ , HCl <i>m</i> =0,005, NaCl <i>m</i> ₁ , H ₂ O, AgCl/Ag при 25°С	63
Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С. Модифицированный метод определения нейтральности солей сильных кислот и сильных оснований	67
Скоробогатов В. М., Адамович Л. П., Гершунс А. Л. Экстракция Cu(I)-комплекса, 2,2-дихинолила в присутствии азокрасителей	69

Мельник В. В., Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние хлорида натрия на равновесия адипиновой кислоты	76
Комарь Н. П., Вовк С. И. Измерение коэффициента активности Ca^{2+} -ионов и произведения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на фоне KNO_3	80
Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Чапланов П. Е. Изучение равновесий протонизации в системах 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) — H_2O — NaNO_3 1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) — H_2O — NaNO_3	81
Перьков И. Г., Алексеева Г. Н., Токарь Л. В., Кравченко А. В. О связи теории универсальных межмолекулярных взаимодействий с экстрагируемостью веществ	83
Егорова С. И. Измерение коэффициентов активности молекул 4-аминопиридина на фоне KNO_3	85
Комарь Н. П., Васецка Л. В. Исследование протонизации фторид-иона в растворах KCl	87
Данильченко Э. В., Цукерман С. В. К вопросу о влиянии на спектральные характеристики радикалов, находящихся в положении-1, -3 или -5 Δ^2 -пиразолинового цикла	91
Осинская Л. И., Ханнина Л. А., Григорьева Н. Е. Электронные спектры поглощения N-метилзамещенных дианилов глутаконового альдегида	94
Роберман А. И., Мадрасо К., Орлов В. Д. Конденсированные Δ^2 -пиразолины и изомерные им гидразоны	100
Погонина Р. И., Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Котляр З. В., Лаврушин В. Ф. Сравнительное исследование тиофеновых аналогов и винилового бензофенона и бензогидрола	104
Гуляева Н. И., Федорова Л. С., Добриян М. А. Выделение и идентификация продуктов реакции взаимодействия пикрилхлорида с аминопроизводными бензонилида, фенолбензоата, бензофенона	113
Бидная Д. С., Давыдов А. Т., Шегимага Г. А. Кинетика сорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} сульфокатионитами из растворов муравьиной кислоты	115
Грицан Д. Н., Данг В. Х., Ларин В. И. Стабилизирующее влияние наполнителей селикателя на свойства дисперсной системы ТМТД-ТХФМ-ГХЦГ	117

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 161

Химические равновесия,
кинетика и реакции
в растворах

Редактор *А. И. Алиева*

Художественный редактор *А. С. Романова*

Технический редактор *Г. П. Александрова*

Корректоры *Е. И. Шевкунова, А. В. Евлахова*

Информ. бланк № 1904.

Слано в набор 24.01 1977 г. Подписано в печать 27.10 1977 г.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 3. 8 усл. печ. л., 9,8 уч.-изд. л.
Тираж 1000 экз. Изд. № 431. Заказ 148. БЦ 50236. Цена 1 р. 40 к.

Издательство при Харьковском государственном университете
издательского объединения «Вища школа», 310003,

Харьков, 3, Университетская, 16.

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

310003, Харьков, 3, Университетская, 16.

УДК 541.13

Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси диметилсульфоксид (50%)-бензол (50%). Александров В. В., Зудочкина А. И. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 3—5.

Рассчитаны константы диссоциации салициловой кислоты по предполагаемым двум равновесиям $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- (K_1)$ и $\text{HA}_2 \rightleftharpoons \text{HA} + \text{A}^- (K_2)$. Значения рН, необходимые для расчета констант, определены методом ЭДС с использованием водных стандартных буферных растворов и поправочной величины Δ (суммы жидкостного потенциала и первичного эффекта среды для иона водорода).

Табл. 1. Список лит.: 5 назв.

УДК 541.8+541.13

Оценка первичного эффекта среды для протона при переходе от воды к водно-этиленгликолевым растворителям. Александров В. В., Безпалый Б. Н. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 5—8.

Методом Измайлова-Александрова проведено разделение суммарных первичных эффектов среды на ионные составляющие. Рассчитаны $\lg \gamma_{\text{O}^{\text{OH}}}$, $\lg \gamma_{\text{O}^{\text{OH}}}^{\text{H}^+}$ и $\lg \gamma_{\text{OH}^-}^+$ при переходе от воды к абсолютному этиленгликолю и его смесям с водой, весовое содержание которых составляет 5, 15, 60, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99 и 99,5% неводного компонента, в интервале температур 20—80°С.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 539.171

Рефракция салицилата и хлорида натрия в воде и глицерин-водных смесях. Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 9—10.

Изучена концентрационная зависимость лорентцлоренцовской рефракции и ее слагаемых для салицилата и хлорида натрия в воде и глицерин-водных смесях. Показано, что при переходе от воды к глицерину рефракция несколько уменьшается.

Ил. 2. Список лит.: 5 назв.

УДК 537.363+541.18.047.6

Коагуляция золя гидроокиси железа в поле электрофореза. Телетов С. Г., Виноградская Р. Г., Кашуба А. И. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 10—13.

Длительное воздействие электрического поля на золь гидроокиси железа оказывает коагулирующее влияние и приводит к полному выделению дисперсной фазы в коагулят. На интенсивность процесса коагуляции при электрофорезе действует величина налагаемого поля, концентрация золя и состав боковой жидкости. Коагулирующее действие электрического тока для золь различной природы дисперсной фазы не однозначно.

Ил. 1. Список лит.: 8 назв.

УДК 532.77

Скорость ультразвука и числа сольватации в растворах ацетата калия в метаноле. Иванова Е. Ф., Набока И. А. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 13—16.

В интервале температур от 20 до 50°С экспериментально исследована концентрационная зависимость скорости ультразвука (СУЗ) и плотности растворов ацетата калия в метиловом спирте. Изучение СУЗ выполнено на ультразвуковом интерферометре с регистрацией СУЗ на декадном счетчике,

плотность растворов определялась пикнометрически. На основании данных о СУЗ и плотности растворов рассчитаны значения коэффициентов адиабатической сжимаемости и чисел сольватации. В ряду ацетатов лития, натрия и калия отмечается увеличение сольватации.

Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.13; 541.8

Вискозиметрическое исследование бинарного растворителя ацетонитрил-метилден при 5, 15, 25, 35, 45, 55°С. Вьюнник И. Н., Жолновач А. М. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 16—19.

Измерена вязкость 19 смесей ацетонитрила и мезитилена при 5, 15, 25, 35, 45, 55°С. Результаты вискозиметрического исследования проанализированы с помощью уравнения Панченкова и с позиций теории активированного комплекса Эйринга. Проведенный физико-химический анализ указывает на наличие низкоэнергетического взаимодействия в системе.

Табл. 2. Ил. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 532+536.7+541.13

Термодинамические характеристики гидратации ионов при высоких температурах. Вьюнник И. Н., Шкодин А. М. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 19—26.

Приведены результаты расчета термодинамических характеристик гидратации галогенид-ионов и ионов щелочных металлов в интервале температур 100—370°С (через каждые 10°). Обнаруженные закономерности изменения термодинамических характеристик с изменением температуры и в зависимости от природы ионов связываются со структурными изменениями воды. Энтропии гидратации ионов с температурой претерпевают обращение для катионов в области температур 130—280°С, для анионов — 310—350°С. К обсуждению этого факта привлечены экспериментальные литературные данные.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 11 назв.

УДК 541.13:541.8

Расчет термодинамических параметров сольватации ионов в неводных средах. Сергеева И. А. — «Вестник Харьковского университета, Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 27—29.

На основании предложенного ранее метода расчета термодинамических параметров сольватации ионов выясняется возможность применения этого метода для расчета термодинамических характеристик сольватации одноатомных ионов в неводных растворителях. Расчеты показывают, что предложенный метод достаточно хорошо оправдывается и в случае неводных растворов. Рассчитанные величины хорошо совпадают с экспериментальными.

Табл. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 541.8:541.13

Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе тетрагидрофуран—этиленгликоль. Подолянюк В. А., Грицан Л. Д., Суоров Ю. Н. «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 29—32.

Измерены ИК-спектры поглощения смесей тетрагидрофурана (ТГФ) с этиленгликолем (ЭГ) при 25°С. Обнаруженное смещение полосы поглощения ОН-групп в ИК-спектре этиленгликоля в присутствии электронодонорных молекул ТГФ ($\Delta\nu_{\text{OH}} \approx 150 \text{ см}^{-1}$) истолковано как результат проявления взаимодействия между молекулами компонентов. Рассчитанная при помощи корреляционного уравнения Н. Д. Соколова энергия образования водородной связи в комплексах ТГФ. ЭГ составила $\sim 2,6 \text{ ккал/моль}$. Этот вывод подтверждается результатами исследования плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости этой системы.

Ил. 2. Список лит.: 8 назв.

УДК 541.8; 541.13

Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе диэтиленгликоль—тетрагидрофуран вискозиметрическим, денсиметрическим и диэлькометрическим методами. Подолянко В. А., Волкова Н. Д., Святская Т. Н., Костицина О. В. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 32—38.

Сообщаются результаты исследования вязкости, плотности и диэлектрической проницаемости смесей ДЭГ и ТГФ в широком интервале соотношения компонентов (мольная доля их изменялась от 0 до 1) при 5, 15, 25, 35, 45° С. На основании полученных данных рассчитаны кинематическая вязкость, абсолютный и относительный коэффициенты вязкости, псевдомольный объем, отклонения псевдомольного объема и плотности от аддитивности, поляризации по Кирквуду. Из температурной зависимости вязкости найдены энергии активизации вязкого течения, энтальпии и энтропии активации вязкого течения и энергия межмолекулярного взаимодействия по Панченкову.

Табл. 3. Ил. 4. Список лит.: 8 назв.

УДК 541.135

Концентрационная зависимость стационарных потенциалов сплавов Ni—Co. Кальченко Г. М., Кузнецова Н. А., Корниенко В. П. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 38—42.

Определены величины термодинамических функций смешения (изменение свободной энергии и энтальпии) в системе бинарных твердых растворов Ni и Co на основе экспериментально измеренных стационарных электродных потенциалов чистых компонентов и твердых растворов. В качестве практических методов использованы: компенсационный метод измерения электродного потенциала пористого образца в инертной атмосфере, метод одностороннего прессования порошков и изотермического отжига в вакууме.

Ил. 2. Список лит.: 13 назв.

УДК 541.13

Исследование температурной зависимости давления диссоциации карбоната кадмия. Горбань Н. Д., Чернышов А. А. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 42—46.

Статическим методом определено давление диссоциации 3-х препаратов карбоната кадмия, отличающихся содержанием воды и соотношением $\text{Cd}:\text{CO}_2$ в области температур 247—352° С. По экспериментальным данным найдены зависимости $\text{I}_{\text{гр}}\text{CO}_2=f(T)$ и H диссоциации. Показано, что термоллиз водосодержащих препаратов карбоната кадмия протекает с разрывом зависимости $\text{I}_{\text{гр}}\text{CO}_2=f(T)$ в области температур 295—310° С и давлений 250—300 мм рт. ст.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 9 назв.

УДК 541.135.6

Влияние H_2SO_4 и Na_2SO_4 на автоколебания потенциала катода при электроосаждении кадмия. Грица Д. Н., Калугин В. Д., Касатонova Р. Е. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 46—52.

На основе анализа полученных экспериментальных зависимостей делается вывод, что колебания $\Delta\varphi_{\text{ж}}$ связаны с периодическим самопроизвольным возрастанием коррозии металла, выделяющегося при предельном токе в некомпактной форме. Возможность окисления порошкообразного осадка в процессе электролиза доказана специальными опытами, проведенными в условиях моделирующего образования на катоде некомпактного металла.

Табл. 3. Ил. 3. Список лит.: 5 назв.

УДК 541.13

Электроосаждение свинца из растворов $Pb(NO)_2$ и суспензий $PbSO_4$, содержащих NO_3^- -ионы. и ПАВ. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченко в А. П. «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 52—56.

Изучено влияние концентрации $Pb(NO_3)_2$, pH электролита, материала электродов, природы и концентрации ПАВ на выход свинца по току, изменение pH в процессе электролиза и характер электролитических осадков при электроосаждении его из растворов $Pb(NO_3)_2$ и суспензий $PbSO_4$.

Установлено, что в этих электролитах имеет место параллельное катодное восстановление Pb^{2+} и NO_3^- -ионов. Приводятся результаты, характеризующие влияние вышеуказанных факторов на соотношение скоростей этих реакций.

Табл. 2. Список лит.: 5 назв.

УДК 537.363+541.18.047.6

К вопросу о правилах коагуляции электролитами. Телетов С. Г. «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 56—63.

Рассмотрены различные варианты формулировок правил коагуляции зольей электролитами, встречающихся в учебной литературе. Отмечены характерные для них недочеты, возможности их устранения и необходимость выработки наиболее совершенных правил. Из существующих формулировок правил коагуляции наиболее приемлемы формулировки Пескова и Цюрупы.

Список лит.: 33 назв.

УДК 543.134.5+541.123.21

Исследование цепей без переноса. Параметры Pt/H_2 , HCl $m=0,005$, $NaCl$ m_1 , H_2O , $AgCl/Ag$ при 25° С. Кафтанов А. З., Поднос В. Н.—«Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 63—67.

По измеренным электродвижущим силам цепи без переноса методом наименьших квадратов рассчитаны наивероятнейшие значения стандартного потенциала E° , параметров a и b в формулы Дебая-Хюккеля, необходимых для расчета коэффициентов активности $\gamma_{\pm}(HCl)$ на фоне $NaCl$. В статье обобщены также данные предыдущих публикаций. Интерпретируется зависимость $\gamma_{\pm}(HCl)$ от ионной силы и состава солевого фона.

Табл. 2. Ил. 1. Список лит.: 13 назв.

УДК 543:620.1

Модифицированный метод определения нейтральности солей сильных кислот и сильных оснований. Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С.—«Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 67—69.

Модифицирован метод определения кислых и щелочных примесей в солях, основанный на pH-метрическом изучении свойств слабых кислот на фоне этих солей. Предложены уравнения, дающие возможность построить график зависимости разности значений pH между двумя фиксированными точками на кривой титрования от концентрации примеси в изучаемой системе. Это повышает точность и значительно снижает трудоемкость метода, разработанного авторами ранее.

Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 543—4:541.49:542.61:546.561

Экстракция $Cu(I)$ -комплекса 2,2'-дихинолила в присутствии азокрасителей. Скоробогатов В. М., Адамович Л. П., Гершунс А. Л.—«Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 69—76.

Изучена экстракция дихлорэтаном ионных пар, образованных комплексным катионом Cu(I) с 2,2'-дихинолилом и анионами азокрасителей метилового желтого и тропеолина 00. Найдены оптимальные условия экстракции, молярные коэффициенты погашения и константы экстракции ионных пар. Кондуктометрически изучено поведение ионных пар в дихлорэтане и показано, что ионные пары в значительной степени диссоциированы, причем электропроводность экстрактов имеет аномальный характер.

Табл. 2. Ил. 3. Список лит.: 27 назв.

УДК 543.70

Влияние хлорида натрия на равновесия адипиновой кислоты. Мельник В. В., Мчедлов-Петросян Н. О.—«Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 76—79.

При различных ионных силах ($I=0,1-3,0$) изучена протонизация адипинат-иона в растворах хлорида натрия. Получены с надежностью $\alpha=0,95$ константы протонизации $\lg \sigma_1=5,416 \pm 0,008$, $\lg \sigma_2=9,827 \pm 0,007$ и коэффициенты активности ионов и молекул адипиновой кислоты. Приведены интерполяционные полиномы для расчета всех определяемых величин. Исследования проведены при температуре $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Список лит.: 3 назв.

УДК 543.70

Измерение коэффициента активности Ca^{2+} -ионов и произведения растворимости Ca(OH)_2 на фоне KNO_3 . Комарь Н. П., Вовк С. И.—«Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 80—81.

Показана возможность совокупного измерения произведения растворимости Ca(OH)_2 и величины, обратной коэффициенту активности Ca -ионов на фоне KNO_3 . Метод основан на одновременном использовании результатов измерения $p(\text{H}_3\text{O}^+)$ и растворимости Ca(OH)_2 с использованием закона действующих масс и законов сохранения. В результате измерений получены $p_{\text{Ca}}(\text{OH})_2=5,10 \pm 0,07$ и параметры $a_{\text{Ca}}=8,30 \pm 0,27$ и $b_{\text{Ca}}=0,031 \pm 0,003$ для расчета $\lg f_{\text{Ca}}$ на фоне KNO_3 в интервале ионных сил от 0,06 до 3,1 моль/л⁻¹.

Табл. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 543.70.541.122

Изучение равновесий протонизаций в системах 1-(2-пиридил азо)-2-нафтол (ПАН) — H_2O — NaNO_3 , 1-)-2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) — H_2O — NaNO_3 . Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Чапланов П. Е.—«Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 81—82.

Измерены смешанные константы диссоциации 1-2-(пиридилазо)-2-нафтола и 1-(2-пиридилазо)-резорцина при разных ионных силах, создаваемых NaNO_3 (0,05—3,0 моль/л). По полученным значениям рассчитаны параметры интерполяционного полинома для зависимости смешанных констант от ионной силы. Приведена таблица термодинамических значений констант (25°C) диссоциации.

Табл. 1. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.65

О связи теории универсальных межмолекулярных взаимодействий с экстрагируемостью веществ. Перьков И. Г., Алексеева Г. Н., Токарь Л. В., Кравченко А. В.—«Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, 83—85.

Сопоставлением экспериментальных результатов показаны связь констант распределения вещества между водой и органическими растворителями с эффектами сольватохромии в соответствующем ряду растворителей и с параметрами теорий межмолекулярных взаимодействий, объясняющей сольватохромные эффекты.

Ил. 2. Список лит.: 7 назв.

УДК 541.123.22

Измерение коэффициентов активности молекул 4-аминопиридина на фоне KNO_3 . Егорова С. И., — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 85—87.

При $25^\circ C \pm 0,1$ исследовалось распределение 4-аминопиридина в системах: водносолевой раствор 4-аминопиридина — циклогексан, водносолевой раствор 4-аминопиридина — четыреххлористый углерод при различных ионных силах (фон KNO_3 , $0,1 < I < 2,7$).

Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.123.22

Исследование протонизации фторид-иона в растворах KCl. Комарь Н. П., Васецкая Л. В. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика, и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 87—91.

Методом, разработанным на кафедре химической метрологии ХГУ, изучена протонизация фторид-иона на фоне хлористого калия при $25,0 \pm 0,1^\circ C$. Получены: константа протонизации, коэффициенты активности фторид-ионов и молекул фтористого водорода. Приведены анпроксимирующие уравнения для расчета определяемых параметров.

Табл. 2. Список лит.: 10 назв.

УДК 547.772:543.422.4+535.372

К вопросу о влиянии на спектральные характеристики радикалов, находящихся в положении-1, -3 или -5 Δ^2 -пиразолинового цикла. Данильченко Э. В., Цукерман С. В. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 91—94.

С целью изучения влияния радикалов, находящихся в положениях -1, -3 или -5 пиразолинового цикла, на положение длинноволновых полос поглощения и флуоресценции синтезированы изомерные 1,4-бис (Δ^2 -пиразолинил) бензолы, содержащие в указанных положениях метильную группу или атом водорода. Показано, что исключение одного из фенилов, находящихся в положении-1 или -3 пиразолинового ядра, значительно уменьшает длину хромофорной системы бис пиразолинил-1 или -3 бензолов, что приводит к резкому гипсохромному смещению λ_{max} абсорбции и почти полному исчезновению люминесцентных свойств.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 8 назв.

УДК 547.524:541

Электронные спектры поглощения N-метилзамещенных дианилов глутаконового альдегида. Осинская Л. И., Ханина Л. А., Григорьева Н. Е. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 94—100.

Получены пять несимметричных N-метилзамещенных дианила глутаконового альдегида и измерены электронные спектры поглощения их в пяти растворителях. Показано, что замена атома водорода у азота на метил вызывает гипсохромный эффект. Значительное изменение окраски дианилов наблюдается при введении электроноакцепторных заместителей в п-положение ароматического ядра. Чем более выражены акцепторные свойства заместителей, тем больший батохромный сдвиг длинноволновой полосы несимметричных дианилов.

Табл. 2. Ил. 3. Список лит.: 10 назв.

УДК 547.574.3; 772.2

Конденсированные Δ^2 -пиразолины и изомерные им гидразоны. Робертман А. И., Мадрасо К., Орлов В. Д. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 100—104.

В спиртовой среде (катализатор HCl) при комнатной температуре осуществлен синтез трех 4-нитрофенилгидразонов (бензилиденацетона, -циклогексана и -тетралона-1) 1 а-в. Их циклизация (в водноэтиленгликолевой

среде при кипячении с HCl) приводит к соответствующим Δ^2 -пиразолинам (II а-в). Измерены УФ и ИК спектры поглощения и отмечены основные отличительные признаки I и II. Обсуждена природа полос поглощения в УФ спектрах I и II. Рассмотрен эффект аннелирования в свойствах соединений обоих классов.

Табл. 1. Список лит.: 5 назв.

УДК 547.732+543.422+541.651.7

Сравнительное исследование тиофеновых аналогов и винилогов бензофенона и бензгидрола. Погонина Р. И., Педченко Н. Ф., Пивненко Н. С., Котляр З. В., Лаврушин В. Ф. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 104—112.

Изучены электронные спектры поглощения, ИК-ПМР-спектры тиофеновых аналогов бензофенона, его некоторых винилогов, дибензилиденциклоалканов и спиртов, полученных избирательным восстановлением кетенов. Электронные спектры поглощения и спектры протонного магнитного резонанса исследуемых кетенов и спиртов измерены в растворах этилового спирта, четырехлористого углерода, ацетона и серной и трифторуксусной кислот.

Табл. 3. Ил. 3. Список лит.: 15 назв.

УДК 547.553+547.564.3.113

Выделение и идентификация продуктов реакции взаимодействия пикрилхлорида с аминопроизводными бензонилида, фенолбензоата, бензофенона. Гуляева Н. И., Федорова Л. С., Добрян М. А. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 113—115.

Приведена методика выделения и идентификации продуктов реакции пикрилхлорида с аминами, производными бензанилида, фенолбензоата и бензофенона. Указаны температура плавления и анализа на азот ^{13}N -пикриламинопериодических с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями.

Табл. 1. Список лит.: 4 назв.

УДК 541.8.183.5

Кинетика сорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} сульфокатионитами из растворов муравьиной кислоты. Бидная Д. С., Давыдов А. Т., Шигимата Т. А. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика, и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 115—117.

Изучена кинетика сорбции катионов Ca^{2+} , K^+ , Na^+ на катионитах КУ-1, КУ-2 в водородных и солевых формах в растворах муравьиной кислоты 50, 70, 100%. Показано, что с увеличением содержания муравьиной кислоты величина и скорость сорбции катионов кальция увеличиваются, а катионов калия и натрия — уменьшаются. Предварительное обезвоживание катионов заметно влияет на скорость и величину сорбции катионов. Так, величина и скорость обмена для катионов кальция значительно выше, чем щелочных металлов по сравнению с воздушно сухими образцами.

Табл. 3. Список лит.: 7 назв.

УДК 632.952

Стабилизирующее влияние наполнителей на свойства дисперсной системы ТМТД—ТХФМ— γ —ГХЦГ. Грицан Д. Н., Данг В. Х., Ларин В. И. — «Вестник Харьковского университета. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах», 1977, № 161, с. 117—120.

Методом температурных скачков обнаружена экзотермическая химическая реакция в твердой фазе между тетраметилгурамдисульфидом и трихлорфенолятом меди, входящими в состав фентиурама. Изучено ингибирующее действие тонкоизмельченного силикагеля на эту реакцию. Предложен способ стабилизации фентиурама.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит.: 5 назв.