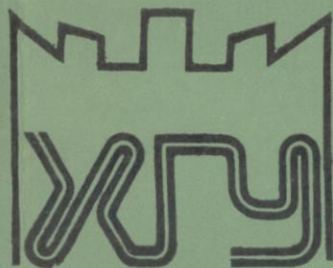


ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

ISSN 0453-8048

Ж-14038

П319.560



ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

340'89

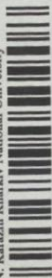
ХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

«Выща школа»

95 к.



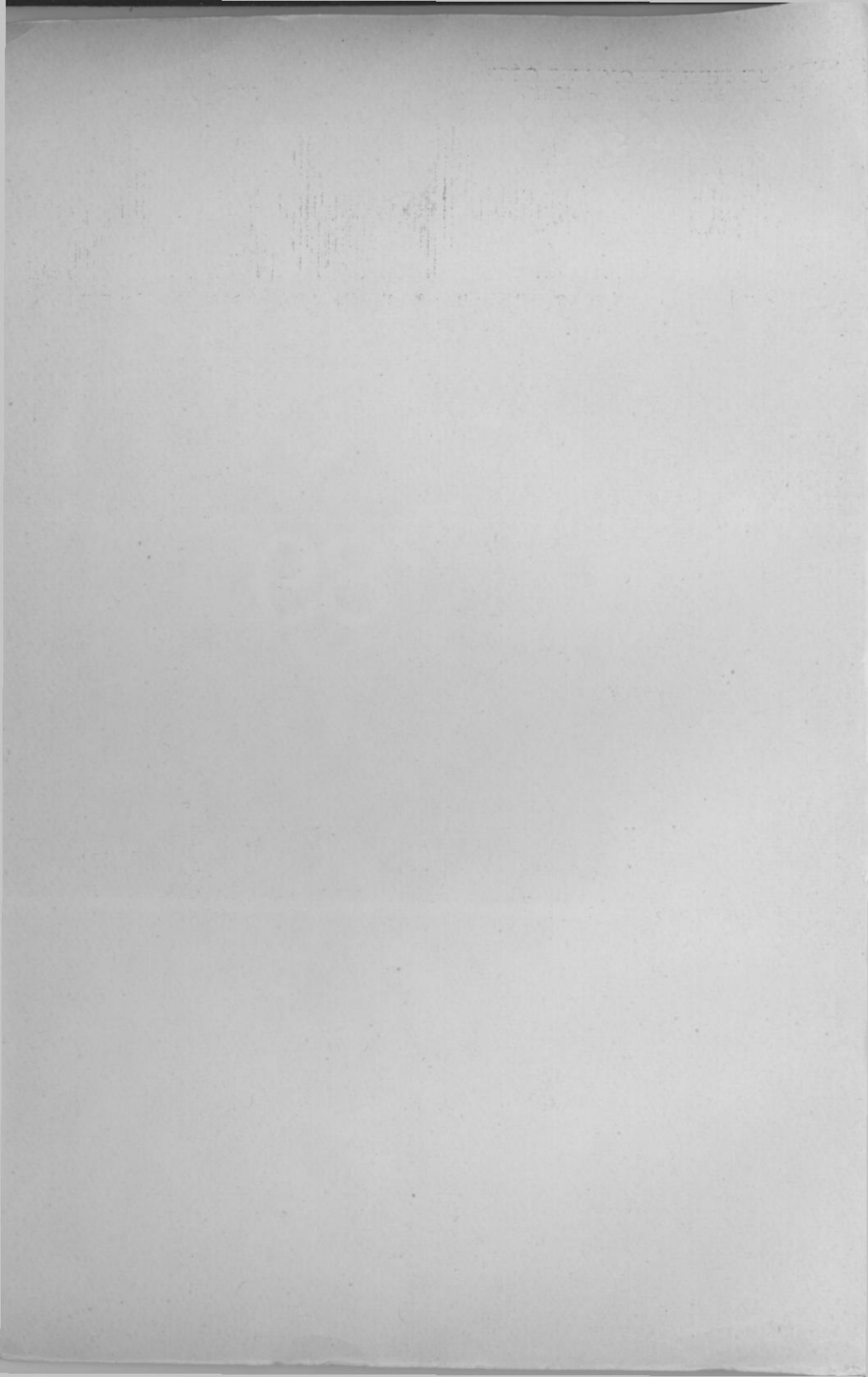
V.N. Karazin Kharkiv National University



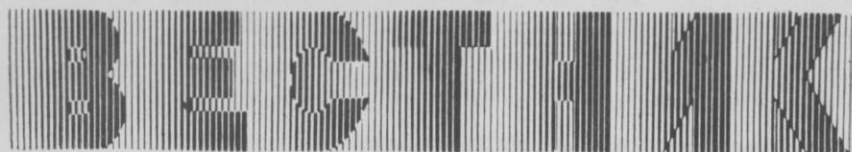
00295280

8

сти. Харьк. ун-та. 1989. № 340. Химия и термодинамика
динений. 1—96.



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ СССР



ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 340

**ХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
1989

Вестник посвящен различным аспектам химии и термодинамики координационных соединений, механизмам электродных процессов, свойствам органических соединений, химической метрологии.

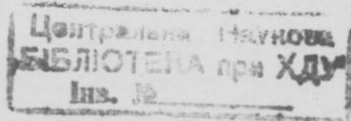
Для научных работников и специалистов.

Редакционная коллегия: А. А. Бугаевский (отв. ред.), А. П. Радченко (отв. секр.), В. В. Александров, О. А. Пономарев, В. Н. Толмачев, А. В. Лузанов, И. К. Ищенко, В. И. Ларич, Е. Ф. Иванова, В. Д. Орлов

Адрес редакционной коллегии: 310007 Харьков, пл. Дзержинского, 4, университет, химический факультет, тел. 45-76-60

Редакция литературы по естественным наукам и филологии
Зав. редакцией Е. П. Иващенко

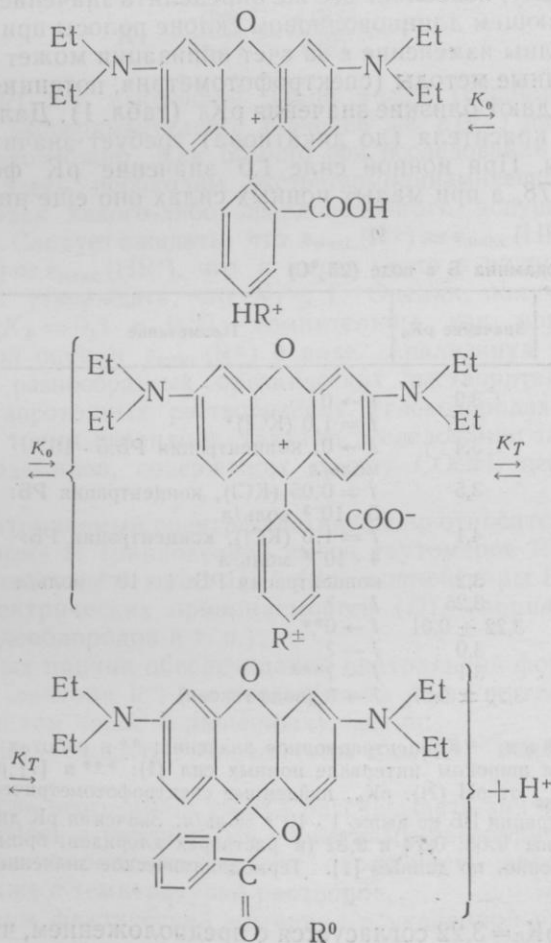
Издано по заказу Харьковского государственного университета



319560

ТАУТОМЕРИЯ РОДАМИНОВ. I

В связи с чрезвычайно широким применением родамина В (РВ) и его аналогов в лазерной технике, аналитической химии и других областях вопрос о влиянии растворителя на образование бесцветной структуры этого красителя представляет значительный практический и теоретический интерес. При варьировании среды происходят, по мнению большинства авторов, следующие превращения:



Интенсивно окрашенный катион HR^+ (существующий обычно в виде соли HRCI) при внесении в различные растворители может превра-

щаться как в цвиттер-ион R^{\pm} , так и в бесцветный лактон R° . В настоящей работе на основании анализа накопившегося в литературе обширного материала и результатов некоторых собственных опытов делается попытка подвести предварительные итоги исследованию указанных равновесий.

2'-Карбоксифенильный заместитель незначительно влияет на длинноволновую полосу поглощения ксантовых красителей в видимой области. Поэтому доминирование в воде частицы R^{\pm} (по сравнению с R°) очевидно, так как при переходе от нейтральной формы (R) к катиону (HR^+) значение $\epsilon_{\text{макс}}$ не изменяется ($108 \cdot 10^3$), и лишь $\lambda_{\text{макс}}$ смещается от 553—554 к 556—558 нм. Последнее обстоятельство, вызванное влиянием карбоксилатного аниона на хромофорную систему, позволяет все же определить значение pK_0 , так как на крутопадающем длинноволновом склоне полосы при фиксированной длине волны изменение ϵ за счет ионизации может составить до 50%. Различные методы (спектрофотометрия, потенциометрия, распределение) дают близкие значения pK_0 (табл. 1). Дальнейшее протонирование красителя (до дикатиона) требует значительно более кислой среды. При ионной силе 1,0 значение pK формы H_2R^{2+} составляет 0,78, а при малых ионных силах оно еще ниже [4].

Таблица 1

Значения pK_0 родамина Б в воде (25,0°C)

Метод определения	Значение pK_0	Примечание	Ссылка
Спектрофотометрия	3,2	$I \rightarrow 0$	[1]
	3,37	$I = 1,0$ (KCl)*	[1]
Потенциометрия	3,4	$I \rightarrow 0$, концентрация РБ: $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	[1]
	3,5	$I = 0,05$ (KCl), концентрация РБ: $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	[1]
	4,1	$I = 1,0$ (KCl), концентрация РБ: $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л	[1]
	3,2	концентрация РБ: $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л	[2]
Метод не указан	3,25	$I = ?$	[3]
Спектрофотометрия	$3,22 \pm 0,01$	$I \rightarrow 0^{**}$	[4]
	3,0	$I = ?$	[6]
	3,1	$I = ?^{***}$	[7]
Распределение	$3,20 \pm 0,07$	$I \rightarrow 0$ (вода-гексан)	[5]

Примечания. * Концентрационное значение; ** в работах [4, 5] имеются данные о pK_0 на широком интервале ионных сил (I); *** в [7] pK_0 найдено из зависимости $\lambda_{\text{макс}}$ от pH (?). pK_0 , найденные спектрофотометрически, определялись при концентрации РБ не выше $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Значения pK дикатиона H_2R^{2+} при $I = 1,0$ равны 0,68; 0,74 и 0,82 (в растворах хлоридов, бромидов и перхлоратов соответственно, по данным [1]). Термодинамическое значение — 0,2, по данным работ [4, 5].

Значение $pK_0 = 3,22$ согласуется с предположением, что нейтральная форма в воде существует главным образом в виде R^{\pm} : значение pK бензойной кислоты с объемистым ортозаместителем, выводящим карбоксильную группу из плоскости бензольного кольца — 2-фенил-

бензойной кислоты, — равно 3,5. Сведения о распределении заряда, полученные на основании квантово-химических расчетов и спектроскопии ЯМР, позволяют предположить значительную делокализацию зарядов ионов. В случае катиона HR^+ положительный заряд, делокализованный на ксантеновой части, облегчает отщепление протона карбоксильной группы и дополнительно понижает значение pK_0 .

Однако точно оценить долю формы R, существующую в виде R^0 , в водном растворе трудно. До недавнего времени большинство исследователей придерживалось точки зрения Рамета и Сэндела [1], утверждавших, что значение K_T (в наших обозначениях) столь мало, что определить его невозможно. Нетрудно показать, что для K_T справедливо:

$$K_T = \frac{[R^0]}{[R^\pm]} = \frac{\varepsilon(R^\pm)}{\varepsilon(R)} - 1. \quad (1)$$

Значение $\varepsilon(R)$ при выбранной длине волны (например, при $\lambda_{\text{макс}}$) определяется экспериментально, значение же $\varepsilon(R^\pm)$ измерить, строго говоря, невозможно. Как обычно при исследовании таутомерных равновесий, здесь необходим экстратермодинамический подход; в частности, поиск какого-либо правдоподобного допущения относительно $\varepsilon(R^\pm)$. Следует ожидать, что $\varepsilon_{\text{макс}}(R^\pm) \approx \varepsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$, поэтому, если $\varepsilon_{\text{макс}}(R) \approx \varepsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$, что и имеет место в водных растворах, можно лишь утверждать, что $K_T \ll 1$. Оценки, полученные в работах [8,9] ($K_T = 0,1$ и $0,2$), сомнительны, как показано ниже, из-за неверной оценки $\varepsilon_{\text{макс}}(R^\pm)$ в воде. Анализируя спектральные данные при разнообразных органических растворителях (спиртах, диполярных апротонных растворителях, углеводородах и др.), в соответствии с тремя главными стадиями исследования таутомерии РБ и других родаминов, содержащих группу COOH , необходимо доказать:

1) рассматриваемый спектр действительно относится лишь к нейтральной форме R (равновесной смеси таутомеров R^0 и R^\pm) и не искажен примесями катиона HR^+ (или ионной пары HR^+Cl^- — для малых диэлектрических проницаемостей (D), например, в случае диоксиана, углеводородов и т. п.);

2) нет иных причин обеспечения нейтральной формы R, кроме образования лактона R^0 , и в исследуемом растворителе нет каких-либо иных (в том числе окрашенных) частиц;

3) выбранная модель для величины $\varepsilon_{\text{макс}}(R^\pm)$ наиболее обоснована.

Лишь после этого имеет смысл рассчитывать значения K_T и обсуждать их связь с различными свойствами растворителей (полярность, поляризуемость, основность, способность образовывать H-связи), а также с температурой растворов.

Рассмотрим фактический материал в указанной выше последовательности.

1. Недооценка примесей HR^+ . Важно учесть, что при переходе от воды (где катион HR^+ — довольно сильная кислота) ко многим

Значения pK_0 в органических растворителях

Растворитель (<i>D</i>)	pK_0^* родамина Б	Примечание	Ссылка
Вода (78,5)	$3,22 \pm 0,01$	$I \rightarrow 0$	[4]
90 %-ный метанол (35,7)	$5,66 \pm 0,05$	$I \rightarrow 0$	[10]
Метанол (32,6)	$7,6 \pm 0,1$	$I \neq 0$	[11]
	$7,4 \pm 0,1$	$I \rightarrow 0$	наши данные
~50 %-ный этанол	3,2	безбуферный метод, пТ	[2]
	4,6	буферный метод	[2]
70 %-ный этанол (38)	$5,6 \pm 0,1$	$I \rightarrow 0$	наши данные
Этанол (24,3)	$8,7 \pm 0,1$	$I \neq 0$	[11]
	$8,7 \pm 0,1$	$I \rightarrow 0$	наши данные
15,8 %-ный ацетон (69,5)	$4,10 \pm 0,05$	$I \rightarrow 0$	[10]
52 %-ный ацетон (48,2)	$5,55 \pm 0,05$	$I \rightarrow 0$	[10]
70,7 %-ный ацетон (35,3)	$6,13 \pm 0,05$	$I \rightarrow 0$	[10]
90 %-ный ацетон (24,0)	$6,47 \pm 0,05$	$I \rightarrow 0$	[10]

Примечание. * Значения pK_0 определены спектрофотометрически и выражены в молярной шкале. Проценты обозначают массовую долю органического растворителя. Результаты относятся главным образом к 25 °С, а в некоторых случаях — к комнатной температуре. Значения pK_0 в водно-органических и безводных средах пересчитаны к нулевой ионной силе (I) при помощи уравнения Дебая — Хюккеля.

органическим растворителям значение pK_0 возрастает довольно значительно (табл. 2). Нетрудно показать, что

$$pK_0 = pk_{\pm, \text{соон}} - \lg(1 + K_T),$$

где $k_{\pm, \text{соон}} = (H^+) \cdot (R^{\pm}) / (HR^+)$.

Для константы $k_{\pm, \text{соон}}$ характерен тип заряда A^+ , B^{\pm} [10]. Поэтому, если значение K_T невелико, можно ожидать роста pK_0 при введении в водный раствор уже небольших количеств органических растворителей. Если же значение K_T очень велико, то тип заряда для pK_0 : A^+ , B° . Известно, что pK катионных кислот возрастает при переходе от воды к таким растворителям, как спирты, ацетон и ацетонитрил. Влияние хлорида лития на спектры РБ в метаноле и этаноле было объяснено ионной ассоциацией [11]. Наконец, в растворителях с малой D — типа хлороформа, хлористого метилена, диоксана и высших спиртов — диссоциация HR^+ выражена слабее (возможно даже существование ионных пар HR^+Cl^-). Поэтому даже очень большое разведение растворов красителей не гарантирует полной диссоциации. Рис. 1 иллюстрирует изменения спектров при варьировании рН в водно-органической смеси (N, N'-диэтил-2,7-диметилродамин, или родамин 19*, в водно-ацетоновой смеси с массовой долей ацетона 52%). Понижение $\epsilon_{\text{макс}}$ (R) вследствие частичного превращения в лактон и увеличение различия $\lambda_{\text{макс}}$ катиона и нейтральной формы облегчают определение pK_0 по сравнению с вод-

* Синтезирован в лаборатории В. М. Никитченко.

ными растворами. Другой пример — сукцинилродамин, или родамин S* — в смеси с массовой долей ацетона 90 % — представлен на рис. 2. Даже в условиях сильного обесцвечивания нейтральной формы, когда значение K_T определить нелегко, значение pK_0 можно

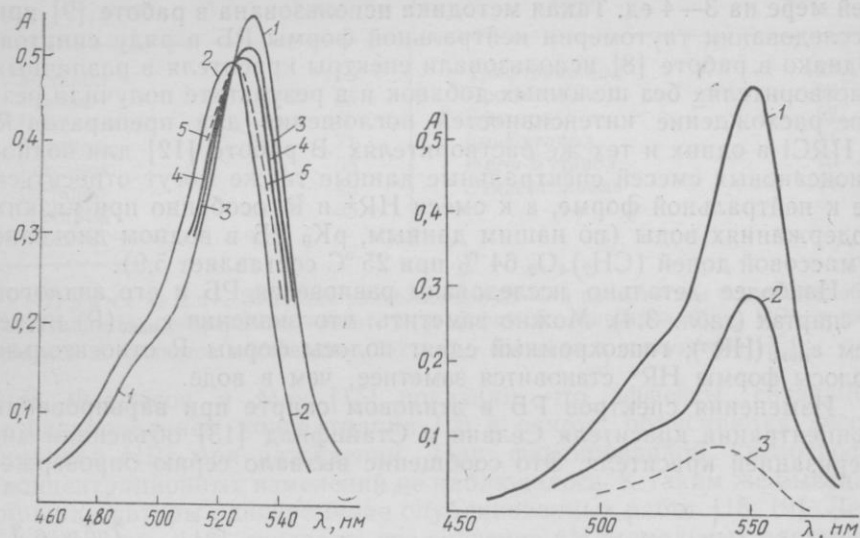


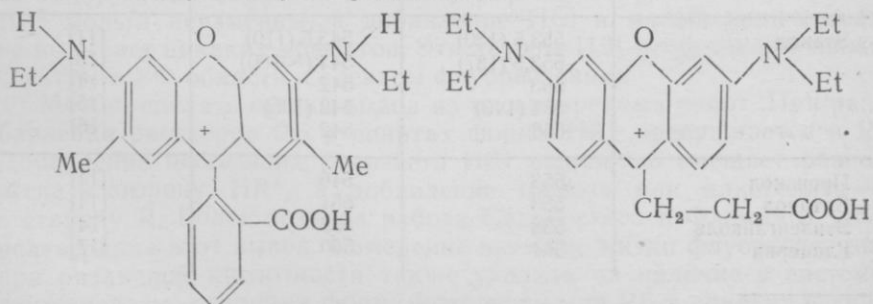
Рис. 1. Спектры поглощения родамина 19 в водно-ацетоновой смеси (массовая доля ацетона 52 %):

1 — спектр HR^+ , 2 — спектр R; 3–5 — спектры при pH 5,34, 5,39 и 5,87 соответственно; ионная сила растворов 3–5: от $1,3 \cdot 10^{-4}$ до $2,4 \cdot 10^{-3}$; расчет pK_0 при 530, 535 и 540 нм приводит к значениям 5,62, 5,58 и 5,59 соответственно, среднее: $5,60 \pm 0,05$ (термодинамическое значение, коэффициенты активности иона HR^+ рассчитаны по Дебаю-Хюккелю). Подробности см. в работе [10]

Рис. 2. Спектры поглощения родамина S в 90 %-ном водном ацетоне:

1 — спектр HR^+ (0,01 моль / л $HClO_4$), 2 — спектр в салицилатном буфере (0,003 моль / л салициловой кислоты + 0,002 моль / л салицилата натрия); 3 — спектр R (диэтилбарбитуратный буфер, $2 \cdot 10^{-3}$ моль / л вероната + $6 \cdot 10^{-4}$ моль / л диэтилбарбитурата натрия). Интенсивность последнего спектра на рисунке увеличена в 10 раз. Расчет pK_0 с использованием значения pK салициловой кислоты 7,22 приводит к значению $pK_0 = 6,74 \pm 0,01$ (использованы оптические плотности на участке λ 500–580 нм)

найти, подобрав подходящую буферную систему. Структурные формулы катионов упомянутых родаминов:



* Передан нам Т. А. Шахвердовым.

Рост значений pK_0 родаминов в органических растворителях требует при получении спектра нейтральной формы добавления реагентов сильно основного характера или буферов со значениями pH , превышающими значения pK_0 в данном растворителе по крайней мере на 3—4 ед. Такая методика использована в работе [9] при исследовании таутомерии нейтральной формы РБ в ряду спиртов. Однако в работе [8] использовали спектры красителя в различных растворителях без щелочных добавок и в результате получили резкое расхождение интенсивностей поглощения для препаратов R и HRCl в одних и тех же растворителях. В работе [12] для водно-диоксановых смесей спектральные данные также могут относиться не к нейтральной форме, а к смеси HR^+ и R, особенно при низких содержаниях воды (по нашим данным, pK_0 РБ в водном диоксане с массовой долей $(CH_2)_4O_2$ 64 % при 25 °С составляет 5,9).

Наиболее детально исследованы равновесия РБ и его аналогов в спиртах (табл. 3,4). Можно заметить, что значения $\epsilon_{\max}(R)$ ниже, чем $\epsilon_{\max}(HR^+)$; гипсохромный сдвиг полосы формы R относительно полосы формы HR^+ становится заметнее, чем в воде.

Изменения спектров РБ в этиловом спирте при варьировании концентрации красителя Селвин и Стайнфилд [13] объяснили димеризацией красителя. Это сообщение вызвало серию опроверже-

Таблица 3

Спектральные характеристики ионных форм родамин Б (при 25 °С или при комнатной температуре)

Растворитель	$\lambda_{\max} (10^{-3} \cdot \epsilon_{\max})$		Ссылка
	HR ⁺	R	
Вода	556 (110)	553 (110)	[1]
	556—558 (108)	553—554 (108)	[5]
	557	553	[7]
	—	553 (111)	[9]
	—	555 (120)	[13]
	557	552,5	[14]
Метанол	552 (120)	545 (110)	[11]
	552 (111)	545 (100)	наши данные
Этанол	553,5 (120)	543,5 (110)	[11]
	553,5 (137)	544 (~100)	[13]
	553	542	[14]
	554 (140)	542 (105)	[15]
	553	542	[16]
Пропанол	553	546	[14]
Бутанол	553	551	[14]
Этиленгликоль	558	552	[14]
Глицерин	564	560	[17]

Примечание. Полнота выхода HR^+ и R обеспечивалась добавками кислоты и щелочи (например, в работе [16] — 0,05 моль/л HCl и NaOH).

Значения $\epsilon_{\text{макс}}$ R родамина Б в спиртах, по данным работы [9]

Спирт	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$	Спирт	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$
Метанол	116	Трифторэтанол	123
Этанол	93	Пропанол-2	38
Пропанол	86	Бутанол-2	22
Бутанол	71	<i>изо</i> -Бутанол	74
Гексанол	58	<i>трет</i> -Бутанол	15
Октанол	43	Этиленгликоль	114
Деканол	35		

Примечание. Значения измерены при 25 °С в присутствии основания, обеспечивающего превращение красителя в форму R. Значение $\lambda_{\text{макс}} \text{HR}^+$ в ряду спиртов сохраняется постоянным (552 нм) — измерено в присутствии HCl.

ний. Фергюсон и Мау [15] показали, что эффекты, связанные с варьированием концентрации РБ в спирте, объясняются диссоциацией HR^+ при разведении. При фиксированной кислотности концентрационных изменений не наблюдалось. К таким же выводам пришли авторы одновременно опубликованных работ [18, 19]. Левшин и соавт. [18] показали, что значения рН этанольных растворов РБ, измеренные стеклянным электродом в цепи с переносом, повышаются при разведении. Это подтверждает связь эффектов, наблюдавшихся в работе [13], с кислотно-основными превращениями. Однако слабая буферность систем и отсутствие сведений о водородной функции стеклянного электрода в абсолютном спирте не позволяют использовать упомянутые значения рН для надежной оценки рК₀. Черкасов и соавт. [19] на большой серии родаминов показали, что при варьировании концентрации красителей в этаноле спектральные изменения связаны с кислотной ионизацией ($\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R} + \text{H}^+$; гипсохромный сдвиг: 200—400 см⁻¹). Параллельно исследованы сложные эфиры соответствующих красителей (по карбоксильной группе), причем концентрационные изменения не обнаружены: значения ϵ в интервале концентраций от 2 · 10⁻⁶ до 10⁻³ моль/л неизменны, а добавление HCl в малых количествах не вызывает никаких эффектов. Эти авторы [19] исследовали также спектры в УФ-области и спектры флуоресценции.

Можно сделать общий вывод из рассмотренных работ. При разбавлении растворов РБ в спиртах форма HR^+ превращается в R. Добавление небольших количеств HCl полностью смещает равновесие в сторону HR^+ , а добавление щелочи или алкоголята — в сторону R. Более поздняя работа Садковского и Флеминга [16] подтвердила этот вывод. Измерение времени жизни флуоресценции при различной кислотности также указало на наличие в системе двух кислотно-основных форм. Флуоресценция РБ в спиртах и других растворителях исследована также в работах [14, 17]. Процесс

димеризации, отчетливо проявляющийся в водных растворах родаминов уже при концентрациях $\sim 10^{-4}$ моль/л в виде расщепления полосы поглощения, в спиртах в значительной степени подавлен и наблюдается лишь при концентрациях $\sim 10^{-2}$ моль/л [20].

Данные для апротонных растворителей свидетельствуют о преобладании R° над R^{\pm} . Однако надежных значений ϵ (R) не приводится, видимо, ввиду малости этих величин. В работе [9] отмечается, что в ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диоксане, а также в углеводородах и хлорированных углеводородах $\epsilon_{\text{макс}}$ ($R \leq 500$ см. табл. 5). В работе [8] данные,

Таблица 5

Спектральные характеристики родамина Б в апротонных растворителях и смесях ацетона с водой

Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$ (HR ⁺), нм [9]*	Массовая доля ацетона, %	$\lambda_{\text{макс}}$ ($10^{-3} \cdot \epsilon_{\text{макс}}$)	
			HR ⁺	R
Гексан	570	0	556—558 (108)	554 (108)
Циклогексан	570	52	558—559 (118)	549 (107,5)
Бензол	558	70,7	556 (118,5)	547 (72)
Хлористый метилен	558	85	557 (118)	545 (18,9)
Хлороформ	552	90	554—556 (118)	543 (6,7)
Четыреххлористый угле- род	554	93,2	—	540 (1,62)
Диоксан	556	94,6	—	535 (1,05)
Диметилсульфоксид	564	98,3	557 (126)	527 (0,537)
Диметилформамид	560	99,2	—	525 (0,564)
Ацетонитрил	555			
Ацетон	556			
Формамид [14]	557			

Примечания. По данным работы [9], в ацетонитриле $\epsilon_{\text{макс}}$ (HR⁺) $\approx 130 \times 10^3$; в формамиде $\lambda_{\text{макс}}$ (R) = 553 нм [14], а $\epsilon_{\text{макс}}$ (R) = $115 \cdot 10^3$ [9]. Значения $\lambda_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$ ионных форм РБ в смесях воды с ацетоном даны на основании исследования [10], а также дополнительных опытов.

полученные с препаратом R° , позволяют оценить ϵ (R) при 550 нм ($3 \cdot 10^3$) в хлористом метиле. Расхождение результатов измерения оптической плотности, полученных с препаратами HRCl и R [8], доказывает неполноту диссоциации HR⁺ и, возможно, солянокислой соли. Препарату HRCl в ацетонитриле при концентрации РБ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответствует ϵ (550 нм) = $59 \cdot 10^3$, а раствор препарата R° той же концентрации бесцветен. В ДМСО, ДМФА, диоксане, пиридине, гексаметилфосфорамиде и метилтетрагидрофуране, согласно работе [8], бесцветны растворы красителя ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) для обоих препаратов.

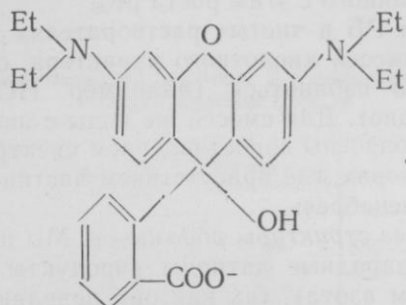
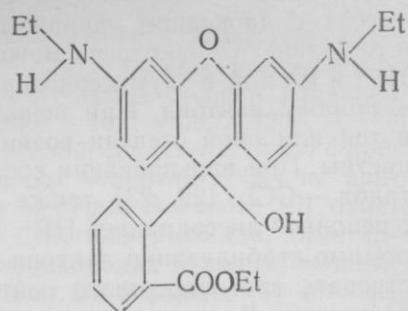
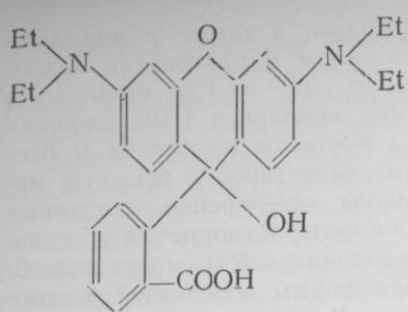
Низамов в серии работ (например, [21]) изучал равновесия между окрашенной и бесцветной частицами РБ в хлороформе и его

смесях с диоксаном, фураном и гексаном, а также в пиридине и хинолине. Однако речь может идти скорее о равновесии между HR^+ и R^0 , а не о таутомерном равновесии ($R^{\pm} \rightleftharpoons R^0$), смещенном в сторону лактона. При использовании препарата $HRCI$ окраска в той или иной степени возникает, а растворы препарата R бесцветны. При варьировании состава смесей метанол — бензол и метанол — CCl_4 [22, 23] также возможны осложнения, связанные с неполной диссоциацией HR^+ . Бензол и четыреххлористый углерод, помимо стабилизации лактона (по сравнению с R^{\pm}), могут способствовать протонированию нейтральной формы вследствие резкого понижения D и связанного с этим роста pK_0 .

При растворении РБ в чистых растворителях возможно также влияние малых примесей кислотного характера, от которых практически невозможно избавиться (например, HCl в хлороформе, пероксидов в диоксане). Для смесей же воды с ацетоном (табл. 5) данные о $\epsilon_{\text{макс}}(R)$ получены сопоставлением спектров РБ в различных буферных растворах, где присутствием частиц HR^+ в условиях измерения можно пренебречь.

2. *Альтернативные структуры родаминов.* Мы не рассматриваем здесь двух- и трехзарядные катионы (продукты протонирования иона HR^+ по атомам азота), так как они появляются в растворах лишь при значительном понижении рН. Форма H_2R^{2+} характеризуется структурированной полосой с главным максимумом в области 495 нм ($\epsilon = (15 \div 17) \cdot 10^3$ [5]) (для РБ). Для обеспечения полноты выхода формы HR^+ необходимо, варьируя концентрацию вводимой сильной кислоты, выяснить, не произошло ли частичное протонирование HR^+ до H_2R^{2+} .

Главным доводом в пользу лактонной структуры является то, что именно в случае родаминов со свободной (неэтерифицированной) карбоксильной группой наблюдается обесцвечивание в ряде растворителей. Тем не менее желательно располагать прямыми доказательствами существования частицы R^0 , для чего необходимо выяснить основные спектральные характеристики бесцветных форм родаминов. Бензольные растворы РБ, получаемые обычно экстракцией из водного раствора, имеют полосу 316 нм ($\epsilon 18 \cdot 10^3$); в области 325 нм имеется плечо [1, 22, 24]. При экстракции РБ гексаном, гептаном и циклогексаном наблюдается полоса 311 нм [22]. Однако следует отметить, что полоса в области 310—318 нм (см. также работу [21] и цитированные там статьи тех же авторов) обусловлена не лактонным фрагментом, а ароматическими кольцами, содержащими диэтиламиногруппы. Лактон флуоресценция имеет $\lambda_{\text{макс}} 278$ нм. Поэтому, вообще говоря, полоса 310—318 нм может быть обусловлена не лактоном, а карбинолом типа (I). Так, бензольные экстракты родамина 6Ж в некоторых условиях бывают бесцветными и имеют УФ спектр, сходный со спектром бесцветных экстрактов РБ. Так как карбоксильная группа родамина 6Ж этерифицирована, речь может идти лишь о карбиноле (II).

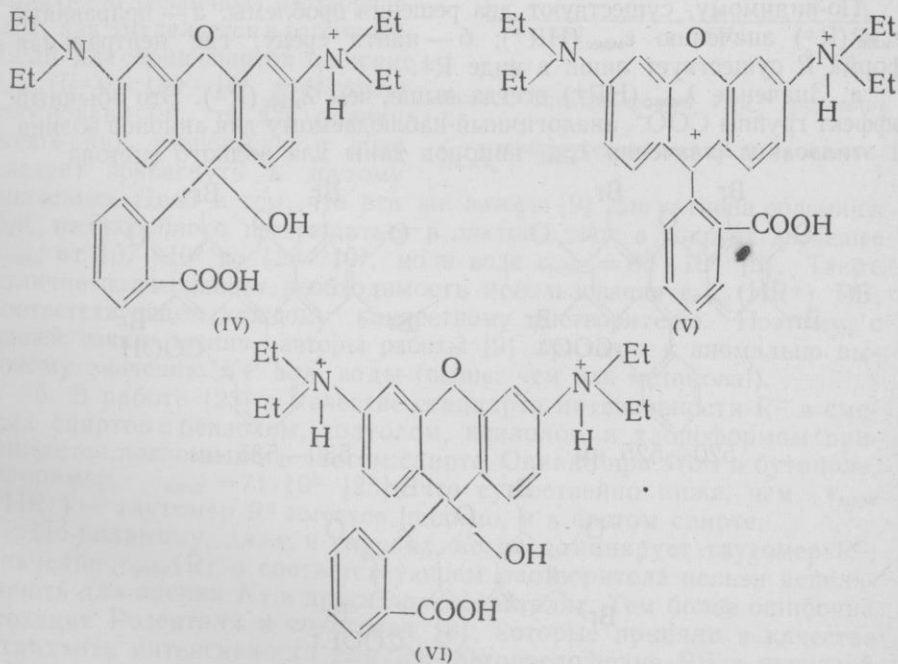


Для бензольных экстрактов РБ характерна голубая флуоресценция ($\lambda_{\text{макс}}$ 475 нм; большое значение стоксова сдвига — $11 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ — в известной нам литературе не объяснено) [1, 24]. Однако это излучение также связано не с лактонным фрагментом. Так, спектры флуоресценции бензольных экстрактов РБ и родамина 6Ж совпадают [24]. Кроме того, спектр поглощения карбинола (III), образующегося в щелочной среде (2,5 моль/л NaOH и выше), в УФ сходен со спектром бензольного экстракта [23]. В этом смысле поведение РБ сходно с поведением других трифенилметановых красителей: в сильнощелочной среде происходит нуклеофильное присоединение OH^- к карбониевому центру. Более надежным доказательством лактонного строения бесцветной формы РБ в нейтральных растворителях является ИК-спектр. Так, в работе [21] в хлороформном растворе РБ обнаружены полосы 1706, 1645 и 1585 см^{-1} . Отнесение этих полос к HR^+ или HRCI подтверждается данными, полученными для препарата соли HRCI в твердом состоянии (1705, 1691 см^{-1} (дублет), 1642 и 1590 см^{-1} измерения проведены Ю. Н. Суворым в НИИ химии ХГУ). При добавлении пиридина, хинолина и изохинолина появляется полоса 1740 см^{-1} [21]; в присутствии пиперидина и триэтиламина эта полоса становится еще более интенсивной. При этом растворы значительно обесцвечиваются, а УФ-спектры совпадают со спектром бензольного экстракта. Полоса 1740 см^{-1} может быть обусловлена лишь валентными колебаниями карбонильной группы.

Авторы работы [21] ранее предположили существование особых бесцветных частиц РБ, возникающих при растворении красителя в пиридине и хинолине, а также при смешивании хлороформных

растворов РБ с диоксаном, фураном и гексаном. В отличие от бензольных экстрактов, такие растворы не проявляют голубой флуоресценции, а при облучении окрашиваются, давая спектр испускания, сходный с таковым для формы HR^+ . Вначале считалось, что вследствие образования Н-связей между группой $COOH$ красителя и атомами кислорода или азота растворителей частица HR^+ обесцвечивается. Это сомнительно, так как даже ионизация группы $COOH$ не должна существенно сказаться на спектральных свойствах красителя. Позднее [21] сделан вывод о фотопревращении лактона в цвиттерион. Действительно, в хлороформе, ацетонитриле, диметилформамиде и смесях воды с диоксаном лактон РБ в возбужденном состоянии менее стабилен, чем в основном, и в спектре испускания наряду с полосой «голубой» флуоресценции, вызванной наличием некоторого количества частиц R° , наблюдается полоса с $\lambda_{\text{макс}}$ в области 570—580 нм, характерная для R^\pm . При прекращении облучения происходит превращение в R° . Таким образом, и в обсуждаемой серии работ [21] в качестве бесцветной частицы для РБ принят лактон.

В работе [23] предполагается, что резкое понижение интенсивности светопоглощения РБ при введении в водный раствор серной кислоты (0,5—10 моль/л) связано с образованием карбинола типа (IV).



Однако процесс, протекающий на указанном интервале кислотности, вряд ли можно отнести к гидролитическому присоединению. Он описывается константой ионизации двухзарядного катиона [1, 4, 5],

а малоинтенсивный спектр имеет свои, характерные полосы (470, 495, 520 нм), позволяющие отнести его к частице H_2R^{2+} и приписать формулу (V). Скорее можно допустить, что двухзарядный катион может частично превращаться в карбиол (VI), так как присоединение воды облегчается с ростом эффективного положительного заряда на центральном атоме углерода в частице (V) по сравнению с ионом HR^+ . Спектр дикатиона, полученный нами в безводной трифторуксусной кислоте, имеет ту же конфигурацию, что и спектры в водной хлорной, серной или соляной кислотах, но интенсивность выше примерно в 1,5 раза (рис. 3). Впрочем, надежных доказательств существования частиц H_2R^{2+} в виде (VI) нет.

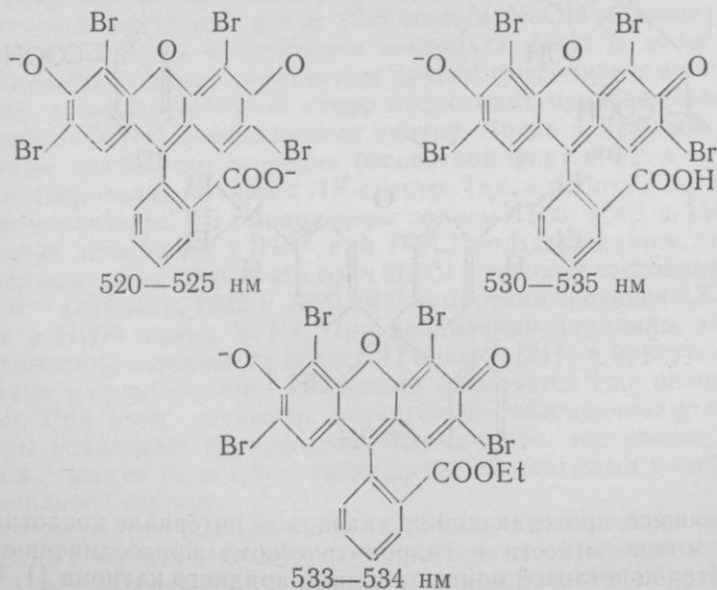
В работе [7] предполагается существование катиона — лактона. Однако, как уже было сказано, изменения спектра РБ в кислой области вполне удовлетворительно описываются моделью протонирования катиона (HR^+) с превращением в дикатион (H_2R^{2+}). К тому же аналогичные превращения происходят (при несколько более высокой кислотности) и в случае родамина 6Ж, для которого образование лактона исключено.

Таким образом, для РБ и других родаминов со свободной карбоксильной группой в средах с умеренной кислотностью следует учитывать существование главным образом частиц HR^+ , R^\pm , и R^o .

3. Моделирование спектра R^\pm .

По-видимому, существуют два решения проблемы: а — приравнять $\epsilon_{\max}(R^\pm)$ значению $\epsilon_{\max}(HR^+)$; б — найти среду, где нейтральная форма R существует лишь в виде R^\pm .

а. Значение $\lambda_{\max}(HR^+)$ всегда выше, чем $\lambda_{\max}(R^\pm)$. Это обычный эффект группы COO^- , аналогичный наблюдаемому для анионов эозина и этилэозина (значения λ_{\max} анионов даны для водного ацетона



с массовой долей 52 %). В водном растворе РБ $\epsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+) \approx \epsilon_{\text{макс}}(\text{R})$ — с точностью до погрешностей измерения оптической плотности. Обычно делают вывод, что доля R° в воде практически необнаружима [1]. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что при переходе от воды к спиртам (метиловому, этиловому) обесцвечивание нейтральной формы РБ сравнительно слабо выражено, в то время как свойства растворителя изменяются значительно. Видимо, в воде частицы R^\pm и R° присутствуют в существенно различных концентрациях.

В органических растворителях спектры HR^+ несколько отличаются от таковых в воде. Прежде всего, увеличивается значение $\epsilon_{\text{макс}}$ (табл. 3, 5). Это свойственно и другим красителям — как катионным, так и анионным. Можно ожидать, что подобные сольватхромные эффекты проявляются и для R^\pm . Во всяком случае, значения $\lambda_{\text{макс}}$ по сравнению с водным раствором изменяются (табл. 3—5). Поэтому вряд ли целесообразно использовать одно и то же значение $\epsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$ в качестве $\epsilon_{\text{макс}}(\text{R}^\pm)$ в различных растворителях, как это делается в работе [8]. Если для серии спиртов значение $\epsilon_{\text{макс}}(\text{R}^\pm) = 130 \cdot 10^3$ достаточно обосновано [9], то для оценки положения равновесия в воде следует прибегнуть к другому значению. Дело в том, что эти же авторы [9] для катиона родамина а 6Ж, не способного превращаться в лактон, дают в спиртах значение $\epsilon_{\text{макс}}$ от $107 \cdot 10^3$ до $120 \cdot 10^3$, но в воде $\epsilon_{\text{макс}} = 88 \cdot 10^3$ [9]. Такое отличие подчеркивает необходимость использования $\epsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$ РБ, соответствующее каждому конкретному растворителю. Поэтому, с нашей точки зрения, авторы работы [9] приходят к аномально высокому значению K_T для воды (выше, чем для метанола!).

б. В работе [25] в качестве стандарта интенсивности R^\pm в смесях спиртов с бензолом, толуолом, ксилолом и хлороформом принимается поглощение в чистом спирте. Однако при этом в бутаноле, например, $\epsilon_{\text{макс}} = 71 \cdot 10^3$ [25], что существенно ниже, чем $\epsilon_{\text{макс}}(\text{HR}^+)$ — таутомер R° имеется, видимо, и в чистом спирте.

По-видимому, даже в случаях, когда доминирует таутомер R^\pm , значение $\epsilon_{\text{макс}}(\text{R})$ в соответствующем растворителе нельзя использовать для оценки K_T в других растворителях. Тем более ошибочна позиция Розенталя и соавторов [8], которые приняли в качестве стандарта интенсивности для R^\pm светопоглощение РБ в уксусной кислоте. Как указывалось впоследствии [9, 10, 17], в таком растворителе существует форма HR^+ . В работе [12] в качестве стандарта интенсивности поглощения цвиттериона принималось значение, из-

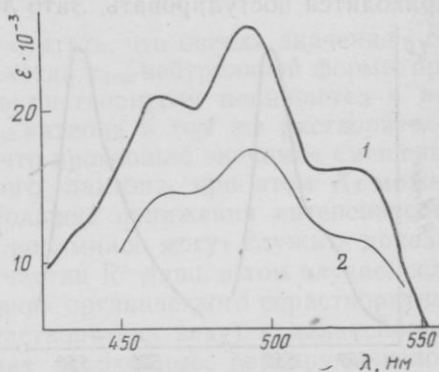


Рис. 3. Спектры формы H_2R^{2+} родамина Б:

1 — в трифторуксусной кислоте, 2 — в водной HClO_4

меренное в воде. Затем в водно-диоксановых растворах для серии родаминов вычислялось соотношение $A_{\text{макс}}$ в данном смешанном растворителе и в воде — как мера превращения в лактон. Конечно, это не совсем точно, так как в смесях с малым содержанием воды в безбуферной системе может существовать уже форма HR^+ — из-за малой ионизирующей способности диоксана и уже упоминавшегося роста значения pK_0 родаминов. Истинное же значение $\epsilon_{\text{макс}}$ (R^{\pm}) может даже возрасти по сравнению со значением $\epsilon_{\text{макс}}$ в воде.

Учитывая изложенное, делаем вывод, что наиболее точная модель $\epsilon_{\text{макс}}$ цвиттер-иона — это соответствующее значение для катиона в том же растворителе. Соотношение между этими величинами приходится постулировать. Зато легко проверить, не изменяется ли

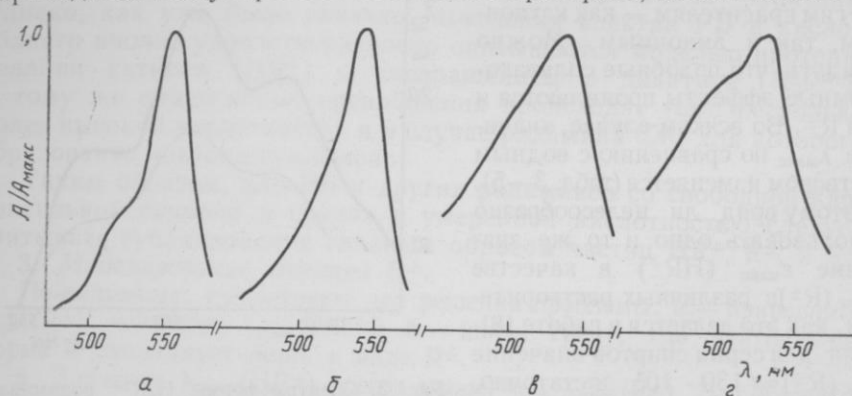


Рис. 4. Спектры формы R родамина Б (нормированные) при содержаниях ацетона, %: а — 40; б — 90; в — 94,6; г — 98,3

конфигурация спектра R^{\pm} по сравнению со спектром HR^+ . В спиртах эти изменения сравнительно невелики. Зато в ацетоне (с небольшими добавками воды) происходит явное уширение спектров R^{\pm} , к тому же гипсохромный сдвиг максимума относительно полосы катиона составляет свыше 30 нм! (рис. 4). Вряд ли наблюдавшееся поглощение обусловлено пленкой красителя на поверхности стекла, так как $\lambda_{\text{макс}}$ уширенной полосы пленки выше 560 нм [21], а в водном ацетоне с массовой долей 98 % для формы R наблюдалась полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 525$ нм. Изменение конфигурации спектра цвиттер-иона мы объясняем тем, что различие спектров HR^+ и R^{\pm} , в том числе и различие конфигураций полос, обусловлено взаимодействием группы COO^- частицы R^{\pm} с хромофорной системой этой частицы. Поскольку карбоксилатная группа не входит в цепь сопряжения, ответственную за длинноволновую полосу, обсуждаемое взаимодействие, незначительное в воде и спиртах, следует скорее всего рассматривать как «эффект поля». Растворители, способные к образованию Н-связей с карбоксилатом, ослабляют взаимодействие по указанному механизму. При переходе к апротонным растворителям эффект влияния усиливается и спектр поглощения

изменяется более значительно. Так как группировка COO^- может быть расположена асимметрично по отношению к хромофорной системе, происходит изменение спектров, характерное для трифенилметановых и ксантеновых соединений при переходе от симметричных карбокатионов к частицам, содержащим лишь один ауксохром (например, протонирование одного из атомов азота катиона РБ ведет к гипсохромному сдвигу, понижению интенсивности и структурированию полосы, рис. 3). Подобная «нейтрализация» цвиттер-иона приближает зарядный тип реакции ($\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R} + \text{H}^+$) к типу A^+ , V^0 и поэтому при высоких содержаниях ацетона рост ρK_0 становится не столь резким, как это можно было бы ожидать, исходя из типа заряда A^+ , V^\pm .

В связи со сказанным можно считать, что оценка значения K_T имеет смысл лишь в том случае, когда $\epsilon_{\text{макс}}$ нейтральной формы при значительном изменении свойств растворителя понижается в несколько раз по сравнению с $\epsilon_{\text{макс}}$ катиона в том же растворителе. Лишь тогда можно утверждать, что произошло значимое смещение равновесия в сторону бесцветного лактона, при этом K_T можно оценить по уравнению (1). Небольшие понижения интенсивности поглощения нейтральной формы родаминов могут служить доказательством появления в растворе частиц R^0 лишь в том случае, если они происходят при малых добавках органического соразтворителя к воде и дальнейшие добавки растворителя ведут к дальнейшему обесцвечиванию. Во всех случаях необходимо, варьируя кислотность среды, доказать, что рассматриваемый спектр отвечает лишь нейтральной форме (а не примесям ионов HR^+), и значения $\epsilon_{\text{макс}}$ (HR^+) измерены в условиях полного превращения родаминов в эту форму и не занижены из-за примесей форм R или H_2R^{2+} .

Таким образом, наиболее надежными значениями K_T являются данные для высших спиртов [9] и водно-ацетоновых смесей [10]. Анализу влияния свойств растворителя на значения K_T будет посвящено следующее сообщение.

Список литературы: 1. *Ramette R. W., Sandell E. B. Rhodamine B Equilibria // J. Amer. Chem. Soc. 1956. 78, N 19 P. 4872—4878.* 2. *Woislowski S. The Spectrophotometric Determination of Ionization Constants of Basic Dyes // J. Amer. Chem. Soc. 1953. 75, N 21 P. 5201—5203.* 3. *Полужетов Н. С., Бельтюкова С. В.* Количественные соотношения при экстракции ацидокомплексов редкоземельных элементов в виде ионных ассоциатов с 2-фенилхинолин-4-карбоновой кислотой и родамином С // Журн. физ. химии. 1977. 51, № 1. С. 35—37. 4. *Адамович Л. П., Мельник В. В., Мчедлов-Петросян Н. О.* Равновесия родамина В в водно-солевых растворах // Журн. физ. химии 1979. 53, № 2. С. 356—359. 5. *Мчедлов-Петросян Н. О.* Исследование ионных равновесий аналитических реагентов ксантенового ряда: Дис. ...канд. хим. наук. Х., 1979. 227 с. 6. *Кузнецова Р. Т., Фофонова Р. М., Дачилова В. И.* Флуоресценция различных форм ксантеновых красителей // Журн. прикл. спектроскопии, 1980. 33, № 5. С. 842—846. 7. *Lopez Arbeloa I., Ruiz Ojeda P.* Molecular Forms of Rhodamine B // Chem. Phys. Lett. 1981. 79, № 2, P. 347—350. 8. *Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K. A.* Thermochromic and Hyperchromic Effects in Rhodamine B Solutions // J. Phys. Chem. 1979. 83, N 3. P. 350—353. 9. *Hinckley D. A., Seybold P. G., Borris D. P.* Solvatochro-

mism and Thermochromism of Rhodamine Solutions // Spectrochim. Acta. 1986. 42A, N 6. P. 747—754. 10. Мечдлов-Петросян Н. О. Ионизация и таутомерные перегруппировки роданиновых красителей в смесях воды с ацетоном и метанолом // Журн. физ. химии 1985. 59, № 12. С. 3000—30004. 11. Faraggi M., Peretz P., Rosenthal I., Weinraub D. solution Properties of Dye Lasers. Rhodamine B in Alcohols // Chem. Phys. Lett. 1984. 103, N 4. P. 310—314. 12. Иоффе И. С., Шаниро А. Л. Исследования в области роданиновых красителей и родственных им соединений. XIX. // Журн. орган. химии. 1972. 8, № 8. С. 1726—1729. 13. Selwyn J. E., Steinfeld J. I. Aggregation Equilibria of Xanthene Dyes // J. Phys. Chem. 1972. 76, N 5. P. 762—774. 14. Lopez Arbeloa I., Rohatgi-Mukerjee K. K. Solvent Effects on the Photophysics of the Molecular Forms of Rhodamine B. Internal Conversion Mechanism // Chem. Phys. Lett. 1986. 129, N 6. P. 607—614. 15. Ferguson J., Mau A. W. Absorption Studies of Acid-base Equilibria of Dye Solutions // Chem. Phys. Lett. 1972. 17, N 4. P. 543—546. 16. Sadtowski P. J., Fleming G. R. Photophysics of the Acid and Base Forms of Rhodamine B // Chem Phys. Lett. 1978. 57, N 4. P. 526—529. 17. Snare M. J., Treloar F. E., Ghigino K. P. Thistlewaite. The Photophysics of Rhodamine B // J Photochem. 1982. 18, № 4. P. 335—346. 18. Влияние концентрации роданина С на оптические свойства его этанольных растворов // Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, и др. // Журн. физ. химии. 1974. 48, № 1. С. 84—88. 19. Снегов М. И., Резникова И. И., Черкасов А. С. О природе смещения спектров поглощения и флуоресценции некоторых роданинов при изменении их концентрации в растворе и кислотности растворителя // Оптика и спектроскопия. 1974. 36, № 1. С. 96—99. 20. Южаков В. И. Спектроскопическое исследование концентрационных эффектов в спиртовых растворах роданиновых красителей и пигментов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1974. 19с. 21. Низамов Н., Атаходжаев А. К. Спектроскопическое изучение различных форм молекул красителей и других родственных органических соединений // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. 44, № 4. С. 674—680. 22. Imai H. Absorption Spectra of Rhodamine B in Organic Solvents and Behavior of its Extraction // Technology Reports Kansai Univ. 1967. N 9. P. 49—57. 23. Gutsze A., Walerys H. Reversible Decolorization of Rhodamine B Solutions Due to Changes in the pH and Polarity of the Medium // Acta Physica Polonica. 1963. 23, N 5. P. 581—588. 24. Головина А. П., Митцель Ю. А., Левшин Л. В., Бобровская Е. А. Спектроскопическое изучение бесцветных форм молекул трифенилметановых и родственных красителей // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 1969. № 4. С. 36—41. 25. Полуэктов Н. С., Дробязко В. Н., Мешикова С. Б. Изучение равновесия между бесцветной и окрашенной формами роданина С в органических растворителях // Журн. аналит. химии. 1973. 28, № 7. С. 1408—1411.

Поступила в редколлегию 11.11.87.

УДК 541.13:541.8

О. Н. КАЛУГИН, канд. хим. наук, И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРОВ

Кондуктометрия как метод исследования растворов электролитов приобретает в последнее время все большую популярность благодаря экспериментальной простоте и информативности получаемых данных. Традиционное применение кондуктометрии заключается в исследовании концентрационной зависимости электриче-

ской проводимости и связанных с ней величин, характеризующих состояние электролита в растворе, энергетику межмолекулярных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий (предельная молярная проводимость, константа ассоциации, параметр наибольшего сближения ионов). Из-за отсутствия единой количественной теории растворов электролитов наиболее дискуссионным вопросом при обработке кондуктометрических данных является выбор уравнения, описывающего зависимость электрической проводимости от концентрации. Целью данной работы является сопоставление адекватности исходных теоретических и физических моделей, лежащих в основе уравнений, реальному состоянию ионов в растворе.

К числу важнейших величин, характеризующих взаимное расположение ионов в растворе, относятся функции распределения, представляющие собой плотности вероятности нахождения ионов вида k, l, \dots любого подмножества ионов в положениях N, S, \dots , когда другие виды ионов i, j, \dots находятся в положениях P, Q, \dots [1, 2]. Обозначим эти функции распределения вслед за Жустисом через $g_{iP}^{kN}, g_{jQ}^{eS}, \dots$ [1, 2], где верхние индексы описывают виды ионов и их положения, а нижние определяют ограничения, налагаемые усреднением по времени. Пусть τ^{iP} — время, в течение которого ион i находится в элементарном объеме dV_P на протяжении интервала времени τ всего эксперимента, и $\tau^{iP, jQ}$ — период времени, в течение которого ионы типа i и j одновременно присутствуют в элементарных объемах dV_P и dV_Q соответственно. Тогда [1, 3]

$$n_i g_{iP}^{iP} dV_P = \tau^{iP} / \tau, \quad n_j g_{jQ}^{jQ} dV_Q = \tau^{iP, jQ} / \tau^{iP}, \quad (1)$$

где n_i — объемная концентрация ионов, а унарные функции распределения $g^{iP} = g^{jQ} = g^{iS} = g^{iN} = 1$ для гомогенного раствора.

Транспортные свойства электролитных растворов связаны с усредненной по времени скоростью движения ионов под действием внутренних и внешних по отношению к раствору сил. Обозначим через v^{iP} вектор средней скорости иона i в интервале времени τ^{iP} , в течение которого ион находится в элементарном объеме dV_P . Аналогично через v_{jQ}^{iP} обозначим вектор средней скорости иона типа i вблизи точки P в том случае, когда ион типа j находится вблизи точки Q . В равновесных условиях эти векторы равны нулю. Положение меняется при воздействии на систему внешних сил, например, электрических.

Закон сохранения количества веществ приводит к так называемому уравнению непрерывности [1—3], которое является отправной точкой для вычисления вектора скорости ионов одного сорта, например v^{jQ} , связанного с экспериментально определяемой электрической проводимостью κ соотношениями [1, 2]

$$v^{jQ} = \chi \lambda_j / (F z_j) \quad (2), \quad \kappa = \sum_{j=1}^s c_j \lambda_j, \quad (3)$$

в которых χ — напряженность электрического поля, s — число различных видов ионов, F — число Фарадея, c_j и λ_j молярная концентрация и электрическая проводимость соответственно ионов сорта j .

Предполагается, что все величины в уравнениях (2), (3) выражены в системе СИ, к которой легко могут быть приведены все выражения в системе СГСЕ [4], ранее используемой для теоретических выкладок в электростатике и электродинамике [4]. Для парных функций распределения, имеющих наибольшее значение для решения проблемы электрической проводимости, уравнение непрерывности принимает вид [1—3]

$$-\frac{\partial}{\partial t} g_{iQ}^{iP} = \nabla_P g_{iQ}^{iP} v_{iQ}^{iP} + \nabla_Q g_{iP}^{iQ} v_{iP}^{iQ} = -\frac{\partial}{\partial t} g_{iP}^{jQ}, \quad (4)$$

где ∇_P, ∇_Q — оператор набла, действующий в окрестности точек P и Q соответственно.

Феноменологическая теория электропроводимости, предложенная Онзагером, основана на гипотезе о том, что предельная скорость, сообщаемая ионам, обуславливается действием трех сил [1—3,5]:

1) внешней $K_j = e_j \chi$; 2) средних межионных F^{jQ} , вызывающих так называемый релаксационный тормозящий эффект; 3) силы, вызываемой противотоком ионов противоположного заряда и передаваемой через растворитель («электрофоретический» тормозящий эффект). Количественно влияние этих сил описывается [1, 5] выражением

$$v_e^{jQ} = v_e^{jQ} + \omega_j (e_j \chi + F^{jQ}), \quad (5)$$

в котором v_e^{jQ} — вектор электрофоретической скорости, ω_j — абсолютная подвижность j -го иона при бесконечном разбавлении

$$\omega_j = \lambda_j^0 / (Fz_j e). \quad (6)$$

Аналогично уравнению (5) для v_{iP}^{jQ} можно записать

$$v_{iP}^{jQ} = v_{e, iP}^{jQ} + \omega_j (e_j \chi + F_{iP}^{jQ}). \quad (7)$$

Силы F^{jQ}, F_{iP}^{jQ} , а также силы более высокого порядка (F_{iP}^{kN} и так далее), входящие в выражение для $v_{e, iP}^{jQ}$, задаются цепочкой уравнения Борна — Боголобова — Грина — Кирквуда — Ивона (ББГКИ) и определяются функциями распределения различных иерархий (g^{jQ}, g_{iP}^{jQ} и т. д.) и парным потенциалом взаимодействия, например, для ионов i и j — $U(iP, jQ)$ [1, 5].

Подход Онзагера связан с использованием комбинаций уравнений различных иерархий и приводит к выводу уравнения непрерывности, в котором вплоть до четвертого порядка функции распределения имеют явную форму [1]. Такое уравнение непрерывности впервые получено Эбелингом [5] непосредственно из уравнения Лиувилля [6]:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_N + [H, f_N] = 0, \quad (8)$$

где $[H, f_N]$ — скобки Пуассона функции распределения f_N в $6N$ -

мерном фазовом пространстве $\chi(\vec{r}, p)$ ($3N$ -мерном пространстве координат $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ и $3N$ -мерном пространстве импульсов p_1, \dots, p_N) с гамильтонианом $H(\vec{r}, p)$ [7, 8],

$$H(\vec{r}, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (9)$$

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (10)$$

Анализ расширенного уравнения непрерывности показывает, что в наиболее общем виде проблема описания электрической проводимости сводится к решению интегро-дифференциального уравнения относительно неравновесных функций распределения с последующим вычислением вектора средней скорости j -го иона V^{jQ} (уравнение (5)) [1, 2].

Для слабых электрических полей, обычно наблюдаемых в эксперименте [1, 5], функцию распределения g_{ij}^{iQ} можно представить как сумму равновесной величины g_{ij}^0 и малой добавки g_{ij}^1 , обусловленной возмущением равновесного распределения ионов под действием внешнего электрического поля [1, 5]. В рамках этого подхода дальнейшая задача сводится к решению дифференциального уравнения второго порядка относительно величины g_{ij}^1 , при заданных равновесной функции распределения g_{ij}^0 и парном потенциале взаимодействия $U_{ij}(r)$ как функции межионного расстояния.

Выбором $U_{ij}(r)$, $g_{i,j}^0(r)$, соответствующих граничных условий для решения уравнения непрерывности, и различной степенью точности этого решения в конечном счете и определяется существующее многообразие уравнений концентрационной зависимости молярной проводимости.

Для того чтобы определить адекватность того или иного уравнения реальной физической картине явления электрической проводимости, рассмотрим существующие подходы к описанию $g_{ij}^0(r)$ и $U_{ij}(r)$.

В настоящее время известно несколько вариантов описания парного потенциала $U_{ij}(r)$ на коротких расстояниях (на больших расстояниях $U_{ij}(r)$ описывается законом Кулона).

1. $U_{ij} = e_i e_j / (\epsilon r)$, $r > 0$ (11), где $e_i = ze_i$, $e_j = ze_j$, $r = |\vec{r}_{ij}|$. Зависимость (11) соответствует первоначальной модели Дебая — Хюккеля (ДХ), рассматривающей ионы как точечные заряды в диэлектрическом континууме, при этом отталкивательные взаимодействия полностью игнорируют [9].

2. $U_{ij} = e_i e_j / (\epsilon r) + W_{ij}^*$ (12), где $W_{ij}^*(r)$ — потенциал ближнего действия [1, 9],

$$W_{ij}^* = \begin{cases} 0, & r > a, \\ \infty, & r \leq a. \end{cases} \quad (13)$$

Параметр наибольшего сближения ионов a приблизительно равен сумме кристаллографических радиусов ионов. Введение бесконечно больших отталкивательных взаимодействий при $r \leq a$ составляет суть так называемой *ограниченной примитивной модели* (ОПМ) — твердые неполяризуемые заряженные сферы в диэлектрическом континууме. Условие (13) не тождественно второму приближению теории ДХ, так как в ней конечный размер имеет лишь центральный ион, но не ионы в ионной атмосфере, что представляет собой определенную непоследовательность [9].

3. Наиболее адекватная модель ионов в растворе учитывает следующие эффекты при сближении двух ионов на короткие расстояния [10]: а) квантовые эффекты, обеспечивающие жесткое отталкивание ионов при $r \rightarrow 0$ (аналогично (13)); б) отклонение от кулоновского потенциала за счет взаимной поляризации ионов и диэлектрического насыщения растворителя вблизи ионов; в) дополнительные отталкивательные взаимодействия, возникающие вследствие специфического взаимодействия ионов с молекулами растворителя (по типу донорно-акцепторной или водородной связи): Такой модели соответствует потенциал [10]:

$$U_{ij}(r) = e_i e_j / (\epsilon r) + W_{ij}^*(r), \quad (14)$$

причем $W_{ij}^*(r)$ сложным образом зависит от r и стремится к нулю при некотором расстоянии $R > a$, $R = R_+ + R_- + \Delta R_+ + \Delta R_-$ (15), где R_+ , R_- — кристаллографические радиусы катиона и аниона соответственно, ΔR_+ , ΔR_- — толщина косферы Гарнея каждого иона. Следовательно, уравнение (14) можно записать в форме

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} e_i e_j / (\epsilon r), & r > R, \\ e_i e_j / (\epsilon r) + W_{ij}^*(r), & 0 \leq r \leq R. \end{cases} \quad (16)$$

Для аналитического описания $W_{ij}^*(r)$ как функции расстояния предложен ряд аппроксимаций [11, 12]:

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} e_i e_j / (\epsilon r), & r > R, \\ \infty, & r \leq a, \\ e_i e_j / (\epsilon r) + d_{+-}, & a < r \leq R, \end{cases} \quad (17)$$

$d_{+-} = \text{const};$

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} e_i e_j / (\epsilon r), & r > R. \\ h_{+-} = \text{const}, & a < r \leq R \\ \infty, & r \leq a. \end{cases} \quad (18)$$

В выражениях (17), (18) величина $(R - a)$ принимается равной одному или нескольким диаметрам молекулы растворителя [12].

Известные парные функции распределения могут быть объединены в две группы [9, 13]. Одна группа объединяет функции распределения, которые связаны с потенциалом средней силы $W_{ij}^0(r)$ соотношениями [7—10]:

$$\hat{g}_{ij}(r) = \exp(-W_{ij}^0(r)/k_B T), \quad (19) \quad W_{ij}^0(r) = e_j \psi_i + W_{ij}^*(r). \quad (20)$$

В уравнении (20) $\psi_i = \psi_{iP}^{iQ}$ — среднее значение потенциала [электрического поля, действующего на ион типа j в точке Q вблизи иона типа i в точке P . Средний электростатический потенциал ψ_{iP}^{iQ} , в свою очередь, находится как решение дифференциального уравнения Пуассона — Больцмана (ПБ) [1, 2, 13]

$$\nabla^2 \psi_{iP}^{iQ} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_k n_k e_k g_{iP}^{kN} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho_{iP}^{iQ}, \quad (21)$$

где ρ_{iP}^{iQ} — средняя плотность электрического заряда. Применение формулы Пуассона — Больцмана к среднему потенциалу ψ_{iP}^{iQ} приводит к исключению практически любой возможности учета тройных, четверных и т. п. межйонных взаимодействий [1, 2].

В рамках рассматриваемого подхода получены следующие функции распределения.

В теории Дебая — Хюккеля используется линеаризованное уравнение Пуассона — Больцмана [1, 2, 9], что приводит к выражению

$$\hat{g}_{ij}(r) = \exp(-W_{ij}^0(r)/k_B T) \approx 1 - W_{ij}^0(r)/k_B T. \quad (22)$$

Тогда для первого и второго приближения теории Дебая — Хюккеля функция распределения приобретает соответственно вид [7—9, 12]:

$$\hat{g}_{ij}(r) = 1 - \frac{e_i e_j}{\varepsilon k_B T r} \exp(-kr); \quad (23)$$

$$\hat{g}_{ij}(r) = 1 - \frac{e_i e_j \exp[k(a-r)]}{\varepsilon k_B T r (1+ka)}, \quad (24)$$

где k^{-1} — дебаевский радиус ионной атмосферы;

$$k^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon k_B T} \sum_k n_k e_k^2 = \frac{8\pi N_A}{\varepsilon k_B T \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k. \quad (25)$$

Более точно состояние ионов описывает функция распределения Меерона [2, 12]

$$\hat{g}_{ij}(r) = \exp\left[-\frac{e_i e_j}{\varepsilon k_B T r} \exp(-kr)\right] \quad (26)$$

и экспоненциальная форма функции распределения Дебая — Хюккеля (ДХЭ) [2, 12, 13]

$$\hat{g}_{ij}(r) = \exp\left\{-\frac{e_i e_j \exp[k(a-r)]}{\varepsilon k_B T r (1+ka)}\right\}. \quad (27)$$

Другая группа аппроксимаций основана на определении $\hat{g}_{ij}(r)$ через прямую корреляционную функцию \hat{c}_{ij} с использованием интегрального уравнения Орнштейна — Цернике (ОЦ) [13—16]

$$\hat{h}_{ij} = \hat{g}_{ij} - 1 = \hat{c}_{ij} + \sum_k n_k \int \hat{c}_{ik} \hat{h}_{kj} dr_k, \quad (28)$$

где \hat{h}_{ij} — непрямая корреляционная функция, а \hat{c}_{ij} обладает асимптотическим поведением [9]

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \hat{c}_{ij} = -\frac{1}{k_B T} U_{ij}(r). \quad (29)$$

Для прямой корреляционной функции известны следующие приближения [13]:

а) гиперцепное (ГПЦ)

$$\hat{c}_{ij}^{\text{ГПЦ}} = \hat{h}_{ij} - \ln(\hat{h}_{ij} + 1) - \frac{U_{ij}(r)}{k_B T}; \quad (30)$$

б) Перкуса — Йевика (ПЙ)

$$\hat{c}_{ij} = (1 + \hat{h}_{ij}) [1 - \exp(-U_{ij}(r)/k_B T)]; \quad (31)$$

в) среднесферическая аппроксимация (ССА)

$$\hat{c}_{ij} = -\frac{1}{k_B T} U_{ij}(r); \quad (32)$$

г) Мартынова и Саркисова (МС) [17]

$$\hat{c}_{ij} = \hat{h}_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2} \omega_{ij}^2, \quad (33)$$

где ω_{ij} — термический потенциал [17].

Приближения для $\hat{g}_{ij}(r)$ и $U_{ij}(r)$, используемые для вывода уравнений электрической проводимости

Уравнение для $U_{ij}(r)$	По уравнению ПБ (21)			По уравнению ОЦ (28)			
	ДХ	Меерона	ДХЭ	ССА	ГПЦ	ПЙ	МС
	1	2	3	4	5	6	7
(11) 1	+	-	-	-	-	-	-
(12, 13) 2	+	+	-	+	+	-	-
(16) 3	+	-	-	-	-	-	-
(17, 18) 4	-	-	+	-	-	-	-

Эбелинга может быть охарактеризован таблицей.

В таблице + или — означает существование или отсутствие уравнений электрической проводимости для соответствующего приближения.

Кратко охарактеризуем уравнения, основанные на приближениях, представленных в таблице.

В приближении 1 : 1 выведено первое теоретическое уравнение (уравнение Онзагера) [1]:

$$\lambda_s^2 = \lambda_0^2 \left(1 - S \sqrt{c} \right), \quad (34)$$

где $S = S_1\lambda_0 + S_2$, S_1 и S_2 — параметры, зависящие от температуры и макроскопических свойств растворителя — диэлектрической проницаемости и вязкости (ϵ , η).

Подавляющее число уравнений, известных в настоящее время, получено в приближении ОПМ (уравнения группы 2 : 1, 2 : 2, 2 : 4, 2 : 5).

К группе 2 : 1 относятся, к примеру, уравнения Питтса, Фуосса — Онзагера, Фуосса — Чена, Квинта — Вилларда, Фуосса — Хсиа; к 2 : 2 — Фуосса — Онзагера — Скиннера, Мэрфи — Козна, Чена, Фалькенгагена с сотрудниками. Подробный сопоставительный анализ этих уравнений проведен Жустисом [1].

Все перечисленные уравнения разложением в ряд по концентрации релаксационного $\Delta X/X$ и электрофоретического λ_e членов в общем выражении

$$\lambda = \lambda_0(1 + \Delta X/X) + \lambda_e \quad (35)$$

можно представить в форме [1]

$$\lambda = \lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \ln c + J(a)c - J_{3/2}(a)c^{3/2} + \dots, \quad (36)$$

где

$$E = E_1(\epsilon, T)\lambda_0 - E_2(\eta, \epsilon, T), \quad (37)$$

$$J(a) = \sigma_1(a; \epsilon, T)\lambda_0 + \sigma_2(a; \eta, \epsilon, T), \quad (38)$$

$$J_{3/2}(a) = \sigma_3(a; \epsilon, T)\lambda_0 + \sigma_4(a; \eta, \epsilon, T). \quad (39)$$

Уравнения электрической проводимости в приближении 2 : 1 и 2 : 2 в форме (36) различаются учетом члена $J_{3/2}(a)c^{3/2}$, различным представлением функций E_2 , σ_1 — σ_4 , а также применимостью к описанию смешанных и несимметричных электролитов. Последним свойством обладают уравнения Мэрфи — Козна, Квинта — Вилларда и Чена [18]. Иногда член $J_{3/2}(a)c^{3/2}$ не учитывается, так как является весьма приближенным [1]. Уравнения группы 2 : 2 и 2 : 1 не в состоянии описать зависимость электрической проводимости от концентрации 1—1 электролитов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью и даже 2—2 электролитов в воде [1]. Наиболее известный прием, используемый в таких случаях, заключается в сочетании уравнения (36) с химической моделью образования термодинамически устойчивых непроводящих частиц — ионных пар [1]. При этом в уравнении (36) вместо общей (стехиометрической) концентрации c используется равновесная концентрация ионов c_i , которую находят из закона действующих масс ЗДМ $c_i^2 = cy_0K_A^{-1}y_{\pm}^{-2}$ (40), где K_A — термодинамическая константа ассоциации, y_0 — коэффициент активности ионной пары, y_{\pm} — средний ионный коэффициент активности.

В работе [1] показано, что в приближении 2 : 2 (таблица) при точном выводе уравнения можно получить член, по форме напоминающий выражение для константы ассоциации в рамках ОПМ. Впервые такой вывод, по-видимому, реализовали Фуосс, Онзагер и Скиннер [19].

Однако явное противоречие представляет собой сочетание, с одной стороны, уравнения типа (36) с параметром наибольшего сближения a , до которого ионы считаются свободно переносящими электрический ток, и, с другой стороны, ЭДМ, предполагающего образование непроводящих частиц на расстояниях $a \leq r \leq R$, где R — некое граничное расстояние. По мнению Фуосса [20], все уравнения, основанные на ОПМ, описывают свойства модели, которая количественно ведет себя подобно реальной системе, но не является ее физическим аналогом, а величины a и R , получающиеся из экспериментальных данных, являются эмпирическими подгоночными параметрами, не обязательно коррелирующими с реальными размерами ионов.

Для устранения обсуждаемого противоречия Жустисом [21] было предложено в уравнении (36) вместо a использовать величину $q = e^2 / (2\epsilon k_B T)$. В этом случае на расстояниях $r > q$ ионы считаются проводящими частицами, а в интервале $a \leq r \leq q$ — ассоциированными в ионные пары.

Трудности описания электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, возникающие при использовании уравнений группы 2:1 и 2:2, в полной мере присущи уравнениям в приближениях 2:4 и 2:5. Аппроксимация 2:4 представлена единственным так называемым уравнением ССАТ (среднесферическая аппроксимация для транспортных процессов) [14, 15, 22]. Сочетание уравнения ССАТ с ЗДМ, выражением для K_A по Эбелингу и уравнением для средних ионных коэффициентов активности в среднесферической аппроксимации позволило, как считают авторы [15, 22], расширить концентрационную область применимости уравнения ССАТ.

В приближении 2:5 уравнение электрической проводимости в аналитической форме не получено [16].

Уравнения, предложенные Фуоссом [20, 23, 24] и Ли и Уитоном [10, 25, 26] (приближение 3:1 в таблице), лишены противоречий, связанных с описанием взаимодействий на коротких межионных расстояниях. Авторы этих уравнений неявно учли потенциал ближкодействия W_{ij}^* (r приняв для ионов в качестве параметра наибольшего сближения величину R (уравнение (16)), а также используя соответствующие этой модели граничные условия для решения уравнения непрерывности. Такой подход позволяет адекватно описать поведение ионов на коротких расстояниях: ионы проводят ток, если $r > R$; при дальнейшем сближении в пределах $R_+ + R_- \leq r \leq R$ ионы считаются спаренными. При этом не накладывается никаких ограничений на образование любых типов пар-контактных (КИП) и разделенных растворителем (РРИП) [10, 20, 26].

Уравнение Ли — Уитона к тому же применимо к растворам симметричных, несимметричных и смешанных электролитов [10, 25, 26]. По мнению Петибриджа [18], уравнению Ли — Уитона следует отдать предпочтение перед всеми существующими в настоящее время уравнениями для описания такого рода электролитных растворов.

В приближении 4:3 уравнение электрической проводимости

в аналитической форме не выведено [11] и широкого распространения не получило.

Подводя итог рассмотрению уравнений концентрационной зависимости молярной электрической проводимости, выведенных в рамках подхода Онзагера — Эбелинга, отметим, что дальнейшее развитие теории должно, по-видимому, основываться на использовании интегрального уравнения Орнштейна — Цернике для парной функции распределения и адекватном описании близкодействующих взаимодействий (приближения 3:4 — 3:7, 4:4 — 4:7 в таблице).

Рассмотренные уравнения электрической проводимости основаны на классическом уравнении Лиувилля (8) и содержат, как минимум, два подгоночных параметра — λ_0 и R или a .

В общем случае из-за случайных неконтролируемых сил, действующих на частицы рассматриваемой системы, а также из-за потери информации о микроскопическом движении в процессе измерения гамильтониан следует рассматривать как случайную функцию [6]. Тогда, после усреднения уравнения (8), получится уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}_N + [H, \hat{f}_N] = -[\delta H, \delta \hat{f}_N] = I_N(x, t). \quad (41)$$

Оно не совпадает с уравнением Лиувилля и не является замкнутым, так как в него входит «интеграл столкновений» $I_N(x, t)$, определяемый коррелятором флуктуаций δH и $\delta \hat{f}_N$ [6]. Для электролитного раствора интеграл столкновений описывает взаимодействие движущегося иона с молекулами растворителя [27].

Работы, в которых используется такой подход к проблеме электрической проводимости, малочисленны [27—29]. Альтенбергер и Фридман [28] получили уравнение, которое содержит лишь один подгоночный параметр — масштабный множитель в гарнеевской части $G \cup R_{ij}(r)$ парного потенциала взаимодействия $U_{ij}(r)$ для каждой пары ионов i и j ($++$, $+ -$, $- -$)

$$U_{ij}(r) = COR_{ij}(r) + e_i e_j / \epsilon r + CAV_{ij}(r) + GUR_{ij}(r), \quad (42)$$

где COR — потенциал отталкивания, пропорциональный r^{-9} , CAV — потенциал, характеризующий диэлектрические эффекты воздействия иона на растворитель, GUR — потенциал, описывающий взаимодействия ион — растворитель — ион с помощью гарнеевской модели перекрывания сольватных оболочек ионов. Уравнения, полученные в работах [27—29], не преобразованы к удобной аналитической форме, что делает их практическое использование труднодоступным.

Из приведенного обзора по теории электрической проводимости можно заключить, что наиболее адекватно описывает реальное поведение ионов в растворе, имеет доступный аналитический вид и применимо к симметричным, несимметричным и смешанным электролитам уравнение Ли — Уитона [10, 25, 26].

- Список литературы: 1. *Justise J.-C.* Conductance of Electrolyte Solutions // *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. N. Y.; L., 1983. 5, Ch. 3. P. 233—237.
2. *Justise J.-C.* Theories of transport properties using the Onsager Treatment //

Pure and Appl. Chem. 1985. 57, N 8. P. 1091—1102. 3. Fuoss R. M. Electrolytic, Conductance. N. Y.; L., 1959. 279 p. 4. Сивухин Д. В. Общий курс физики. § M. 1983. 688 с. 5. Falkenhagen H., Ebeling W., Kraeft W. D. Mass Transport Properties of Ionized Dilute Electrolytes // Ionic Interactions. From Dilute Solution to Fused Salts. N. Y.; L., 1971. 1, Ch. 2. P. 61—116. 6. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М., 1982. 608 с. 7. Barthel J. The Temperature Dependence of the Properties of Electrolyte Solutions. I. A. Semi-Phenomenological Approach to an Electrolyte Theory Including Short Range Forces // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1979. 83, N 3. P. 252—257. 8. Barthel J. Electrolytes in Non-Aqueous Solvents // Pure and Appl. Chem. 1979. 51. P. 2093—2124. 9. Blum L. Primitive Electrolytes in the Mean Spherical Approximation // Theor. Chem. Advances and Perspectives. 1980. 5. P. 1—66. 10. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. I. Relaxation Terms // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. 74, N 4. P. 743—766. 11. Ebeling W., Feistel R., Sandig R. Electrolytic Conductance for Gurney—Friedmann Models // J. Solut. Chem. 1979. 8, N 1. P. 53—82. 12. Justice J.-C., Ebeling W. Ionic Interactions in Solutions. IV. Conductance Theory of Binary Electrolytes for Hamiltonian Models // J. Solut. Chem. 1979. 8, N 11. P. 809—833. 13. Conway B. E. Ionic Interactions and Activity Behavior of Electrolyte Solutions // Compr. Treatise of Electrochemistry. N. Y., L., 1983. 5, Ch. 2. P. 111—222. 14. Ebeling W., Rose J. Conductance Theory of Concentrated Electrolytes in an MSA — Type Approximation // J. Solut. Chem. 1981. 10, N 9. P. 599—609. 15. Ebeling W., Grigo M. Mean Spherical Approximation — Mass Action Law Theory of Equilibrium and Conductance in Ionic Solutions // 1. Solut. Chem. 1981. 10, N 9. P. 151—167. 16. HNC-Type Approximation for Transport Processes in Electrolytic Solutions // D. Kremp, W. Ebeling, H. Krienke, R. Sändig // J. Statist. Phys. 1983. 33 N 1. P. 99—106. 17. Мартынов Г. А., Саркисов Г. Н. Термодинамически согласованное уравнение теории жидкостей // Докл. АН СССР. 1981. 260, № 6. С. 1348—1351. 18. Pethybridge D. Study of Association in Unsymmetrical Electrolytes by Conductance Measurements // Z. Phys. Chem. 1982. 133, H 2. S. 143—158. 19. Fuoss R. M., Onzager L., Skinner J. F. The Conductance of Symmetrical Electrolytes. V. The conductance Equation // J. Phys. Chem. 1965. 69, N 8. P. 2581—2594. 20. Fuoss R. M. Conductance — Concentration Function for the Paired Ion Model // J. Phys. Chem. 1978. 82, N 22. P. 2427—2440. 21. Justice J.-C. The Debye-Bjerrum Treatment of Dilute Ionic Solutions // J. Phys. Chem. 1975. 79, N 5. P. 454—458. 22. Elshazly S., Grigo M., Einfeldt J. Properties of Electrolyte Solutions Determined by Means of Conductance Measurements. I. Alkali halides in methanol and ethanol // Z. Phys. Chemie Leipzig. 1983. 264, N 6. S. 1041—1056. 23. Fuoss R. M. Paired ions: Dipolar pairs as subset of diffusion pairs // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1978. 75, N 1. P. 16—20. 24. Fuoss R. M. Conductometric determination of thermodynamic pairing constants for symmetrical electrolytes // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1980. 77, N 1. P. 34—38. 25. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 2. Hydrodynamic Terms and Complete Conductance Equation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. 74, N 8. P. 1456—1482. 26. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 3. Examination of New Model and Analysis of Data for Symmetrical Electrolytes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. 75, N 8. P. 1128—1145. 27. Lessner G. The Electric conductivity of stationary and homogeneous electrolytes up to concentrations $C \approx 1 \text{ mol/l}$ // Physica. 1982. 116 A, N 1—2. P. 272—288. 28. Altenberger A. R., Fridman H. L. Theory of conductance and related isothermal transport coefficients in electrolytes // J. Chem. Phys. 1983. 78, N 6. P. 4162—4173. 29. Ohtsuki T. Transport Properties of Non-Dilute Solutions of Strong Electrolytes. I. Electric Conductivity // J. Chem. Phys. 1984. 90, N 1—2. P. 11—20.

Поступила в редколлегию 12.09.87

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

В последние два десятилетия интенсивно развиваются исследования в области синтеза и изучения свойств высокомолекулярных комплексных соединений (ВМКС). Большой интерес, проявляемый к этим веществам, связан с их огромной научной и практической значимостью. Они широко применяются для концентрирования и извлечения редких и благородных металлов из промышленных сточных вод, создания высокоэффективных полимерных катализаторов, полупроводников, мембран, термо- и механостойких полимерных материалов, коагулянтов, флокулянтов, пролонгаторов действия лекарственных препаратов [1, 2].

Комплексы полимер — металл, состоящие, с одной стороны, из высокомолекулярных соединений, с другой — из ионов металлов, обладают уникальными физико-химическими свойствами, существенно отличающими их от свойств исходных компонентов. Это связано с полимерной спецификой макролигандов, их кооперативным характером, проявляющимся в кинетике, механизме формирования координационных центров макрокомплексов, их дефектной ненасыщенной структуре, геометрии и составе, в высоких константах устойчивости по сравнению с соответствующими низкомолекулярными модельными соединениями.

Таким образом, реакционная способность функциональных групп в цепях макромолекул при комплексообразовании с ионами металлов определяется не только их природой, но прежде всего полимерной спецификой вещества [3]. Большое значение здесь приобретают «полимерные» эффекты, среди которых важнейшими являются конфигурационные, конформационные, концентрационные, электростатические, надмолекулярные и другие [3]. Проявление этих эффектов приводит к тому, что в макромолекулах, имеющих множество функциональных групп, еще до начала процесса комплексообразования последние оказываются энергетически неравноценными.

Так, реакционная способность их может меняться в зависимости от стереохимии цепи. Это связано с наличием различных типов стереоизомерии в полимерах, пространственные конфигурации звеньев в которых могут соответствовать изо-, гетеро- или синдиотактическим, а также атактическим в случае образования неупорядоченных структур. Прореагировавшие функциональные группы в диадах или триадах таких звеньев могут изменять активность еще непрореагировавших групп в зависимости от того, в центре какой триады эти группы находятся. Таким образом, конфигурационный эффект проявляется в так называемом *эффекте соседа*, в результате этого может измениться направленность или степень

завершенности реакции, ее кинетика, механизм, структура и устойчивость макромолекулярных комплексов.

Влияние микроструктуры цепи на реакции комплексообразования с участием макромолекул неоднократно обсуждались в литературе. Оценить влияние стереоизомерии на реакционную способность макромолекул позволяет сопоставление констант скорости реакций при участии полимеров с разной микроструктурой. Так, для полимерных карбоксильных кислот различной тактичности в реакциях мутаротации глюкозы установлено, что константы скорости реакции первого порядка в диметилформамиде изменяются в следующем ряду: изо-ПМАК \gg ата-ПМАК $>$ синдио-ПМАК $>$ ата-ПАК [2]. Изотактический полибензокраун метакрилат более эффективно связывает ионы калия и рубидия по сравнению с атактическим и особенно синдиотактическим полимерами [1]. Влияние тактичности полимера сказывается на способности полиметакриловой кислоты к взаимодействию с ионами меди и устойчивости макрокомплексов. Обнаружено, что изотактическая полиметакриловая кислота в 1,5 раза реакционноспособнее, чем синдио-, и комплексы с ней более стабильны, чем с синдио-, что связано с более компактной конфигурацией изоструктуры, где функциональные группы расположены ближе друг к другу [2]. Пространственная затрудненность процесса комплексообразования, вызванная эффектом цепи, исследована на примере связывания ионов никеля макролигандами, содержащими дикетонные группировки [3]. Поскольку комплексообразующие полимеры содержат реакционные группы, проявляющие, как правило, свойства электролитов, то следует учитывать влияние микроструктуры цепи на кислотно-основные взаимодействия в таких системах. На примере поли-2-винилпиридина показано [1], что изотактический полимер протонируется слабее атактического и характеризуется более низкими значениями вязкости, свидетельствующей об ограниченном росте размеров макромолекул с увеличением степени диссоциации для такой конфигурации. Причина, по-видимому, в том, что изотактическая конфигурация является более благоприятной для внутримолекулярных взаимодействий. В то же время никаких существенных различий в значениях диэлектрических параметров для изотактической и атактической форм не обнаружено.

В меньшей степени, очевидно, на реакции образования ВМКС должен влиять конформационный эффект. Конкретная конформация и степень свернутости макромолекулярного клубка определяет, с одной стороны, скорость, с которой ион металла достигает реакционноспособных групп полимера, а с другой — равновесную концентрацию вблизи активных групп, микроконцентрирование которых, происходящее при образовании макромолекулами «исключенного объема», может способствовать процессу комплексообразования. Это приводит к проявлению так называемого *концентрационного эффекта*, а также эффектов, связанных с наличием раздела фаз — эффект Доннана, адсорбции и других, поскольку макромолекулу можно рассматривать как молекулярный реактор — своеобраз-

ную микрофазу, избирательно сорбирующую и концентрирующую низкомолекулярный реагент из многокомпонентной системы. Конформация цепи, обеспечившая в начальный момент реакции доступность ионов металлов ко всем звеньям полимера, может уже не реализоваться на более поздних стадиях, так как меняется химический состав макромолекул, характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальный барьер вращения и т. д. Это влияет на формирование и распределение координационных узлов в макрокомплексах, на их стехиометрию, состав и устойчивость.

Интересные экспериментальные данные были получены [2] при исследовании взаимодействия полиглутамата натрия с ионами переходных металлов. Ионы никеля и меди максимально связываются полимером (~75 %), когда он находится в конформации клубка, и лишь на 10 % при спиральной конформации. Это приводит к зависимости констант устойчивости от конформации макролиганда [1], которая определяется гидратацией полимерной цепи и ионной силой раствора. Конформационные изменения полимерной цепи обуславливают также зависимость скорости реакции от степени координации, что обнаружено при исследовании реакции переноса электрона между полимерным комплексом кобальта с поливиниламином и ионами двухвалентного железа [2].

Приведенные примеры свидетельствуют, что комплексообразование ионов металлов с участием макролигандов-полиэлектролитов контролируется конформационным состоянием последних, которое зависит от баланса гидрофобно-гидрофильных взаимодействий, степени заряженности макромолекул, их сольватации, а также характера связывания ионов металлов полимерами (специфические взаимодействия) [4]. Регулируя конформацию полиэлектролитов при комплексообразовании, можно добиться получения макрокомплексов с максимальным координационным числом, что не имеет аналогий в соответствующих модельных низкомолекулярных соединениях и может представить интерес при разработке новых высокоэффективных катализаторов [1]. Здесь существенное изменение конформации макромолекул приводит к резкому качественному сдвигу свойств по принципу «все или ничего» [3].

Отметим, что наблюдать влияние конформационного эффекта в «чистом» виде не представляется возможным, так как он маскируется другими эффектами. В частности, для реакций с участием полиэлектролитов существенным является электростатический эффект, который в сочетании с конформационным вносит определяющий вклад в химическое поведение макромолекулярных лигандов в растворе.

Известно, что своеобразные физико-химические свойства растворов полиэлектролитов обусловлены высокой плотностью заряда их цепей, которая определяет силу электростатических взаимодействий между ионизированными группами, зависящую от их степени диссоциации, а также от наличия водородных связей, гидрофобных взаимодействий неполярных частей полиэлектролита, типов специфического связывания между макроионами и малыми противо-

ионами [5]. При высоких степенях диссоциации преобладают электростатические взаимодействия, определяющие гидродинамические, электрохимические и конформационные свойства таких систем. Показано, что изменение энтальпии диссоциации синтетических полиэлектролитов обусловлено суммой всех перечисленных выше эффектов, а также влиянием диэлектрической проницаемости среды вблизи макроиона [4]. Существенный вклад вносят электростатические взаимодействия. На примере поливиниламина рассмотрено влияние электростатических взаимодействий между соседними звеньями цепи на кислотную константу диссоциации ионогенных групп [1]. Здесь в соответствии со степенью тактичности полимера показано, что триады с непрореагировавшими и частично прореагировавшими группами, в зависимости от их расположения в триаде, имеют различные значения характеристических констант диссоциации.

Информацию о влиянии заряда макролиганда на процессы комплексообразования можно получить, изучая термодинамические и кинетические параметры реакции. Электростатическое отталкивание между ионами никеля и частично протонированным поли-4-винилпиридином снижает константу скорости реакции в 1000 раз по сравнению с константой скорости реакции с участием непротонированного полимера [1]. По той же причине уменьшается энергия координационной связи в макрокомплексе меди с указанным полимером, что проявляется в снижении энтальпии его образования примерно в 2 раза по сравнению с энтальпией образования низкомолекулярного модельного соединения [2].

Учет электростатических взаимодействий в системах рассмотренного типа важен при изучении каталитических свойств, которые можно регулировать, варьируя степень гидрофобности, заряженности макромолекул и ионное окружение вблизи реакционных центров. Интересными объектами являются сшитые полиэлектролиты, которые нашли применение в катализе и в качестве селективных ионообменников. Процессы с их участием обычно проходят в гетерогенных системах, где наряду с уже описанными эффектами следует учитывать явления обычного ионного обмена, адсорбции, донанновское распределение ионов, набухаемость, связанную с сольватацией цепи и ионогенных групп, а также диффузионные процессы. Проявления рассмотренных эффектов в полиэлектролитах сшитого строения обсуждены в [6]. Их вклад определяется жесткостью цепи, зависящей от степени сшивки макромолекул.

Интересным примером влияния на процесс образования ВМКС являются межмолекулярные взаимодействия: имеются в виду взаимодействия макромолекул между собой и с молекулами растворителя. Это приводит к образованию разнообразных надмолекулярных структур [6], в результате чего реакции комплексообразования осуществляются в гетерогенных условиях. Надмолекулярные эффекты, как правило, связаны с конформационными и разделить их чрезвычайно трудно. Такие эффекты следует учитывать при изучении

реакций комплексообразования не только в твердой фазе, но и в растворах.

Таким образом, специфические особенности макромолекулярных лигандов обеспечивают различные виды межмолекулярных взаимодействий и внутримолекулярных эффектов, оказывающих существенное влияние на процесс образования ВМКС. Обычно рассмотренные реакции сопровождаются проявлением одновременно нескольких эффектов, что значительно осложняет изучение кинетики и механизма образования макрокомплексов.

Из изложенного также следует, что проявление полимерных эффектов, влияющих на образование ВМКС, должно зависеть от таких факторов, как рН среды, ионная сила раствора, природа противоиона, металл-комплексообразователь, степень ионизации макролиганда, температура, природа и состав растворителя и др.

Самостоятельный интерес представляет задача, связанная с исследованием влияния природы и состава растворителя на образование ВМКС, поскольку варьируя его можно регулировать физико-химические свойства полимерных комплексов, что важно при выборе конкретной области применения полимеров. Установлены некоторые общие принципы селективности шитых полиэлектролитов (ионообменных смол) в смешанных и неводных растворителях и показано, что по мере увеличения содержания неводного компонента в растворителе селективность полимеров растет [6]. Способность шитых полиэлектролитов проявлять кислотно-основные свойства позволяет широко применять их в катализе, причем эффективность полимеров как катализаторов возрастает в зависимости от природы растворителя [1].

Роль растворителя при образовании ВМКС сводится не только к созданию конкретных (благоприятных или неблагоприятных) условий для комплексообразования. Молекула растворителя является одним из участников этого процесса. Сольватация макролиганда и ионов металлов оказывает влияние как на кинетику, так и на энергетику реакций комплексообразования.

Отсутствуют публикации о систематических исследованиях влияния природы растворителя на кинетику, механизм образования и диссоциации тех или иных типов низкомолекулярных комплексных соединений. Некоторые сведения приведены в работах [7, 8], в частности в них обобщены данные о сольватации ионов переходных металлов в смесях и неводных растворителях, их стереохимии, прочности комплексов и методах ее оценки. Анализ основных закономерностей сольватации макромолекул [9] свидетельствует, что молекулы растворителя за счет сил межмолекулярного взаимодействия связываются как полимерной цепью, так и функциональными группами полимера. Причем селективность процесса зависит от природы цепи, группы, плотности молекулярной упаковки полимера в растворе, гибкости его цепей, а также от физических и химических свойств растворителя. Учитывая полиэлектролитный характер макролигандов, можно предположить, что сольватация реакционных центров будет зависеть от суммарного заряда макроионов [4, 5],

влияя на конформационное состояние макромолекул и реакционную способность функциональных групп в них.

Выбор растворителя при исследовании той или иной системы определяется его применением на практике, а также физико-химическими характеристиками, среди которых важнейшими являются дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, основность, сольватирующая способность, донорная сила [7]. Трудно ответить на вопрос, какой из указанных параметров будет играть доминирующую роль при образовании низкомолекулярных комплексных соединений. Как показано в [8], влияние их неоднозначно. Решение задачи усложняется при проведении комплексообразования в смесях растворителей даже при условии, что одним из компонентов является вода. Здесь на систему влияет не только взаимодействие между комплексом и растворителем, но и взаимодействие индивидуальных компонентов самой смеси растворителей. Кроме того, ситуация усложняется из-за конкурентной сольватации ионов компонентами растворителя, в результате степень сольватации будет различной. В дополнение к этому большое влияние на равновесия в растворе оказывают диэлектрические и другие физические свойства, определяемые составом смеси растворителей (вязкость, плотность и др.) и зависящие от структуры последних.

Все перечисленные задачи совершенно не изучены для химии ВМКС. Первые шаги в этом направлении были предприняты в связи с разработкой технологии синтеза ионообменных смол, селективность и каталитические свойства которых зависели от природы растворителя [6]. Было показано, что селективность ионообменников определяется не только диэлектрической проницаемостью раствора, но и сольватацией функциональных групп полимера, наличием водородных связей между группами и растворителем, координационными свойствами самого растворителя, степенью взаимодействия его с основной цепью смолы. Экспериментально это проявлялось в изменении набухаемости ионитов от состава растворителей, а также в значениях коэффициентов разделения. Для линейных полиэлектролитов степень сольватации, влияющую на состояние системы полимер — растворитель, можно контролировать измерением вязкостных характеристик. Добавки органического растворителя к водным растворам полиэлектролитов обычно приводят к изменению их гидродинамических и молекулярных характеристик. Вначале при малом содержании органического растворителя в смеси качество его улучшается, вызывая набухание макромолекулярной цепи. По мере дальнейшего увеличения доли органического компонента в смеси снижается диэлектрическая проницаемость среды, что способствует ассоциации противоионов с макроионами. Рассмотренные закономерности получены для винильных производных полипиперидолов-4, содержащих реакционноспособные третичные и вторичные аминогруппы в смесях вода — этанол. Интересными конформационными особенностями в смесях вода — метанол обладают блоки или привитые сополимеры стирола и 4-винилпиридина. При малом содержании воды в смеси полистирольные блоки образуют ядро

мономолекулярной мицеллы, а при содержании воды более 20 % кажущаяся молекулярная масса блок-сополимера увеличивается и преобладает «быстроседиментирующий» компонент, отвечающий частицам мультимолекулярной мицеллы. Вероятность образования мицеллярной структуры увеличивается с ростом содержания воды в смеси, так как вода является плохим растворителем для блоков полистирола [2].

Влияние качества растворителя и его диэлектрических свойств можно наблюдать, изучая конформационные свойства полимерных амфолитов в изоэлектрической точке. Так, для сополимеров 2-метил-5-винилпиридина с акриловой и метакриловой кислотами наблюдается заметный рост характеристической вязкости с увеличением доли органического растворителя в бинарной смеси, что авторы связывают с уменьшением диэлектрической проницаемости и улучшением качества растворителя по отношению к гидрофобной части макромолекулы [1].

На примере поливинилимидазола показано влияние избирательности сольватации на форму макромолекулы полимера в растворе. Из измерений вязкости в смеси вода — этанол следует, что она максимальна при содержании этанола 60 %. При низком и высоком содержании этанола снижение вязкости связано с неполярным взаимодействием углеводородного скелета полимера или ассоциацией боковых имидазольных групп за счет образования водородных связей. В воде гидрофобное взаимодействие скручивает макромолекулы из-за вынужденного сближения алифатических частей ее с образованием неполярного ядра, защищенного от растворителя гидрофильными имидазольными группами. В смеси, богатой спиртом, клубок сжимается из-за ухудшения растворимости боковых имидазольных групп. При промежуточном содержании этанола макромолекула имеет наиболее развернутую конформацию вследствие неизбирательной сольватации и полярных групп и гидрофобного скелета полимера.

Приведенные примеры свидетельствуют, что сольватационные процессы существенно влияют на форму, конформацию макромолекул в растворе и зависят от степени зарядности последних [4, 5]. В связи с этим важной задачей является изучение кислотно-основных свойств комплексообразующих полиэлектролитов в смешанных и неводных растворителях, поскольку сила полиэлектролита оказывает влияние на образование и устойчивость ВМКС.

Сведения о силе кислот или оснований можно почерпнуть, изучая термодинамические характеристики реакций диссоциации. В случае полиэлектролитов для определения констант pK_a или теплот ΔH диссоциации чаще всего используют методы потенциометрии и калориметрии [4]. Изменение силы полиэлектролита непосредственно связано с изменением свободной энтальпии диссоциации ΔG , которая является функцией ΔH и энтропии ΔS процесса. Последние две величины информативнее, чем ΔG : они обуславливают прочность связи между молекулами растворителя и растворенного вещества, структурные особенности растворителя, влияющие на

процесс сольватации ионов и молекул в системе и определяющие силу полиэлектролита. Обычно для расчета pK_a в гомогенных системах используют уравнение $pH = pK_0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK(\alpha)$ (1)

или $pK_a = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 + \Delta pK(\alpha)$, а для сшитых полиэлектролитов — $pH = pK_0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK(\alpha) + \lg \frac{a_{Na^+}}{a_{Na^+}} + \frac{\pi}{2,3RT} (\bar{v}_{H_3O^+} -$

$-\bar{v}_{Na^+})$ (2), где pK_0 — отрицательный логарифм константы диссоциации при данной ионной силе ионизируемой группы, изолированной от соседних групп, $\Delta pK(\alpha)$ — член, характеризующий электростатические и другие взаимодействия заряженных групп цепи. В уравнении (2) появляются еще два слагаемых, которые учитывают ионообменные процессы, приводящие к замене протона на противоион, а также изменение гидростатического давления, вызванного набуханием полимера. С ростом заряда макроиона может существенно возрасти $\Delta pK(\alpha)$, что связано с влиянием ранее рассмотренных эффектов, среди которых доминирующая роль в процессах диссоциации принадлежит электростатическому. Это приводит к зависимости pK_a от степени диссоциации, анализируя которую следует учитывать, что полное изменение ΔG_a реакции диссоциации полиэлектролитов может быть представлено суммой $\Delta G_a = \Delta G_0 + \Delta G_s + \Delta G_k + \Delta G_{пр}$, где ΔG_0 — изменение свободной энтальпии процесса собственно диссоциации, ΔG_s , ΔG_k , ΔG_c , $\Delta G_{пр}$ — изменение свободной энтальпии в связи с электростатическими взаимодействиями заряженных групп цепи, конформационными изменениями макромолекулы, сольватацией ионов, макромолекул, недиссоциированной части групп и прочие. Все перечисленные эффекты находят отражение в изменении $\Delta pK(\alpha)$, влияющем на pK_a .

Существуют различные группы теорий, объясняющие природу зависимости $pK_a = f(\alpha)$ [10, 11]. Часто $pK_a = f(\alpha)$ — линейна, тогда согласно [5] преобладающими будут электростатические эффекты [12—14], а $\Delta pK(\alpha) = 0,434/RT \frac{\partial G_{эл}}{\partial \alpha}$. Нарушение линейности,

наличие экстремальных точек на $pK_a = f(\alpha)$, S-образный ход ее свидетельствуют о сложных конформационных переходах в макромолекулах полиэлектролитов, являющихся следствием роста их зарядности и влияния сольватации [15]. Однако ни одна из существующих ныне полиэлектролитных теорий не позволяет разделить и количественно оценить эти влияния, а также предсказать поведение полиэлектролитов в растворе. Общепризнано лишь, что полиэлектролитный эффект является функцией плотности зарядов и расстояния между ними в цепи макромолекулы [5]. В связи с этим может оказаться плодотворным анализ полиэлектролитного эффекта с помощью термодинамических характеристик диссоциации [10]. Обнаружено, что с ростом $\alpha > 0,4$, резко (в 2—3 раза) уменьшается эндотермичность диссоциации. Вряд ли это можно объяснить лишь влиянием соседних заряженных групп «эффект соседа». При интерпретации зависимости $\Delta S = f(\alpha)$ также возникают трудности, мак-

симум ее определяется при $\alpha=0,5$. Следует иметь в виду, что в отличие от ΔH изменения ΔS более чувствительны к распределению заряда, изменению конформации полимера и сольватации, включающей эффекты противоионного связывания. Поскольку конформационные превращения не всегда вносят определяющий вклад в изменения ΔS [15], то с ростом α значения ΔS должны расти [10]. В действительности происходит резкое уменьшение и изменение знака ΔS в области $\alpha=0,5 \div 0,8$, а полиэлектролитный эффект достигает 5—10 ккал/моль. Авторы [10] объясняют наблюдаемые факты с позиций кооперативной сольватации. Имеется в виду перекрывание сольватных оболочек заряженных групп макромолекул по мере роста α , связанное с изменением структуры растворителя в области, примыкающей к макроиону. Проявляется это в снижении его диэлектрической проницаемости, приводящей к скручиванию макромолекул, сближению их зарядов, следствием чего могут явиться сильные противоионные связывания. Проявления полиэлектролитного эффекта обнаружены для целлюлозного комплексита в воде и метаноле при исследовании зависимости $pK_a=f(\alpha)$. Здесь с ростом α происходит усиление кислотных свойств полимера в метаноле и ослабление в воде с изменением pK_a на 1—1,5 порядка [12].

Существующие теории полиэлектролитов не учитывают изменения в структуре растворителя при диссоциации полимеров и индивидуальность противоионов, рассматривая их как точечные заряды. Это часто не позволяет объяснить эффекты, наблюдаемые при исследовании термодинамических свойств растворов полиэлектролитов.

Здесь необходимо иметь в виду разрушающее или упрочняющее влияние низкомолекулярных электролитов и полимера на структуру растворителя [16], в первую очередь при исследовании полиэлектролитов в смешанных растворителях. В них суммарное влияние рассмотренных выше факторов может привести к еще более сложной зависимости $pK_a=f(\alpha)$. Вклад $\Delta pK(\alpha)$ в pK_a диссоциации целлюлозного комплексита был проанализирован в зависимости от состава растворителя для смесей вода — метанол, вода — диметилсульфоксид [13]. Ход кривых $pK_a=f(\alpha)$ различается в указанных смесях, что обусловлено уменьшением диэлектрической проницаемости, вследствие изменения структуры растворителя, его сольватирующей способности, контролируемой определением набухаемости полимера.

Работ по изучению влияния природы и состава растворителя на pK_a полиэлектролитов чрезвычайно мало, поэтому выявить какие-либо закономерности трудно. Невозможно также однозначно ответить на вопрос, какой параметр растворителя преимущественно влияет на силу полиэлектролита, поскольку pK_a характеризует всю сумму процессов и эффектов, сопровождающих диссоциацию. В таких случаях для сравнения кислотно-основных свойств полимеров в различных растворителях используют значения pK_0 , которые по своему смыслу характеризуют изменение свободной энергии при отрыве протона от единичной изолированной группы полимера и могут быть сравнены с константами диссоциации аналогичных низко-

молекулярных соединений. Значения pK_0 можно рассматривать как величины, характеризующие кислотные свойства сольватированных функциональных группировок, поскольку при их определении были элиминированы сопутствующие диссоциации процессы, связанные с полимерной природой вещества [3]. Тогда согласно [17] изменение силы кислоты при переходе от одного растворителя к другому будет определяться разностью химических энергий сольватации ионов и молекул. Подтверждением этому являются обнаруженные в [13] отклонения от линейной зависимости $pK_0 = f(1/\epsilon)$ для целлюлозного комплексита в смесях вода — метанол, вода — диметилсульфоксид переменного состава. Наблюдаемые здесь изменения ΔH и ΔS от состава растворителя связаны со структурными изменениями его, а также с процессами пересольватации, влияющими на процесс диссоциации.

Все перечисленные эффекты и рассмотренные равновесия естественно влияют на процесс образования ВМКС. В результате исследуется многоступенчатая система сложного состава. Участники этой реакции — ионы металлов и макролиганды — находятся в сольватированном состоянии. Элементарный акт реакции заключается во взаимодействии какой-либо функциональной группы полимера с ионом металла, сопровождающийся диссоциацией или протонированием макролиганда и десольватацией сольватоконплекса металла. При использовании смесей растворителей система усложняется: необходимо, в особенности для шитых макролигандов, трудоемкие исследования, чтобы установить степень сольватации их, ионов металлов и образующихся макрокомплесков индивидуальными компонентами смеси. Имеющиеся данные в основном относятся к водно-органическим смесям, они немногочисленны и часто противоречивы даже для комплексов низкомолекулярного типа. Тем не менее показано, что с увеличением концентрации органического компонента в смесях растворителей устойчивость комплексов растет [7]. Обычно это связывают с уменьшением диэлектрической проницаемости среды, усиливающей ассоциацию заряженных частиц, что приводит к увеличению констант устойчивости комплексов. Однако интерпретация влияния растворителя на основании электростатических свойств не всегда является верной и часто не выполняется для низкомолекулярных комплексных соединений [7].

Для координационной химии важнейшую роль играет сольватирующая способность растворителей, определяемая их донорной силой, влияние которой иллюстрируется примерами о независимости констант устойчивости от диэлектрической проницаемости среды. Тогда следует учитывать константы равновесия, которые включают активности растворителей. Их определение представляет собой довольно трудную задачу.

В реальных растворах наряду с конкуренцией между растворителем и лигандом за ион металла при комплексообразовании определенную роль играет конкуренция между растворителем и ионом металла за лиганды. Исследованиям сольватации анионов уделялось мало внимания, между тем они очень важны: образование коорди-

национной связи ион металла — лиганд предполагает десольватацию обоих партнеров реакции и устойчивость комплексов зависит от устойчивости сольватов металла и аниона. Сольватация анионов может влиять на константы диссоциации и протонирования лигандов, которые, как отмечалось, существенно изменяют устойчивость комплексных соединений.

Определяя степень влияния растворителя на константы устойчивости комплексных соединений, следует учитывать характер связи между центральным атомом и лигандом. Влияние здесь непосредственное, так как в ряде случаев обнаруживается прямолинейная зависимость между тепловым эффектом реакции комплексообразования и температурной зависимостью константы устойчивости комплексного соединения. В общем случае изменение устойчивости комплексов со связью металл — кислород в зависимости от диэлектрической проницаемости более резкое, чем в комплексах со связью металл — азот. Это связывают с меньшей степенью ионности связи в комплексах металл — азот, а также с тем, что с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя усиливается ионное взаимодействие металла с донорными атомами лиганда, а ион-дипольное взаимодействие металла с растворителем несколько уменьшается [8].

Из сказанного следует, что в большинстве случаев довольно сложно найти простые закономерности для оценки устойчивости комплексов в зависимости от каких-либо физических и химических свойств смеси растворителей или ее отдельных компонентов.

Эта задача представляется важной для ВМКС, поскольку растворитель позволяет целенаправленно регулировать их физико-химические свойства, что существенно при поисках областей практического использования этих веществ. Выяснить влияние растворителя на образование ВМКС сложно, поскольку невозможно учесть состояния равновесия в растворах как на низкомолекулярном, так и на высокомолекулярном уровнях. Кроме того, еще не разработана единая теория комплексообразования ионов металлов с участием макролигандов, учитывающая все особенности формирования комплексов полимер — металл из-за кооперативного характера макромолекул, вступающих во взаимодействие как совокупность взаимосвязанных реакционных центров.

Исследования образования ВМКС в смешанных и неводных растворителях свидетельствуют о том, что закономерности влияния растворителя, проявляющиеся в комплексах низкомолекулярного типа, имеют место в полимерных системах.

Так, специфическая сольватация полярных групп сульфированного полистирола в среде тетрагидрофурана и диметилформамида методом ЭПР-спектроскопии обуславливает образование различных по структуре и устойчивости макрокомплексов с ионами марганца [18]. Аналогично этому [19] в зависимости от сольватации сополимеров винилпирролидона диметилсульфоксидом и диметилформамидом образующиеся макрокомплексы с цинком и кобальтом проявляют неодинаковую физиологическую активность. Влияние соль-

ватации обнаружено на примере комплексообразования полиуретансемикарбазида с ионами меди в тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде [1]. Найдена корреляция между константами ассоциации и донорным числом растворителя. Вместе с тем отсутствует зависимость констант от диэлектрических свойств растворителя. Константа меняется симбатно изменениям энтропии, что объясняется изменением сольватации взаимодействующих частиц. Калориметрические исследования комплексообразования солей кобальта с полиоксипропиленгликолями в воде и метаноле свидетельствуют об упрочнении макрокомплекса в метаноле и изменении координационного числа. Процесс сопровождается существенным понижением энтропии. Сольватация влияет на устойчивость комплексов, образующихся при взаимодействии щелочных и щелочно-земельных металлов с полиэтиленоксидами в метаноле. Величина сигнала в ^{23}Na ЯМР-спектрах дает информацию о взаимодействиях ион — ион, ион — диполь и ион — растворитель [20].

Степень сольватации играет существенную роль при комплексообразовании шитых макролигандов. Об этом свидетельствуют изучение координационных свойств анионитов в водно-органических системах и сопоставление этих свойств с константами устойчивости ионитных комплексов и степенью набухания полимеров [6]. Установление влияния сольватации, которая оказалась определяющей для таких систем, важно с точки зрения прогнозирования возможности использования комплексообразующих ионитов в органических и водноорганических системах.

Список литературы: 1. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата, 1982. 192 с. 2. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р. Э. Катионные полимеры. Алма-Ата, 1986. 160 с. 3. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 256 с. 4. Dolar D. Thermodynamic properties of polyelectrolyte solution // *Polyelectrolyte*. 1974. P. 115—133. 5. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965. 772 с. 6. Салдадзе К. М., Копылова -Валова В. Д. Комплексообразующие иониты комплекситы. М., 1980. 336 с. 7. Гутмач В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971. 165 с. 8. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М., 1984. 256 с. 9. Horta A., Prolongo M. J., Masegosa R. M. Solvation de polimeros en mezclas de liquidos // *Bol. Soc. quim. Peru*. 1984. 50, № 5. P. 215—226. 10. Lewis E. A., Barkley T. J., Reams R. R. Thermodynamic of proton ionization from poly (vinylammonium salts) // *Macromolecules*. 1984. 17, № 12. P. 2874—2881. 11. Manning G. S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solution. 8. Mixture of counterion species selectivity and valence selectivity // *J. Phys. Chem.* 1984. 88, № 26. P. 6654—6661. 12. Мирошник Л. В., Александров А. В., Толмачев В. Н. Исследование кислотных свойств комплексита ЦГ, содержащего амидоксимные и гидроксамовые группировки, в водно-метанольных средах // *Высокомолекуляр. соединения*. 1987. А 28. С. 107—111. 13. Мирошник Л. В., Александров А. В., Толмачев В. Н. Влияние температуры на процессы кислотной диссоциации волокнистого комплексита с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима в водноорганических смесях // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1987. 30, № 10. С. 81—84. 14. Мирошник Л. В., Александров А. В., Толмачев В. Н. Кислотные свойства целлюлозного комплексита с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима в смесях вода — диметилсульфоксид // *Укр.*

хим. журн. 1987. 53, № 11. С. 1148—1151. 15. *Chidambaram S., Gundiah S.* Conformational transition in poly (methacrylic acid) // *Makromol. Chem.* 1985. 186, № 1. P. 123—129. 16. *Vesnaver G., Skerjanc I.* Entropies of dilution of strong polyelectrolyte solution // *J. Phys. Chem.* 1986. 90, № 19. P. 4673—4676. 17. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. X., 1959. 958 с. 18. *Veiss R. A., Fitzgerald J. J., Frank H. A.* Electron spin resonance evidence for specific solvation effects in ionomer solutions // *Macromolecules.* 1986. 19, № 7. P. 2085—2087. 19. *Rashidova S. Sh., Urinov E. U., Khodjaev S. G.* Role of metal ions in development of specific properties of polymer metal complexes // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1986. 4, № 1. P. 233—244. 20. *Buschmann H. J.* Complexation of alkali and alkaline-earth cations by poly (oxyethylene) in methanol // *Makromol. Chem.* 1986. 187, № 2. P. 423—430.

Поступила в редколлегию 21.01.88

УДК 546.264+546.732

Н. Д. ГОРБАНЬ, канд. хим. наук, Л. А. ШИШОЛИК, Л. П. ВЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ

$\text{CoSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

В продолжение исследования влияния условий получения на состав и свойства карбонатных соединений кобальта [1, 2] в настоящей работе методом серии проб в сочетании с потенциометрическим и химическим методами анализа изучено взаимодействие в системах сульфат кобальта — карбонат натрия — вода, сульфат кобальта — бикарбонат натрия — вода и сульфат кобальта — карбонат аммония — вода при молярной доле осадителя от 5 до 95 % общего количества сульфата кобальта и осадителя в смеси. Пробы готовили по методике [1], приливая раствор осадителя к раствору сульфата кобальта. При этом в качестве рабочих растворов использовали 1,06 моль/л раствор сульфата кобальта, 0,98 моль/л раствор карбоната натрия, 0,95 моль/л раствор бикарбоната натрия и 1,10 моль/л раствор карбоната аммония, которые готовили из соответствующих солей марки х. ч., дополнительно очищенных двухкратной перекристаллизацией. Определение рН маточного раствора, а также химический анализ проводили непосредственно после смешения исходных растворов в заданном молярном отношении. Газовую фазу анализировали на содержание CO_2 , жидкую — на содержание сульфата кобальта и осадителя, а твердую — на содержание кобальта, CO_2 и воды. Осадок перед анализом тщательно отмывали дистиллированной водой комнатной температуры до полного удаления сульфат-иона и ионов натрия или аммония и высушивали на воздухе до постоянной массы. Кислотность раствора определяли рН-метром типа рН-673 с использованием пары стеклянный — хлорсеребряный электрод.

Результаты анализов приведены на рис. 1, 2 и 3, где кривая 1 соответствует изменению остаточной концентрации сульфата кобальта, кривая 2 — изменению остаточной концентрации осадителя,

кривая 3 — изменению рН маточного раствора, и кривая 4 — изменению молярного отношения $\text{Co} : \text{CO}_2$ в осадках. Остаточные концентрации сульфата кобальта и осадителя выражены в процентах от их содержания в исходных смесях.

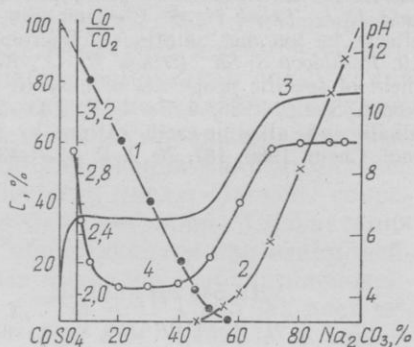
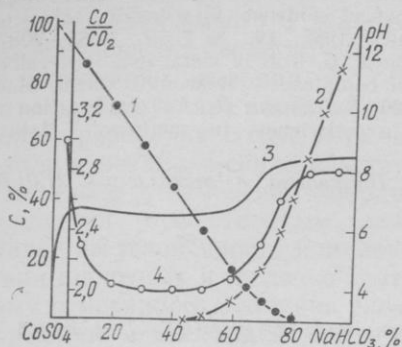


Рис. 1. Изменение остаточной концентрации сульфата кобальта (1), изменение остаточной концентрации карбоната натрия (2), изменение рН маточного раствора (3), изменение молярного отношения $\text{Co} : \text{CO}_2$ в осадках (4) в системе $\text{CoSO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Рис. 2. Изменение остаточной концентрации сульфата кобальта (1), изменение остаточной концентрации бикарбоната натрия (2), изменения рН маточного раствора (3), изменение молярного отношения $\text{Co} : \text{CO}_2$ в осадках (4) в системе $\text{CoSO}_4\text{—NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Совокупный анализ рисунков показывает, что независимо от природы осадителя и соотношения компонентов взаимодействие во

всех исследованных нами системах сопровождается образованием основных карбонатов кобальта и включает процессы нейтрализации кислого раствора сульфата кобальта осадителем с выделением CO_2 , осадкообразования, протекающего в буферной области с $\text{pH} = 6,4 \div 6,7$, и вторичного гидролиза первоначально образовавшихся осадков избытком осадителя. В то же время каждая система имеет свою специфику. Так, характерной особенностью системы $\text{CoSO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ является наличие концентрационной области с молярной долей карбоната натрия выше 55%, в которой наблюдается количественное осаждение кобальта.

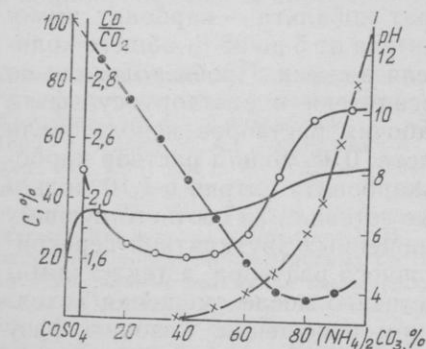


Рис. 3. Изменение остаточной концентрации сульфата кобальта (1), изменение остаточной концентрации карбоната аммония (2), изменение рН маточного раствора (3), изменение молярного отношения $\text{Co} : \text{CO}_2$ в осадках (4) в системе $\text{CoSO}_4\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$

В смесях с меньшим содержанием карбоната натрия количество осаждаемого кобальта зависит от состава смеси, причем вплоть до молярной доли 45% соды эта зависимость носит линейный характер, а выше 45% — параболический.

ский. В области концентрации компонентов, характеризующейся линейной зависимостью степени осаждения кобальта от содержания соды, последняя расходуется практически полностью, в то время как в области параболической зависимости в растворе одновременно присутствуют оба исходных компонента. Параллельно с накоплением соды в растворе возрастает и рН среды. Кривая рН в этой области смесей делает резкий подъем и проходит через точку перегиба при молярной доле 65 % Na_2CO_3 , после чего медленно приближается к значению рН исходного раствора соды. Неоднозначно влияет состав смеси и на основность карбонатов. Как видно из рис. 1 (кривая 4), в системе четко выделяется две концентрационные области образования осадков постоянной основности. Первая охватывает смеси с молярной долей карбоната натрия в интервале 15—45 % и соответствует образованию осадков со средним значением молярного отношения $\text{Co} : \text{CO}_2$, равным $2,3 \pm 0,1$. Вторая область охватывает смеси с молярной долей более 70 % карбоната натрия. Отношение $\text{Co} : \text{CO}_2$ для осадков этой концентрационной области составляет в среднем $3,0 \pm 0,1$. Поскольку эти осадки по условиям эксперимента образуются после количественного осаждения кобальта, то их следует рассматривать как наиболее вероятные и устойчивые продукты вторичного взаимодействия образующихся к концу осаждения основных карбонатов с маточным раствором, содержащим избыток карбоната натрия при рН среды в интервале 10—11.

Следует отметить, что, помимо основности, осадки, соответствующие различным концентрационным областям, существенно различаются также кристаллической и мезопористой структурой. Так, если осадки, выделенные из смесей с молярной долей карбоната натрия 15—45 %, характеризуются хорошо сформировавшейся кристаллической структурой и сравнительно небольшой удельной поверхностью ($40\text{—}50 \text{ м}^2/\text{г}$), то осадки, образовавшиеся в области смесей с молярной долей карбоната натрия выше 70 %, рентгеноаморфны и имеют более развитую поверхность БЭТ ($150\text{—}160 \text{ м}^2/\text{г}$). Осадки, соответствующие молярным долям карбоната натрия в интервале 45—70 %, имеют переменную основность и характеризуются плавным переходом кристаллического состояния в аморфное с увеличением удельной поверхности по мере повышения концентрации осадителя в смеси, что обусловлено наложением процессов осаждения и вторичного взаимодействия осадков с маточным раствором. В области смесей с молярной долей карбоната натрия ниже 15 % также выпадают осадки с переменным значением отношений $\text{Co} : \text{CO}_2$. Однако изменение основности осадков этой области обусловлено обогащением твердой фазы гидроксидом кобальта в начальный момент осаждения, когда осадкообразование протекает в условиях практически полного расхода карбоната натрия на нейтрализацию кислого раствора сульфата кобальта. Самостоятельная фаза гидроксида кобальта в этих осадках проявляется дополнительными линиями на дебаеграмме, а при температурах $230\text{—}250^\circ\text{C}$ — эндоэффектом на термограмме, не свойственным осадкам соответствующих смесей с молярной долей карбоната натрия

выше 15 %. Аналогичный характер изменения дисперсности, удельной поверхности и основности осадков наблюдается и в системах сульфат кобальта — бикарбонат натрия — вода и сульфат кобальта — карбонат аммония — вода с той лишь разницей, что эти параметры, а также концентрационные области образования осадков с определенными значениями отношений $Co : CO_2$ лимитируются природой осадителя. Так, в системе $CoSO_4 - NaHCO_3 - H_2O$ количественное осаждение кобальта достигается только в смесях с молярной долей бикарбоната натрия выше 80 %. Вследствие этого в данной системе, по сравнению с предыдущей, первая концентрационная область образования осадков постоянной основности более широкая и охватывает смеси с молярной долей бикарбоната натрия в интервале 20—60 %, а вторая более узкая — для смесей с молярной долей карбоната натрия более 80 %. Кроме того, замена карбоната натрия на бикарбонат приводит к понижению соотношения $Co : CO_2$ и удельной поверхности осадков второй области, которые равны $2,8 \pm 0,1$ и $110 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. В случае же системы сульфат кобальта — карбонат аммония — вода понижение основности и удельной поверхности наблюдается уже в интервале всех концентраций. При этом осадки постоянной основности, соответствующие смесям с молярной долей карбоната аммония 20—60 %, характеризуются средним значением отношения $Co : CO_2$, равным $1,6 \pm 0,1$, и удельной поверхностью, равной $30 \text{ м}^2/\text{г}$, а осадки, соответствующие смесям с молярной долей карбоната аммония выше 80 %, — средним отношением $Co : CO_2$, равным $2,6 \pm 0,1$, и удельной поверхностью $80 \text{ м}^2/\text{г}$. Второй особенностью взаимодействия в этой системе, которая, по-видимому, понижает основность осадков, является образование устойчивых комплексов кобальта в растворе. В связи с этим в системе отсутствуют концентрационные области количественного осаждения кобальта: максимальная степень осаждения кобальта приходится на конец осаждения (молярные доли 75—80 % $(NH_4)_2CO_3$) и составляет всего лишь 93,8 % (рис. 3).

Таким образом, природа карбонатного осадителя не оказывает существенного влияния на механизм формирования осадка, но влияет на его основность и свойства.

Список литературы: 1. Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. О взаимодействии хлорида кобальта с карбонатом натрия в водных растворах // Вестн. Харьк. ун-та. 1980. № 202. Вopr. физ. химии. Вып. 11. С. 9—13. 2. Горбань Н. Д., Файнберова Л. А. Исследование взаимодействия в системах $CoCl_2 - NaHCO_3 - H_2O$ и $CoCl_2 - (NH_4)_2CO_3 - H_2O$ // Вестн. Харьк. ун-та. 1981. № 215. Теория растворов и ее применение в народ. хозяйстве. Вып. 12. С. 57—60.

Поступила в редколлегию 10.12.87

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСАЛАТОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Обзор работ по термическому разложению оксалатов приведен в [1, 2]. При нагревании разложение оксалатов кальция, стронция и бария после дегидратации идет в две стадии [1]: превращение оксалата в карбонат и затем карбоната в оксид. Первое превращение записывают в виде $MC_2O_4 \rightleftharpoons MCO_3 + CO$. Из побочных процессов отметим диспропорционирование оксида углерода (II) [4] $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$, реакцию между CO и парами воды. При термоллизе на воздухе возможно взаимодействие CO с кислородом, поэтому разложение в атмосфере продуктов термоллиза и на воздухе может отличаться.

Ниже изложены результаты термографирования оксалатов кальция, стронция, бария в пирометре Курнакова в атмосфере газообразных продуктов разложения и на воздухе в интервале 300—950 К, при скорости нагрева 300 К/ч. В исследуемом интервале температур оксалаты разлагаются только до карбонатов. Данные о скорости разложения получены по методике, описанной в [3], в изотермических условиях в интервале 725—785 К.

Оксалаты получены по методикам, обеспечивающим кристаллизацию моногидратов. Состав оксалатов контролировали анализами: содержание оксалат-иона устанавливали перманганометрически; стронций, барий оп-

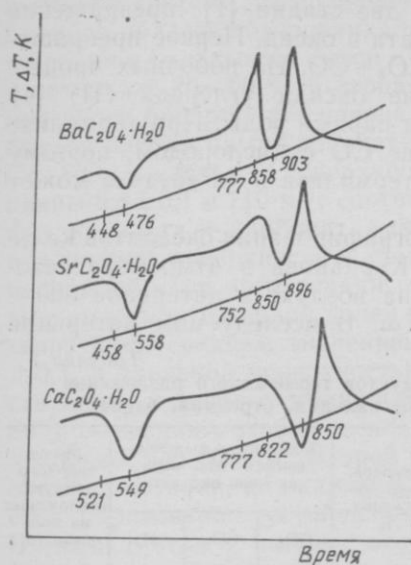
ределяли гравиметрически в форме сульфатов; содержание воды — высушиванием препаратов при 473—573 К до постоянной массы.

Состав продуктов разложения и химизм термоллиза. Анализ газообразных продуктов разложения оксалатов до карбонатов и массы твердого продукта разложения (табл. 1) показал, что газообразная фаза состоит из смеси оксида углерода (IV) и небольших количеств водорода. Для каждого оксалата содержание оксида углерода (IV) увеличивается с понижением температуры разложения и возрастает при переходе от кальция к барию. Твердый продукт разложения

Таблица 1
Состав продуктов термического разложения оксалатов кальция, стронция, бария

Вещество	Температура разложения, К	Количество выделившегося газа, моль на моль оксалата			Масса твердого продукта разложения на моль оксалата, г
		CO ₂	CO	H ₂	
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	753	0,12	0,83	—	0,1021
	748	0,14	0,83	0,01	0,1023
	738	0,18	0,75	0,02	0,1033
	728	0,26	0,67	0,02	0,1026
SrC ₂ O ₄ · H ₂ O	773	0,26	0,69	—	0,1507
	763	0,36	0,60	—	0,1511
	753	0,36	0,57	0,04	0,1498
BaC ₂ O ₄ · H ₂ O	783	0,33	0,64	—	0,2004
	773	0,39	0,59	—	0,1971
	763	0,41	0,55	0,02	0,2032
	753	0,38	0,59	—	0,1990

имел темную окраску, интенсивность которой возрастала от карбоната кальция к карбонату бария. Эта окраска обусловлена присутствием свободного углерода, содержание которого установлено анализом и составляет при разложении моля оксалата кальция 0,9 г, оксалата стронция — 2,4 г, оксалата бария — 2,7 г. Если считать, что образование углерода является результатом реакции диспропорционирования $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$, то закономерное увеличение массы углерода от оксалата кальция к оксалату бария находится



Термограммы оксалатов кальция, стронция и бария, полученные при разложении на воздухе

в соответствии с увеличением содержания оксида углерода (IV) в продуктах разложения. Небольшие количества водорода среди продуктов термоллиза указывают, по-видимому, на взаимодействие $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [4]. При разложении оксалатов в открытых для доступа воздуха ампулах углерода в твердом остатке не обнаружено.

Термография оксалатов. При термографии на воздухе (рисунок на всех термограммах имеются два эндотермических эффекта температурные интервалы которых представлены в табл. 2. Температура начала дегидратации коррелирует с поляризующим действием катиона, характеризуемым в табл. 2 суммой первых двух потенциалов ионизации I_{1+2} . В такой же зависимости находится прочность связи кристаллизационной воды от

энтальпии образования катиона ΔH .

Второй эндотермический эффект, заключенный между двумя экзотермическими пиками, соответствует разложению безводной соли до карбоната. Температура начала разложения, связанная с разрушением оксалат-иона, находится в обратной зависимости от значения I_{1+2} и ΔH . Ход дифференциальной кривой в области второго эндотермического эффекта можно объяснить одновременным

Таблица 2

Температурные интервалы тепловых эффектов, сумма потенциалов ионизации J_{1+2} и энтальпия образования ΔH катионов

Вещество	Эндоэффект 1, К		Эндоэффект 2, К		J_{1+2} , кДж/моль	$\Delta H_{\text{энт}}$, кДж/моль
	начало	конец	начало	конец		
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	521	549	822	850	1733,0	1909,0
$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	458	553	850	896	1611,8	1787,8
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	448	476	858	903	1524,0	1698,3

протеканием двух процессов: эндотермическое превращение оксалата в карбонат проходит на фоне экзотермического окисления CO в CO_2 . Подтверждением служит отсутствие экзотермических пиков при разложении оксалатов в атмосфере продуктов термоллиза в отсутствие кислорода воздуха.

Кинетика термоллиза оксалатов. Зависимость доли разложившегося вещества от времени разложения при всех температурах опыта для всех оксалатов подобна. Результаты исследования кинетики термоллиза в области второго эндоэффекта, в частности кинетические данные, обработанные по уравнению Ерофеева в логарифмической форме $\lg[-\lg(1-a)] = n \lg t + \lg K$, значения n и K представлены в табл. 3. Из линейной зависимости логарифма среднего времени разложения от обратной температуры вычислена энергия активации разложения, равная для CaC_2O_4 —148, для SrC_2O_4 —208, для BaC_2O_4 —177 кДж/моль. Анализ температур равного времени разложения так же, как и температур начала разложения, показывает, что термическая стойкость оксалатов кальция, стронция, бария находится в обратной зависимости от энтальпии образования катионов.

Таблица 3
Данные о кинетике разложения солей

Вещество	Температура разложения, К	Среднее время разложения, мин	Средние значения	
			n	$\lg K$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	753	34	0,57	-1,0
	748	40	0,76	-1,15
	738	51	0,57	-1,19
	728	76	0,51	-1,13
$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	773	47	0,67	-1,11
	763	64	0,77	-1,30
	753	84	0,65	-1,26
	748	138	0,63	-2,21
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	783	34	0,83	-1,22
	773	52	0,60	-0,97
	763	74	0,86	-1,35
	753	98	0,57	-1,14

Список литературы: 1. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., 1983. 360 с. 2. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М., 1969. 263 с. 3. Корчиенко В. П. О влиянии природы катиона на термическое разложение оксалатов // Укр. хим. журн. 1957. 23, № 2. С. 159. 4. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М., 1963. 485 с.

Поступила в редколлегию 10.12.87

УДК 621.357.53:546.815

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук, Н. С. ОПАЛЕВА,
Л. Ю. ВОРОНКО

**ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ СУЛЬФИД СВИНЦА /
РАСТВОРЫ ЩЕЛОЧИ И ЭФФЕКТЫ УВЕЛИЧЕНИЯ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ PbS-СЛОЕВ**

Изучение возможности химического восстановления PbS-слоев в щелочных растворах восстановителей помимо самостоятельного научного интереса (исследование физико-химических закономерно-

стей процессов на границе раздела полупроводник/раствор), имеет важное прикладное значение (модифицирование полупроводников с целью уменьшения электросопротивления, снижения степени неэквивалентности тонкослойных электродов, сформированных непосредственно на диэлектрике, и т. д.).

В исследованиях использовали широко применяемые в практике химического восстановления металлов соединения CH_2O , NaH_2PO_2 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ [1], которые проявляют восстановительные свойства в щелочной среде. Слои сульфида свинца на стекло наносили методом многократного химического осаждения из новых порций раствора согласно рекомендациям [2]. Степень восстановления фазы PbS оценивали по данным измерения на постоянном токе электрического сопротивления (R) слоев до и после опыта при комнатной температуре. В методическом отношении важно было исключить возможность снижения R за счет заполнения пор PbS -слоя при обработке щелочным раствором. Отсутствие этого эффекта проверено по результатам измерения R слоев, обработанных в щелочных растворах, через 2; 48; 336 ч (выдержка образцов в эксикаторе). Измерения показали, что R слоев фактически оставалось во времени постоянным. Возможность некоторого снижения R слоев в результате электролитического восстановления PbS в твердой фазе при измерениях на постоянном токе исключена на основе анализа зависимостей $R-\tau$, $R-T$ слоев, построенных по данным, полученным на переменном токе с помощью моста P-5010. Установлено, что характер зависимостей не изменяется, хотя и имеет место некоторое количественное расхождение результатов, связанное, по-видимому, с методическими особенностями измерений на постоянном и переменном токах. Прямым подтверждением отсутствия восстановительного процесса в твердой фазе при измерениях R на постоянном токе оказались результаты поиска омичности контакта Cu/PbS , который создавали индием. Установлено при этом, что вольтамперные характеристики ($I-U$) нескольких циклов снятия (прямой и обратный ход) полностью совпадают между собой. В случае электролитического восстановления PbS ($I-U$) — характеристики имели бы веероподобный вид с положительным $\Delta I/\Delta U$. Температуру растворов поддерживали с помощью термостата УТ-15.

Исследования зависимости R слоев от концентрации восстановителей (CH_2O , NaH_2PO_2 и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$) в растворах показало, что в изученном диапазоне концентраций R слоев составляет (10—18) $\cdot 10^2$ кОм/м и мало отличается R образцов, не подвергнутых обработке. Из этого можно сделать вывод, что в присутствии этих соединений процесс химического восстановления PbS -слоев не происходит.

Зависимость R PbS -слоев от концентрации $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ представляет собой кривую с минимумом при $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4] = 100$ кг/м³ (R слоя в точке минимума уменьшается вдвое). Для выяснения особенностей химического восстановления сульфида свинца в случае $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ изучены зависимости R слоев от концентрации щелочи, времени опыта и температуры раствора.

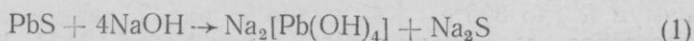
Установлено, что концентрация $[\text{NaOH}]$, при которой достигается максимальное снижение R , составляет $100\text{--}110 \text{ кг/м}^3$. В интервале концентраций щелочи $0 \div 100 \text{ кг/м}^3$ R слоя снижается с $55 \cdot 10^2$ до $20 \cdot 10^2 \text{ кОм/м}$, при $[\text{NaOH}] > 100 \text{ кг/м}^3$ электросопротивление слоя практически не изменяется. Поэтому все дальнейшие исследования выполнены при концентрации щелочи 100 кг/м^3 . По-видимому, эта концентрация достаточна для создания необходимой щелочной среды, при которой возможно протекание восстановительного процесса. Анализ зависимости R слоев PbS от времени обработки (τ) в растворе ($\text{NaOH} - 100 \text{ кг/м}^3$; $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 - 100 \text{ кг/м}^3$) показал, что в интервале $\tau = 0 \div 720$ с имеет место минимум (рис. 1, кривая 2). Электросопротивление уменьшается в точке минимума почти что вдвое (с $20 \cdot 10^2$ до $10,5 \cdot 10^2 \text{ кОм/м}$), затем вновь скачкообразно возрастает до $19 \cdot 10^2 \text{ кОм/м}$, в дальнейшем (при $\tau = 720$ с) плавно снижается до $16 \cdot 10^2 \text{ кОм/м}$ и при $\tau > 3000$ с практически не изменяется.

Полученный экспериментальный результат позволяет высказать предположение о возможности химического восстановления слоев PbS до металлического свинца в щелочных растворах с гидразином при малых τ (~ 400 с). При $\tau > 400$ с скорость этого процесса резко снижается во времени в связи с образованием на границе раздела свинец / раствор компактного слоя PbSO_4 , экранирующего слой PbS от раствора. В дальнейшем процесс восстановления PbS и PbSO_4 протекает с незначительной скоростью, поэтому R сначала монотонно снижается, а затем не меняется.

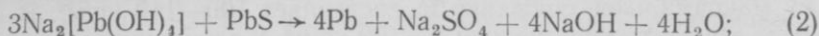
С целью выявить роль гидразина как восстановителя проведены опыты по выяснению возможных физико-химических взаимодействий, происходящих в слое PbS при обработке его в растворе NaOH при различных τ . Как видно из рис. 1 (кривая 1), зависимость $R - \tau$ слоев PbS , обработанных в растворе щелочи, по характеру практически подобна зависимости $R - \tau$ в случае обработки PbS в щелочном растворе гидразина в интервале $\tau = 0 \div 800$ с, но в интервале $\tau = 1200 \div 6000$ с наблюдается более крутое снижение R до $(6\text{--}7) \cdot 10^2 \text{ кОм/м}$.

Наличие на зависимости $R - \tau$ (рис. 1, кривая 1) более глубокого минимума, подобно случаю гидразинсодержащего раствора, однозначно свидетельствует о том, что увеличение проводимости PbS -слоев после обработки их в растворах с гидразином нельзя связывать с процессом восстановления при участии N_2H_4 . По-видимому, увеличение количества проводящей фазы в PbS -слое связано с протеканием независимого (от присутствия восстановителя в растворе щелочи) процесса.

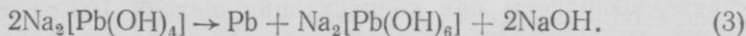
Анализ этих экспериментальных данных позволяет предположить, что снижение R PbS -слоев в щелочном растворе связано с протеканием физико-химического взаимодействия в поверхностном слое с образованием тетрагидроксоплюмбитных комплексов по уравнению:



и последующими: а) окислительно-восстановительным процессом:



б) окислительно-восстановительным процессом по типу диспропорционирования согласно [3]:



Однако однозначно оценить вклады процессов (2) и (3) не представляется возможным. Можно только утверждать, что в пользу

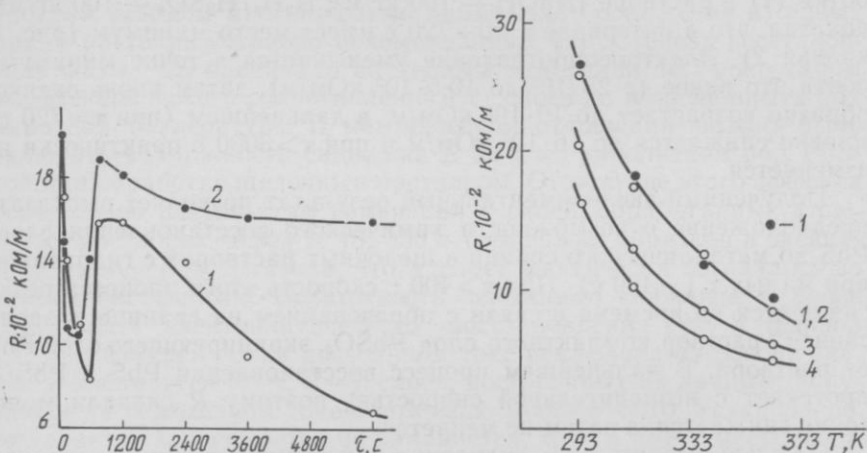


Рис. 1. Влияние продолжительности (τ) обработки пленок PbS на их электрическое сопротивление (R). Состав раствора, кг/м³:

1 — NaOH — 100; 2 — NaOH — 100 + N₂H₄H₂SO₄ — 100. $T = 338 \pm 2 \text{ K}$, $h_{\text{PbS}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. $R_{\text{PbS}}^{\text{нач}} = 20 \cdot 10^2 \text{ кОм/м}^2$

Рис. 2. Влияние температуры раствора (T) и времени опыта (τ) на величину электрического сопротивления (R) слоев сульфида свинца. Состав растворов, кг/м³

1 — NaOH — 100 + N₂H₄ · H₂SO₄ — 100; 2, 3, 4, — NaOH — 100. τ, c : 1, 2 — 1200; 3 — 3600; 4 — 6000. $h_{\text{PbS}} = (2,8 \div 3,4) \cdot 10^{-6} \text{ м}$. $R_{\text{PbS}}^{\text{нач}} = (17 \div 19) \cdot 10^2 \text{ кОм/м}$

реакций (1) и (2) свидетельствует тот факт, что обнаружить S²⁻-ионы не удастся, поскольку он, по-видимому, сразу же в щелочной среде окисляется до сульфат-аниона.

Появление несплошного каркаса из атомов металлического свинца в поверхностном слое PbS должно приводить к увеличению общей электрической проводимости, что и наблюдается в эксперименте. Скорость образования проводящей фазы в слое PbS может быть увеличена путем повышения температуры раствора и продолжительности обработки. Измерения R после обработки PbS-слоев в растворах щелочи, щелочном растворе гидразина в интервале температур 293—363 К и при различных τ показали, что значения τ значительно превышают значения, при которых наблюдается минимум R (до 800 с). Как видно из рис. 2, зависимости $R - T$ для растворов, содержащих NaOH или NaOH + N₂H₄ · H₂SO₄ (при $\tau =$

$\text{const} = 1200 \text{ с}$), также практически совпадают, имеют характер ниспадающих зависимостей (с ($25-26$) $\cdot 10^2$ (при 293 К) до $(8-9) \times 10^2 \text{ кОм/м}$ (при 363 К)). С увеличением τ зависимости $R - T$ смещаются параллельно в область более низких значений R .

Ограничения по снижению R с ростом τ ($5,0 \cdot 10^2$ и $8,5 \cdot 10^2 \text{ кОм/м}$ для $\tau = 6000$ и 1200 с соответственно при $T = 363 \text{ К}$), по-видимому, связаны с формированием на поверхности PbS металлических слоев (Pb) максимально возможной толщины, при достижении которых устанавливается равновесие между образованием металлической фазы и ее растворением (окислением).

Анализ результатов измерения R PbS -слоев, обработанных предварительно в растворе щелочи или в щелочных растворах, содержащих различные восстановители, установил, что процесс химического восстановления в твердой фазе с участием восстановителя не реализуется. В щелочном растворе (в отсутствие восстановителя) на границе $\text{PbS} / \text{раствор}$ реализуются, по-видимому, $\text{Ox} - \text{Red}$ -процессы восстановления комплекса $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ с участием молекул PbS -фазы в поверхностном слое или диспропорционирования $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ — частиц до Pb и $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$. Вторичные взаимодействия с образованием сульфата свинца являются контролирующим фактором процессов формирования в PbS -слое более электропроводящей фазы. Отметим, что эффекты увеличения проводимости PbS -слоев незначительны и для практических целей, например, в случае использования их в качестве токопроводящих слоев при электролитической металлизации диэлектриков, представляют ограниченный интерес. Использование PbS -слоев с частично увеличенной электропроводностью может представлять интерес при формировании структур со специальными свойствами, эксплуатируемых при сверхнизких температурах.

Список литературы: 1. Шалкаускас М. И., Вайкялис П. А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1977. 168 с. 2. Китцев Г. А., Фофанов Г. М., Лундич А. Б. Условия химического осаждения зеркальных пленок сульфида свинца // Неорган. материалы. 1967. 3, № 3. С. 473—478. 3. Павлов Н. П. Теоретические основы общей химии М., 1978. С. 263—264.

Поступила в редколлегию 15.12.87

УДК 541.13

В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук, С. В. ПОЛИВАНЦЕВ

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Явление отклонения температуры в зоне электродной реакции от температуры в объеме раствора, получившее название температурных эффектов, впервые было обнаружено Милсом [1]. До настоящего времени нет удовлетворительного объяснения его природы, нет теории, позволяющей предсказать не только величину теплового

эффекта электродной реакции, но даже знак температурного эффекта для конкретной системы и условий электролиза.

О природе этого явления был высказан ряд гипотез и объяснений. Одним из наиболее важных было объяснение Бути [2]. Локальные изменения температуры трактовались как проявление эффекта Пельтье. Ян [3] указывал, что в данном явлении также необходимо учитывать теплоту Джоуля — Ленца.

Эти объяснения являются результатом физического подхода к изучению природы явления и не учитывают химическую природу процессов, происходящих при электролизе.

Анализ литературы [4—6] показывает, что в дальнейшем попытке дать более приемлемое объяснение или получить количественные зависимости, описывающие этот эффект, сводятся к интерпретации коэффициента Пельтье с привлечением термодинамических функций и электрохимических параметров, т. е. сам подход к изучению природы явления в сущности остался прежним.

На наш взгляд, физический подход не может служить основой для объяснения природы температурных эффектов при электролизе. Так, природа эффекта Пельтье объясняется тем, что энергия электронов проводимости, характеризующаяся уровнями Ферми, в разных металлах различна. При переходе из одного металла в другой электроны либо передают избыточную энергию ионам кристаллической решетки, и в этом случае наблюдается нагревание в месте контакта, либо пополняют недостаток энергии за счет ионов решетки, и тогда наблюдается охлаждение. Очевидно, в общем случае природа этого явления не может быть распространена на растворы электролитов и не может описывать физикохимию электродных процессов.

Таким образом, предлагается подходить к изучению температурных эффектов, рассматривая электродный процесс по составляющим его стадиям, выделять те стадии, которые сопровождаются тепловыми эффектами; сумма этих эффектов и будет определять измеряемый температурный эффект.

Для иллюстрации этого подхода рассмотрим катодное восстановление металлов. Среди стадий, сопровождающихся тепловыми эффектами, необходимо выделить следующие: 1) адсорбция, десорбция; 2) разрушение сольвокомплексов металла; 3) собственно электрохимические реакции или элементарный акт; 4) образование новой фазы или кристаллизационная стадия. Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих стадий, мерой которых является изменение энтальпии (ΔH), будет определять тепловой эффект электродного процесса, который и является главной причиной наблюдаемого температурного эффекта. Очевидно, что ΔH отдельных стадий различны в ряде случаев на несколько порядков. Поэтому следует выделить наиболее энергоемкие стадии, которые будут определять ход температурной кривой.

Рассмотрим адсорбционную стадию. Для ясности следует выделить адсорбцию компонентов раствора (в том числе и ПАВ) от адсорбции ионов деполяризатора. Теплота, выделяемая при адсорб-

ции компонентов раствора, во-первых, зависит от площади поверхности электрода и степени заполнения этой поверхности, и в процессе электролиза изменяется слабо; во-вторых, теплота адсорбции компенсируется теплотой десорбции; в-третьих, эта теплота, как правило, на порядок меньше теплот некоторых последующих стадий: теплового эффекта разрушения комплексов металла и теплового эффекта при образовании новой фазы. Поэтому эта величина не может быть определяющей в суммарном эффекте.

Рассматривая присоединение ионов деполаризатора к поверхности электрода как адсорбцию, видим, что это хемосорбция, проходящая с образованием металлической фазы, т. е. новой фазы, включает стадию присоединения иона деполаризатора к поверхности электрода.

Анализ стадии образования новой фазы следует начать с работ [5—7], связывающих температурные эффекты с качеством осаждаемого металла, т. е. с его структурой. С целью выяснить, какие структурные характеристики металлической фазы могут влиять на теплоту фазообразования, из множества характеристик, относящихся к внешней форме, к внутреннему строению или к кристаллографической ориентации, выберем наиболее энергоемкие, определяющие энергетику кристаллизации.

Суммарная энергия образующейся фазы будет складываться из поверхностной (E^s) и объемной (U) энергии. В случае электрокристаллизации металла основной вклад в объемную энергию вносит энергия решетки. Незначительные отклонения объемной энергии от энергии решетки могут быть вызваны типом и концентрацией дефектов в решетке, концентрацией и природой примесей и другими причинами.

Поверхностная энергия будет определяться размером кристаллов в образующейся осадке. Незначительные отклонения также могут быть вызваны типом и концентрацией дефектов, природой и концентрацией примесей на поверхности кристаллов, а также другими причинами, существенно не изменяющими поверхностную энергию.

Образование металлической решетки будет сопровождаться выделением тепловой энергии, а на создание новой поверхности энергии будет затрачиваться. Поэтому необходимо знать соотношение этих энергий для образующихся гальванических осадков. Оценим поверхностную энергию образующейся поликристаллической фазы:

Поверхностная энергия каждой частицы описывается уравнением $E^s = S_i \sigma_i$, где S_i — площадь поверхности i -й частицы; σ_i — поверхностное натяжение i -й частицы.

Для N частиц

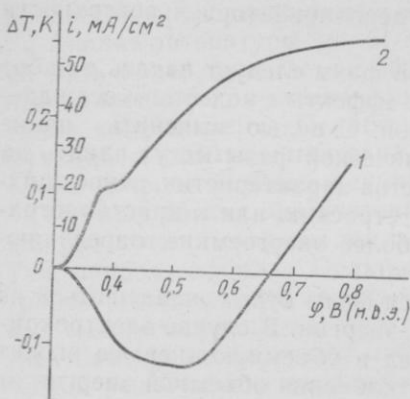
$$E^s = \sum_{i=1}^N E_i^s = \sum_{i=1}^N S_i \sigma_i.$$

Для упрощения введем следующие условия: пусть все частицы имеют один размер, сферическую форму (так как сфера имеет минимальную площадь поверхности) и в процессе кристаллизации

участвует 1 моль вещества. Тогда поверхностная энергия запишется в виде $E = NS\sigma$ (1). Суммарный объем кристаллизующегося металла (V) представим в виде $v_i N = V = M_{\text{ме}}/\rho_{\text{ме}}$, (2), где v_i — объем частицы = $= 4/3\pi r^3$; $M_{\text{ме}}$ и $\rho_{\text{ме}}$ — молярная масса и плотность кристаллизующегося металла. Подставляя уравнение (2) в (1), получим

$$E^s = NS\sigma = \frac{3M_{\text{ме}}\sigma_{\text{ме}}}{\rho_{\text{ме}}} \frac{1}{r}. \quad (3)$$

Решая это уравнение, например, для поликристаллических осадков меди с размером частиц в 1 мкм, получим $E^s \approx 21$ Дж/моль. Со-
поставляя это значение с $\Delta H_{\text{реш}} = -342$ кДж/моль, видим, что в дан-
ном случае E^s составляет $\sim 0,006\%$ от $\Delta H_{\text{реш}}$. Таким образом, вклад
фазообразования в суммарный теп-
ловой эффект определяется вели-
чиной $\Delta H_{\text{реш}}$ осаждающегося ме-
талла, а структурные изменения
составляют пренебрежимо малый
вклад.



Зависимость ΔT (1) и i — φ -кри-
вая (2), полученные в растворе 0,5
мол/л CuSO_4 , 0,5 моль/л H_2SO_4 , в
потенциодинамическом режиме $\frac{d\varphi}{dt} =$
 $= 10 \frac{\text{мВ}}{\text{с}}$

Из выделенных нами стадий оста-
ются разрушение сольвокомплек-
сов металла и элементарный акт.
Что касается последнего, то в на-
стоящий момент затруднительно
оценить величину теплового эф-
фекта этого процесса. Разрушение
сольвокомплексов сопровождается
эффектом $\Delta H \approx 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ того же по-
рядка, что и ΔH фазообразования.

Поэтому из совокупности теплот, составляющих измеряемый эф-
фект, выделяются две: теплота фазообразования и теплота разруше-
ния комплексов, первая из которых положительна и практически
постоянна, вторая — отрицательна и может изменяться в зависимости
от ряда факторов (состава раствора, условий электролиза и др.)
и в связи с этим изменять величину и знак измеряемого темпера-
турного эффекта.

Этим, видимо, можно объяснить характер температурной кривой
при электроосаждении металлов в зависимости от условий электро-
лиза (рисунок), причем процесс электроосаждения может сопро-
воджаться как охлаждением в зоне реакции, так и нагреванием.
Наблюдаемая картина даже феноменологически не может быть опи-
сана с позиций эффекта Пельтье.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет понять причины
возникновения наблюдаемого температурного эффекта и выделить
из них главные, определяющие его величину и знак. Дальнейшее
детальное рассмотрение процессов, выделенных в качестве опреде-
ляющих, и исследование корреляции их энергетики с температур-

ными эффектами позволят прогнозировать величину и знак температурных изменений в зоне электродной реакции.

Эффект Пельтье, эффект Джоуля — Ленца и другие тепловые эффекты нехимической природы также вносят свой вклад в суммарный эффект, сопровождающий электродный процесс, однако эти эффекты носят частный характер и в большинстве случаев либо отсутствуют, либо малы.

Список литературы: 1. *Mills E. J.* On Elektrostriction // Proc. Roy. soc, 1877. 26. P. 504—512. 2. *Bouty M. E.* Sur un phenomene analogue au phenomene Peltier // С. г. Acad. Sci. 1879. 88. P. 146—148. 3. *Jahn H.* Ueber die von der Batterie wahrend der Zersetzung deloester Elektrolyte zu leisten de Arbeit, sowie über die an der Elektroden — polarizierter Zersetzungzelle lokalisierten Wärmetönnungen // Z. phys. Chem. 1895. 18. S. 399—425. 4. *Тарасов Г. Я.* Исследование температурных явлений на электродах при электролизе в системе $\text{Cu} | \text{CuSO}_{4aq} | \text{Cu}$ // Журн. орган. химии. 16, № 11. С. 1753—1766. 5. *Грицан Д. Н., Вайль Е. И., Куделя В. Е.* Температурный эффект на катоде при электроосаждении дисперсных осадков меди // Тр. НИИ химии и хим. факультета ХГУ им. Горького. 1954. 11. С. 39—46. 6. *Грицан Д. Н., Лариц В. И., Пенцова Г. В., Шатровский Г. Я.* Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий. X., 1974. С. 73—135. 7. *Иванцова Н. Д., Псарева Т. С., Ходарковский В. И.* Эффект Пельтье при электрокристаллизации цинка // Электрохимия. 1986. 22, вып. 9. С. 1231—1234.

Поступила в редколлегию 12.05.87

УДК 546.56:621.794.42

В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук, *С. Д. ГОРОБЕЦ*,
Э. Б. ХОБОТОВА, канд. хим. наук, *Н. И. ЕГОРКИН*

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-ИОНА НА РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ

В производстве печатных плат широко используются растворы хлоридов меди (II) и железа (III). Для улучшения их травильных характеристик в последнее время применяют добавки хлоридов щелочных металлов или аммония. Неоднократно делались попытки объяснить причину увеличения скорости ионизации меди в растворах с присадками. Так, авторы работы [1] считают, что главным фактором является снятие поверхностной пленки CuCl за счет образования растворимых хлоридных комплексов одновалентной меди. Несомненно, что подобное явление имеет место при невысоких концентрациях Cl^- -иона, однако, согласиться с ним уже при содержании хлорид-иона 3,0 моль/л нельзя, так как по данным ф, τ -измерений [2] пассивирующий слой в данном случае отсутствует.

Неправомерно и другое объяснение тех же авторов [1], что интенсификация процесса растворения меди в смеси FeCl_3 и NaCl связана с повышением окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в присутствии хлорид-ионов. Так, данные работы [3] показали, что значение редокс-потенциала не имеет доминирующего значения в силу каталитического характера ионизации

меди; катализатором являются двухлигандные незаряженные комплексы меди (II) — CuCl_2 .

Растворение меди изучали гравиметрическим методом при помощи вращающегося дискового электрода, изготовленного из меди марки М-99. Число оборотов дискового электрода (ω) контролировалось при помощи тахометра ЦАТ-3 М. Скорость растворения меди определяли по убыли массы электрода и титриметрически в растворе по известной методике с трилоном Б и индикатором мурексидом.

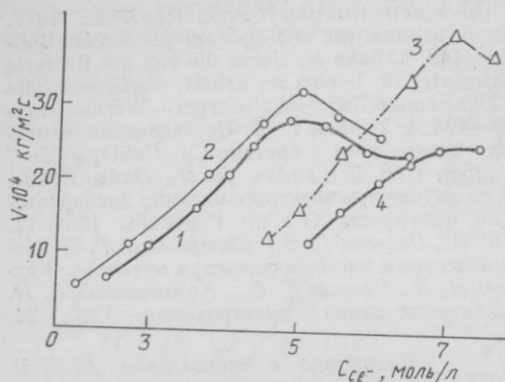


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди от концентрации хлорид-ионов (добавки NaCl) в растворах, моль/л:

1 — $0,42 \text{ CuCl}_2 + 0,50 \text{ HCl}$; 2 — $0,50 \text{ CuCl}_2 + 0,50 \text{ HCl}$; 3 — $1,00 \text{ CuCl}_2 + 0,50 \text{ HCl}$; 4 — $1,25 \text{ CuCl}_2 + 0,50 \text{ HCl}$ ($\omega = 68 \text{ об/с}$)

ра, где с ним реагирует один из возможных окислителей. Процесс идет с регенерацией катализатора CuCl_2 . Взаимодействие между медью (I) и медью (II) облегчено в присутствии хлорид-ионов. Так, по данным [5] возможно формирование смешанного двухядерного комплекса $\text{Cu}(\text{CuCl}_3)$ с ускоренным переносом электрона; константа электронного обмена $10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что, как очевидно, ускоряет протекание первой стадии вышеописанного каталитического процесса. Хлорид-ион выполняет при этом роль мостика между двумя формами меди.

Зависимость скорости растворения меди от концентрации хлорид-ионов в растворе при различном начальном содержании куприонов имеет экстремальный характер (рис. 1). Сравнение рис. 1 с результатами распределительной диаграммы медно-хлоридных комплексов (табл. 1) показывает, что возрастание и максимум скорости ионизации меди совпадают с преобладающим формированием в растворе незаряженных каталитических комплексов CuCl_2 . Они являются основной формой до концентрации хлорид-ионов $3,0 \text{ моль/л}$. Возвращаясь к работе [1], необходимо отметить, что главной причиной увеличения скорости растворения меди в данном интервале концентраций хлорид-иона является образование в растворе каталитических комплексов в качестве преобладающих частиц.

Расчет долей форм хлоридных комплексов меди (II) и железа (III) (α) производился с использованием констант комплексов соответственно для CuCl_n^{2-n} : $\beta_1 = 4,0$; $\beta_2 = 4,7$; $\beta_3 = 1,96$; $\beta_4 = 0,23$; для FeCl_n^{3-n} : $\beta_1 = 4,26$; $\beta_2 = 5,61$; $\beta_3 = 0,20$ [4].

Как уже отмечалось, каталитической формой являются частицы CuCl_2 [3]. В ходе процесса, его первой стадии, они принимают электрон от поверхности меди, превращаясь при этом в активированный комплекс CuCl_2^- , переносящий электрон в объем раствора,

Таблица 1
Распределительная диаграмма
медно-хлоридных комплексов

c_{Cl^-}	$\alpha_{Cu^{2+}}$	α_{CuCl^+}	α_{CuCl_2}	$\alpha_{CuCl_3^{2-}}$	$\alpha_{CuCl_4^{2-}}$
0,50	0,230	0,450	0,270	0,052	0,003
0,70	0,146	0,410	0,337	0,098	0,009
0,85	0,109	0,373	0,373	0,132	0,013
1,00	0,084	0,336	0,395	0,166	0,019
1,15	0,066	0,303	0,409	0,196	0,026
1,35	0,049	0,263	0,416	0,235	0,037
1,50	0,039	0,237	0,417	0,261	0,046
2,00	0,021	0,169	0,392	0,327	0,091
2,50	0,013	0,123	0,364	0,379	0,121
3,20	0,007	0,085	0,320	0,427	0,161
4,00	0,004	0,058	0,271	0,454	0,213
6,00	0,001	0,026	0,285	0,463	0,325

Таблица 2
Распределительная диаграмма
железо-хлоридных комплексов

c_{Cl^-}	$\alpha_{Fe^{3+}}$	$\alpha_{FeCl^{2+}}$	$\alpha_{FeCl_2^+}$	α_{FeCl_3}
0,50	0,220	0,469	0,306	0,005
0,70	0,147	0,440	0,403	0,010
0,85	0,113	0,411	0,460	0,016
1,00	0,090	0,387	0,504	0,019
1,35	0,057	0,332	0,583	0,028
1,50	0,048	0,311	0,607	0,034
2,00	0,029	0,257	0,666	0,048
2,50	0,020	0,216	0,701	0,063
3,20	0,013	0,175	0,729	0,083
4,00	0,008	0,143	0,744	0,105

Дальнейшее снижение скорости растворения меди при $c_{Cl^-} > 4,0$ моль/л (рис. 1, кривые 1—3) связано с резким уменьшением в растворе доли катализатора и формированием многолигандных комплексов меди (II): $CuCl_3^-$ и $CuCl_4^{2-}$, не обладающих каталитическим действием. Образование подобных частиц возможно при невысоких концентрациях меди; в более концентрированных растворах не формируются отрицательно заряженные комплексы $CuCl_3^-$

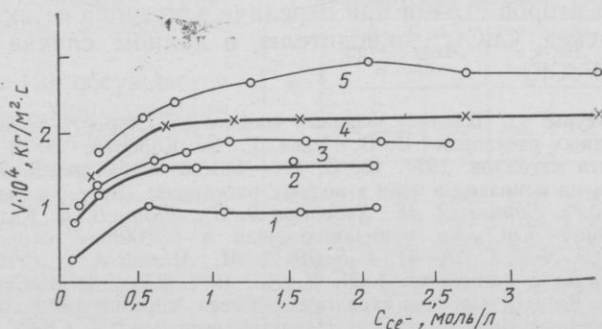


Рис. 2. Зависимость скорости растворения меди от концентрации хлорид-ионов (добавки NaCl) в растворах $FeCl_3$, моль/л:

1 — 0,025; 2 — 0,035; 3 — 0,040; 4 — 0,050; 5 — 0,060 ($\omega = 68$ об/с)

и $CuCl_4^{2-}$, да и доля частиц $CuCl_2$ существенно увеличивается лишь в области концентраций хлорид-ионов 5,0 моль/л, поэтому в таких растворах не достигается область c_{Cl^-} , где уменьшается скорость растворения меди, она возрастает на всем протяжении интервала концентраций Cl^- -иона (рис. 1, кривая 4).

Однолигандный комплекс меди $CuCl^+$ тоже не оказывает ускоряющего действия, так как в противном случае происходила бы интенсификация растворения меди при $c_{Cl^-} < 1,0$ моль/л, т. е. в об-

ласти его преобладания, чего не наблюдается. На рис. 1 показан довольно медленный рост скорости процесса в указанном интервале c_{Cl^-} .

Для того чтобы проследить индивидуальное влияние комплексных частиц железа (III) на ионизацию меди, были выбраны растворы с низким содержанием $FeCl_3$ (рис. 2). Растворение металла в растворах более высокой концентрации приводит к быстрому накоплению в растворе катализатора $CuCl_2$, следовательно, процесс фактически протекает в смеси $CuCl_2$ и $FeCl_3$.

Расчет долей форм железо-хлоридных комплексов (табл. 2) показал, что основными формами комплексов до $c_{Cl^-}=4,0$ моль/л являются $FeCl^{2+}$ и $FeCl_2^+$. Сопоставление этих результатов с данными рис. 2 показывает совпадение областей концентраций Cl^- -ионов, в которой наблюдаются увеличение скорости ионизации меди и преобладание комплексных частиц $FeCl^{2+}$ и $FeCl_2^+$. В конечном итоге их присутствие в растворе стабилизирует процесс — скорость растворения практически не изменяется.

Полученные данные согласуются с выводами работы [6] о различном влиянии хлоридных комплексов железа (III) на ионизацию меди. Одной из причин этого является увеличение константы скорости обмена электроном в системе железо (II) — железо (III) при образовании хлоридных комплексов. По данным [7]: $Fe^{2+}/Fe^{3+} — 0,87$ моль⁻¹·с⁻¹; $Fe^{2+}/FeCl^{2+} — 9,7$ моль⁻¹·с⁻¹; $Fe^{2+}/FeCl_2^+ — 15,0$ моль⁻¹·с⁻¹. Таким образом, при комплексообразовании железа с хлорид-ионами происходит увеличение скорости каталитического процесса на второй стадии при передаче электрона от активированного комплекса $CuCl_2^-$ окислителю, в данном случае частицам $FeCl^{2+}$ или $FeCl_2^+$.

Список литературы: 1. Влияние фазовых пленок на скорость травления меди в меднохлоридных растворах / В. В. Исаев, Г. В. Королев, В. И. Кучеренко и др. // Защита металлов. 1977. 13, С. 444—445. 2. Хоботова Э. Б. Механизм влияния $CuCl_2$ на ионизацию меди в водных растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Х., 1985. 192 с. 3. Грицан Д. Н., Хоботова Э. Б., Ларич В. И. Каталитический механизм влияния $CuCl_2$ на ионизацию меди в растворах хлоридов // Докл. АН УССР. 1985. № 2. С. 38—41. 4. Smith R. M., Martell A. E. Critical stability constants. Inorganic complexes. 4. N. Y.; L., 1976. 275 p. 5. McConnell H. M., Weaver H. E. Rate of electron exchange between cuprous and cupric ions in hydrochloric acid solutions by nuclear magnetic resonance // J. Chem. Phys. 1956. 25. P. 307—312. 6. Kinetics of copper-ferric chloride reaction and the effects of certain inhibitors / W. H. Burrows, T. C. Lewis, D. E. Saire, R. E. Brooks // Indust. Engng. Chem. Process. Desing. and Developm. 1964. 3. P. 149—159. 7. Silverman J., Dodson R. W. The exchange reaction between the two oxidation states of iron in acid solution // J. Phys. Chem. 1952. 56. P. 846—850.

Поступила в редакцию 06.05.87

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕДАЧИ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Для изучения передачи погрешностей при одновременном определении концентраций, например, в спектрофотометрии, целесообразно использовать их моделирование.

В работе [1] описано моделирование погрешностей на двух уровнях в соответствии с планом полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^n по формуле

$$\Delta_j = 2^{-n} s_A \sum_{p=1}^{2^n} \left| \sum_{i=1}^n t_{ip} k_{ji} \right|, \quad (1)$$

где Δ_j — моделируемая максимальная погрешность для j -й концентрации; s_A — стандартное отклонение измерения светопоглощения; n — число аналитических длин волн (АДВ); t_{ip} — элемент матрицы возмущений плана ПФЭ; k_{ji} — элемент расчетной матрицы, входящей в схему решения системы линейных уравнений методом наименьших квадратов.

В работе [2] обсуждается возможность использования случайных возмущений. Моделируемая этим методом максимальная погрешность может быть вычислена по формуле

$$\Delta_j^N = 1/N s_A \sum_{p=1}^N \left| \sum_{i=1}^n \tilde{t}_{ip} k_{ji} \right|, \quad (2)$$

где N — число возмущений; \tilde{t}_{ip} — случайное число с математическим ожиданием 0 и стандартным отклонением 1.

Очевидно, что величина Δ_j^N случайна и тем лучше описывает генеральную совокупность, чем больше величина N . Для практического использования достаточно, чтобы случайные различия между величинами Δ_j^N были меньше их изменений для различных наборов АДВ.

В табл. 1 представлена зависимость $\Delta_j^N(N)$ для экстрактов комплексов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом

Таблица 1
Изменения прогнозируемой погрешности $\Delta_j^N \cdot 10^7$ в зависимости от числа случайных возмущений ($s_A = 0,005$). В последней строке приведена погрешность $\Delta_j \cdot 10^7$, моделируемая согласно плану ПФЭ

N	Fe ²⁺ , Ni ²⁺ и Cu ²⁺ с ПАН, n = 18			Fe ²⁺ и Ni ²⁺ с ПАН, n = 18		Zn ²⁺ и Mn ²⁺ с ПАН, n = 17	
	Δ_{Fe}^N	Δ_{Ni}^N	Δ_{Cu}^N	Δ_{Fe}^N	Δ_{Ni}^N	Δ_{Zn}^N	Δ_{Mn}^N
1000	2,15	1,54	1,96	1,66	0,705	0,910	1,03
1200	2,10	1,50	1,97	1,64	0,740	0,935	1,03
1400	2,15	1,55	2,02	1,65	0,720	0,910	1,03
1600	2,11	1,47	1,99	1,61	0,700	0,935	1,06
1800	2,16	1,51	2,00	1,70	0,700	0,945	1,04
1900	2,15	1,55	2,04	1,68	0,684	0,935	1,08
1920	2,15	1,53	2,06	1,62	0,700	0,925	1,04
1940	2,06	1,53	2,06	1,58	0,705	0,915	1,06
1960	2,10	1,52	2,00	1,67	0,695	0,915	1,03
1980	2,17	1,49	2,05	1,63	0,713	0,935	1,07
2000	2,11	1,48	1,98	1,63	0,705	0,905	1,06
Δ_j	2,50	1,53	2,04	1,71	0,713	0,944	1,07

(ПАН), применяемых в анализе [3]. Видно, что использование 2000 возмущений не обеспечивает малости случайных различий между моделируемыми погрешностями. Однако величины погрешностей, прогнозируемых с использованием этих методов, близки.

В табл. 2 приведен ход выбора оптимальных АДВ (оптимизации) при использовании алгоритма скорейшего спуска [4] и критериев

Таблица 2

Последовательность оптимизации и изменение критериев $\Delta^N 10^7$ для комплексов металлов с ПАН

n*	Fe ²⁺ , Ni ²⁺ и Cu ²⁺					Fe ²⁺ и Ni ²⁺					Zn ²⁺ и Mn ²⁺				
	N (Δ)	N	Δ ⁵⁰⁰	N	Δ ²⁰⁰⁰	N (Δ)	N	Δ ⁵⁰⁰	N	Δ ²⁰⁰⁰	N (Δ)	N	Δ ⁵⁰⁰	N	Δ ²⁰⁰⁰
18	13	10	5,5	14	5,7	13	4	2,3	8	2,4	—	—	—	—	—
17	4	16	5,6	13	5,6	4	13	2,3	9	2,3	10	10	2,0	5	2,0
16	2	3	5,7	15	5,6	8	2	2,3	2	2,4	2	3	2,0	17	2,0
15	14	9	5,8	3	5,6	3	7	2,2	13	2,3	17	15	1,9	10	2,0
14	3	1	5,8	4	5,7	2	8	2,3	17	2,4	16	6	2,0	6	2,0
13	5	4	5,9	2	5,8	9	5	2,3	7	2,4	6	2	1,9	3	2,0
12	17	5	5,9	1	5,8	7	3	2,4	3	2,4	5	4	2,0	16	2,0
11	9	2	5,8	9	5,8	5	6	2,4	4	2,5	15	17	2,0	15	2,0
10	10	15	5,9	5	6,0	6	12	2,4	14	2,4	3	16	2,0	2	2,0
9	1	13	6,0	17	6,1	14	14	2,4	5	2,5	7	5	2,0	7	2,1
8	15	14	5,9	10	6,0	12	9	2,6	9	2,6	4	7	2,1	4	2,1
7	16	17	6,4	16	6,2	17	1	2,6	6	2,6	14	1	2,1	14	2,1
6	8	6	6,1	7	6,3	10	15	2,6	16	2,7	1	14	2,1	1	2,2
5	12	12	6,6	12	6,7	15	17	2,8	10	2,8	13	13	2,3	13	2,3
4	6	7	7,1	8	7,1	16	16	3,1	15	2,9	8	8	2,5	9	2,5
3	11, 7, 18	8,11, 18	8,1 6,11, 18	8,0	8,0	1	11	3,2	1	3,1	11	11	2,8	11	2,8
2	—	—	—	—	—	11, 18 10, 18	3,4 11, 18	3,4	9, 12 9, 12	3,3 8, 12	3,4	3,3 8, 12	3,4	3,4	3,4

* Первый столбец — последовательность оптимизации с использованием ПФЭ

риев: $\Delta = \sum_{j=1}^m \Delta_j$; $\Delta^N = \sum_{j=1}^m \Delta_j^N$, где m — число светопоглощающих компонентов. Номерам 1—17 соответствуют длины волн 520—600 нм (с шагом 5 нм); 18—765 нм. Исключаемые на каждом шаге алгоритма скорейшего спуска АДВ и изменения величин Δ^N даны в соответствующих строках таблицы.

Как видно, случайные различия между величинами моделируемых погрешностей даже при 2000 возмущениях не позволяют эффективно использовать Δ^N как критерий. Оптимизация в области малых различий величин критерия для Δ^N является случайной, что накладывает отпечаток случайности и на оптимизацию при малом числе АДВ, где различия между величинами критерия становятся значимыми.

В заключение представляет интерес сравнить вычислительную эффективность обоих методов при использовании их для оптимизации и прогнозирования погрешностей.

При оптимизации простейший вариант алгоритма скорейшего спуска требует следующее количество вычислений критерия:

$$n1 = 1 + \sum_{i=m+1}^n i = 1 + \frac{n(n+1) - m(m+1)}{2}. \quad (3)$$

Каждое вычисление критерия требует для метода случайных возмущений N , а для моделирования по ПФЭ 2^{n^*-1} (согласно упрощениям [1]) нахождения возмущенных значений концентраций (n^* — число длин волн на фиксированном шаге оптимизации). Объем вычислений для нахождения возмущенных значений концентраций пропорционален произведению n^*m при моделировании (n^*m)/2, генерацию псевдослучайного числа и элемента матрицы возмущений в первом приближении можно считать равноценными. В этом случае объем вычислений для метода случайных возмущений будет пропорционален $n2$, а для ПФЭ $n3$

$$n2 = Nm \left(n + \sum_{i=m+1}^n (i-1) \right), \quad (4)$$

$$n3 = m \left(2^{n-2}n + \sum_{i=m+1}^n i2^{i-3}(i-1) \right) \quad (5)$$

Понятно, что $n3$ растет с увеличением n очень быстро, но при малых n принимает малые значения в отличие от $n2$. Поэтому для фиксированных n и m легко вычислить значение N , при котором $n2 = n3$. В табл. 3 приведены значения числа возмущений, для ряда n , при которых вычислительная сложность

обоих способов приблизительно одинакова. При использовании большего числа возмущений моделирование согласно плану ПФЭ более выгодно вычислительно. Так как зависимости $n2$ и $n3$ от m слабые, в таблице приведены значения для случая $m=3$.

При использовании метода для прогнозирования случайных погрешностей производится вычисление Δ и Δ^N для системы с фиксированными n и m . В этом случае объем вычислений для метода случайных возмущений пропорционален $n4 = mNn$, а для метода моделирования согласно ПФЭ $n5 = m2^{n-2}n$, и, следовательно, для малых n более эффективным является моделирование согласно ПФЭ. Критические значения числа возмущений в зависимости от n для этого случая тоже приведены в табл. 3. А так как число возмущений жестко задается уровнем случайных различий моделируемых концентраций на уровне $N > 2000$, то для малых $n \leq 15 \div 16$ моделирование согласно плану ПФЭ более эффективно.

Таблица 3
Критические значения числа возмущений, при котором вычислительная эффективность метода возмущений и моделирования согласно ПФЭ равновална

n	N критическое при оптимизации $m=3$	N критическое при прогнозировании $m=3$
3	—	2
4	2	4
5	4	8
6	6	16
7	11	32
8	20	64
9	36	128
10	65	256
11	119	512
12	220	1024
13	411	2048
14	769	4096
15	1446	8192
16	2731	16384
17	5172	32768

Таким образом, величины погрешностей, моделируемые согласно плану ПФЭ 2^n и методом случайных возмущений при $N \rightarrow \infty$, согласуются между собой.

Для малых n моделирование погрешностей согласно плану ПФЭ требует меньше вычислений для обеспечения удовлетворительной характеристики систем уравнений.

Для больших n представляет интерес использовать дробные реплики факторного эксперимента [5].

Список литературы: 1. *Перьков И. Г., Дрозд А. В., Арцебашев Г. В.* Выбор оптимальных длин волн и прогнозирование погрешностей в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе // Журн. аналит. химии 1987. 42, № 1. с. 68—77. 2. *Zscheile F. P., Murrey H. C., Baker G. A. and Peddicord R. G.* Instabile of Linear Systems Derived from Spectrophotometric Analysis Multicomponent System // *Analyt. Chem.* 1962. 34, № 13. P. 1776—1780. 3. *Перьков И. Г., Арцебашев Г. В., Дрозд А. В., Сырова Е. Г.* К оптимизации спектрофотометрического анализа многокомпонентных систем. Одновременное определение пиридилазоафтолом легирующих компонентов и примесей в алюминиевых и магниевых сплавах // Журн. аналит. химии. 1987. 42, № 11. С. 1950—1962. 4. *Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1986. 200 с. 5. *Асатурян В. И.* Теория планирования эксперимента. М., 1983. 248 с.

Поступила в редколлегию 30.11.87

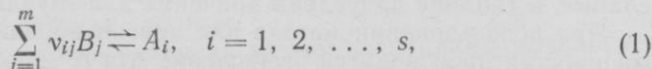
УДК 541.121

Н. А. КОСТРОМИНА, д-р хим. наук, *А. А. БУГАЕВСКИЙ*, канд. хим. наук, *Ю. В. ХОЛИН*, *С. А. МЕРНЫЙ*

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ РЗЭ — ГЛЮКОНОВАЯ КИСЛОТА ПО ДАННЫМ рН-МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Ранее методом рН-метрического титрования детально исследовано комплексообразование редкоземельных элементов (РЗЭ) с глюконовой кислотой (HGn_4) в широком интервале рН растворов. Установлено, что при эквимолярных соотношениях реагентов образуются четыре комплекса $\text{Ln}(\text{GH}_n)^{n-2}$, $n = 1, 2, 3, 4$ [1—3].

Реакции, протекающие в системе, в канонической форме



где B_j — независимые компоненты, A_i — частицы в растворе, ν_{ij} — стехиометрические коэффициенты, можно записать с использованием трех компонентов (например, H^+ , GH_4^- , Ln^{3+}). Применявшийся ранее [1—3] для расчета констант равновесия реакций образования комплектов LnGH_n^{n-2} метод «балансовых уравнений» включал следующие шаги:

1) на кривой титрования выделяли буферные области, соответствующие различным наборам преобладающих компонентов (набо-

рам компонентов, включающим частицы с наибольшими равновесными концентрациями);

2) предполагали, что в каждый из таких наборов входит лишь один комплекс LnGH_n^{n-2} с неизвестной константой образования;

3) считали, что вкладом в материальной баланс (МБ) комплексов, не входящих в набор преобладающих компонентов, можно пренебречь;

4) на основании п. 2, 3 из уравнений МБ рассчитывали концентрации $[\text{Ln}^{3+}]$, $[\text{GH}_4^-]$ и $[\text{LnGH}_n^{n-2}]$, а с их помощью — искомые константы равновесия.

Метод «балансовых уравнений» строго применим лишь для расчета константы устойчивости комплекса LnGH_4^{2+} . Выход комплексов LnGH_4^{2+} . Выход комплексов LnGH_4^{2+} велик во всем изученном интервале рН, а для расчета констант можно использовать сильно кислую область ($\text{pH} < 3$) (в этой области степень образования других комплексов меньше 0,15 %). Комплексы LnGH_3^+ и LnGH_2 существуют в растворе при $\text{pH} < 7$, а в щелочной области наряду с ними заметно образуются и комплексы LnGH^- .

Вследствие приближенного характера расчетов определить константы образования комплексов LnGH_3^+ удалось только для первых членов ряда РЗЭ, а оценить устойчивость комплексов LnGH^- оказалось невозможным.

В настоящей работе для расчета констант применили метод [4], свободный от указанных выше ограничений. Нелинейным методом наименьших квадратов минимизировали по логарифмам искомым констант функцию

$$u = \sum_{k=1}^h \omega_k (\text{pH}_k^{\text{ЭКСП}} - \text{pH}_k^{\text{ВМЧ}})^2, \quad (2)$$

Таблица 1

Константы устойчивости и константы кислотной диссоциации комплексов РЗЭ

с глюконовой кислотой ($\text{pH}_n^{\text{H}} = \sum_{i=1}^n \text{pK}_i^{\text{H}}$, $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 0,2$ * — наш расчет)

Ln^{3+}	$\lg K_1$ [2]	*	pK_1^{H} [3]	*	pK_2^{H}	pH_2^{H} [3]	*	pK_3^{H}	pH_3^{H}
La	2,32		7,61 [3]	7,66	7,5	15,27	—	8,1	23,37
Pr	2,60		6,88 [3]	6,96	6,3	13,84	—	8,0	21,84
Nd	2,66		6,81 [3]	6,64	5,8	13,25	—	8,0	21,45
Sm	2,76		6,46	—	6,3	12,94	12,76	—	—
Eu	2,74		6,64	—	5,65	12,60	12,29	—	—
Gd	2,66		6,59	—	5,75	12,59	12,34	—	—
Tb	2,47		6,34	—	5,63	12,15	11,97	—	—
Dy	2,40		6,32	—	5,71	11,87	12,03	6,7	18,57
Ho	2,42		6,15	—	5,46	11,75	11,61	—	—
Er	2,50		—	—	—	11,56	11,56	6,66	18,22
Yb	2,80	2,72	—	—	—	11,02	10,69	—	—
Lu	2,85		—	—	—	10,95	10,57	—	—
Y	2,40		—	—	—	12,36	12,31	6,59	18,95

Таблица 2

Константы устойчивости и константы кислотной диссоциации комплексов РЗЭ с глюконовой кислотой ($t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,025$)

Ln^{3+}	$\lg K_1$ [1]	*	$\text{p}K_1^{\text{H}}$ [3]	*	$\text{p}K_2^{\text{H}}$ [3]	*	$\text{p}\beta_2^{\text{H}}$ [3]	*	$\text{p}K_3^{\text{H}}$	$\text{p}\beta_3^{\text{H}}$
La	2,60	2,65	6,83	6,21	7,83	7,33	14,66	13,93	7,8	21,93
Pr	2,68	—	6,62	6,56	6,55	6,62	13,17	13,18	8,5	21,18
Nd	2,72	2,77	6,05	5,93	6,45	6,50	12,50	12,43	7,9	20,33
Sm	2,82	2,82	5,80	5,66	6,52	6,20	12,32	11,86	—	—
Eu	—	2,75	5,85	5,71	6,21	6,21	12,06	11,92	6,7	18,62
Gd	2,77	2,78	5,82	5,77	6,20	5,73	12,02	11,50	7,1	18,6
Tb	—	2,68	5,70	5,72	5,96	5,95	11,66	11,67	6,56	18,23
Dy	—	—	—	5,69	—	5,61	11,43	11,30	7,1	18,4
Ho	—	—	—	5,77	—	5,41	11,16	11,18	7,3	18,5
Er	2,68	—	—	5,64	—	5,00	10,93	10,64	—	—
Yb	2,58	2,56	—	5,47	—	4,74	10,69	10,18	7,2	17,4
Y	2,60	2,61	—	5,91	—	5,42	11,63	11,33	7,4	19,2

где h — количество точек кривой титрования, ω_k — статистический вес, задаваемый [5] согласно принятой модели погрешностей эксперимента. Рассчитаны логарифмы констант устойчивости

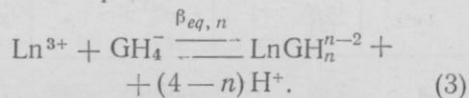
$K_1 (\text{Ln}^{3+} + \text{GH}_4^- \rightleftharpoons \text{LnGH}_4^{2+})$ и констант кислотной диссоциации $\lg K_1^{\text{H}} (\text{LnGH}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{LnGH}_3^+)$, $\lg K_2^{\text{H}} (\text{LnGH}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{LnGH}_2)$,

Таблица 3
Константы равновесия реакций образования комплексов LnGH_3^{2+} , LnGH_3^+ , LnGH_2 , LnGH^+ ($t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0$)

Ln^{3+}	$\lg K_1$	$\text{p}\beta_{\text{eq},1}$	$\text{p}\beta_{\text{eq},2}$	$\text{p}\beta_{\text{eq},3}$
La	3,07	5,55	13,25	21,0
Pr	3,23	4,95	11,82	19,7
Nd	3,30	4,48	11,10	19,0
Sm	3,38	4,16	10,67	—
Eu	3,33	4,30	10,52	17,1
Gd	3,31	4,30	10,46	17,0
Tb	3,16	4,31	10,21	16,7
Dy	3,13	4,30	10,02	16,7
Ho	3,14	4,25	9,88	—
Er	3,15	4,17	9,40	16,2
Yb	3,2	4,09	8,9	16,0
Lu	3,1	—	8,65	—
Y	3,1	4,51	10,2	17,4

$\lg K_3^{\text{H}} (\text{LnGH}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{LnGH}^-)$. Погрешности величин не превышают: для $\lg K_1$ 0,1; для $\lg K_n^{\text{H}} - 0,1$ ($n = 1$); 0,2 ($n = 2$); 0,5 ($n = 3$). В табл. 1, 2 приведены полученные ранее и рассчитанные в настоящей работе $\lg K_1$ и $\lg K_n^{\text{H}}$, $n = 1, 2, 3$, для ионных сил (I) 0,2 и 0,025.

Устойчивость комплексов, образующихся с отщеплением водорода спиртовых групп, сопоставляли по константам равновесия реакций



Константы равновесия реакций (3), пропорциональные константам устойчивости комплексов LnGH_n^{n-2} , рассчитывали по уравнению

$$\beta_{\text{eq},n} = \beta_n^{\text{H}} \cdot K_1 \quad (4)$$

В табл. 3 приведены средние значения $\lg K_1$ и $\text{p}\beta_{\text{eq},n}$, $n = 1, 2, 3$, при $I = 0$, полученные при пересчете данных для $I = 0,2$ и 0,025 по уравнению Дэвис.

Константы устойчивости комплексов LnGH_4^{2+} мало меняются вдоль ряда РЗЭ. Ступенчатые константы кислотной диссоциации спиртовых групп в комплексах вдоль ряда РЗЭ увеличиваются. С возрастанием ионной силы раствора константа диссоциации второй спиртовой группы в комплексах становится больше константы диссоциации первой группы ($K_2^H > K_1^H$). Этим обусловлено то, что при $I = 0,2$ для лантаноидов, начиная с Ег, комплексы LnGH_3^+ столь мало представлены в МБ, что pK_1^H и pK_2^H отдельно определить по данным рН-метрии нельзя.

В изученной системе наблюдаются все основные типы зависимостей, характерные для изменения $\lg K$ в ряду РЗЭ [6]: 1) выпуклая кривая с увеличением $\lg K$ в цериевой подгруппе и вогнутая с очень близкими значениями — в иттриевой; 2) выпуклая кривая в цериевой подгруппе, переходящая в линейное увеличение $\lg K$ в иттриевой; 3) изменение $\lg K$ по двугорбой кривой.

Различное изменение $\lg K$ в цериевой и иттриевой подгруппах для комплексов с одинаковой формой лиганда при последовательном отщеплении ионов водорода указывает на изменение строения комплексов в ряду РЗЭ.

Список литературы: 1. Костромина Н. А. Сравнительная устойчивость глюконатных комплексов редкоземельных элементов // Укр. хим. журн. 1960. 26, № 3. С. 299—304. 2. Костромина Н. А. Константы устойчивости катионных комплексов редкоземельных элементов с глюконозой кислотой // Журн. неорган. химии. 1963. 8, № 8. С. 1900—1905. 3. Костромича Н. А. Константы кислотной диссоциации глюконатов редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. 1965. 10, № 6. С. 1369—1373. 4. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Выбор адекватных моделей равновесных систем // Журн. неорган. химии. 1986. 31, № 12. С. 3011—3015. 5. Математические вопросы исследования химических равновесий / Э. С. Шербакова, А. А. Бугаевский, И. К. Карпов и др. Томск, 1978. 232 с. 6. Костромина Н. А. Комплексоны редкоземельных элементов. М., 1980. 219 с.

Поступила в редколлегию 29.10.87

УДК 543.4+547.633.6

Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук,
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНДИКАТОРОВ ФЯАНСА

Для индикации конечной точки титрования (КТТ) в осадительном аргентометрическом титровании Фаянс предложил использовать флуоресцеин и его галогенпроизводные.

Механизм их индикаторного действия в теории Фаянса — Кольтгофа объясняется обменной адсорбцией красителя [1], а в теории

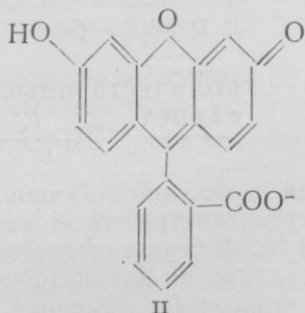
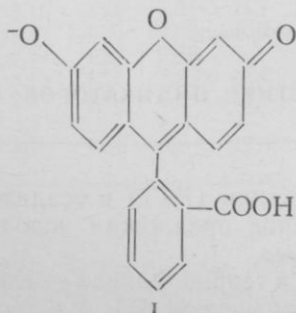
послеосаждения — образованием малорастворимой серебряной соли красителя на поверхности осадка галогенида серебра за счет поверхностного концентрирования катионов серебра [2, 3]. Обе теории дают лишь качественное описание.

Индикаторные свойства кислотно-основных, редокс- и металлоиндикаторов принято характеризовать количественными критериями (интервал перехода окраски, показатель титрования или константы ЗДМ индикаторной реакции). С их помощью оценивают различия между КТТ и точкой эквивалентности (ТЭ) и выбирают индикатор, пригодный для титрования конкретного вещества с погрешностью, не превышающей заданную. Для индикаторов Фаянса такие характеристики отсутствуют. Сведения о том, какие индикаторы и в каких условиях пригодны для титрования конкретных галогенид-ионов, получены опытным путем и приводятся обычно в виде «ряда Фаянса» [4].

Индикаторное действие производных флуоресцеина в осадительном титровании обеспечивается совокупностью гомогенных и гетерогенных взаимодействий, изменениями поглощения и люминесценции вблизи КТТ. Трудности количественного описания механизма индикации связаны с тем, что при экспериментальном исследовании таких систем возникают погрешности за счет фотолиза, возникновения фотопотенциалов, особенностей коллоидного состояния [5], а литературные данные о характеристиках отдельных процессов, обеспечивающих индикацию, ненадежны или отсутствуют.

В данной работе обсуждены возможности сопоставления индикаторных свойств галогенпроизводных флуоресцеина на основании литературных и экспериментальных данных о кислотно-основных равновесиях индикаторов и их взаимодействии с ионами серебра (1).

Кислотно-основные свойства индикаторов Фаянса и кислотность, оптимальная для индикации КТТ. В литературе [7, 8] производные флуоресцеина рассматриваются как одноосновные кислоты. Известно, однако, что в водных растворах они являются двухосновными кислотами, полная схема ионизации которых включает таутомерные равновесия форм H_2R и HR^- [9]. Так, форма HR^- может включать продукты ионизации по оксигруппе (структура I) или по карбоксильной группе фталевого кольца (структура II):



латной группе. Ионизация оксигруппы флуоресцеина происходит на второй ступени диссоциации ($pK_{a2}=6,8$), поэтому область преобладания R^{2-} является оптимальной для индикации КТТ.

Замещение атомов водорода на атомы брома в положении 2, 4, 5 и 7 усиливает кислотные свойства оксигруппы, и для эозина она практически полностью диссоциирована уже в форме HR^- .

При $pH=2$ преобладающей формой эозина является H_2R , окрашивающая раствор в желтый цвет; формы HR^- и R^{2-} имеют розовую окраску с желто-зеленой люминесценцией, а поверхность осадка галогенида серебра при взаимодействии с эозином окрашивается в розовый цвет. Поэтому повышение кислотности до $pH=2$ при титровании с эозином не только возможно, но и желательно, так как способствует более контрастному переходу окраски.

Таким образом, различие нижних пределов оптимальной кислотности при использовании двух индикаторов можно обосновать, характеризуя силу соответствующих кислот значениями $pK_{a1}=2,8$ для эозина и $pK_{a2}=6,8$ для флуоресцеина.

В соответствии с влиянием заместителей на свойства отдельных таутомеров, 2,7-дихлорфлуоресцеин и 4,5-дибромфлуоресцеин по степени ионизации оксигруппы в форме HR^- занимают промежуточное положение между флуоресцеином и эозином. Такое же промежуточное положение занимают они как в «ряду Фаянса», так и по значению нижнего предела оптимальной для индикации КТТ кислотности — $pH \approx 4$.

Взаимодействие производных флуоресцеина с ионами серебра (1).

Литературные данные о составе и прочности продуктов взаимодействия серебра (I) с производными флуоресцеина неполны и зачастую противоречивы. В [6] различия в адсорбции флуоресцеина, эозина и эритрозина на осадках галогенида серебра сопоставляют с различной растворимостью их серебряных солей, приводя со ссылкой на [11] значения $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для флуоресцеина, $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л для эозина, $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л для эритрозина. Шварц [12], исследуя сенсibiliзирующую способность этих красителей, высказал предположение, что малорастворимые эозинат и эритрозинат серебра образуются при замещении только H^+ оксигруппы, тогда как флуоресцеин не образует малорастворимой соли $Ag(I)$. Растворимость серебряной соли эритрозина исследовалась Шеппардом [13]. Для свежееосажденного осадка им получены значения растворимости от $4,5 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в зависимости от метода исследования (спектрофотометрия, потенциометрическое титрование). Там же приведены значения растворимости $5 \cdot 10^{-7}$ и $5,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л (данные из малодоступных источников). Сопоставляя спектры систем $Ag(I)$ — эритрозин в воде со спектром твердого эритрозината серебра, Шеппард приходит к выводу, что в растворе отсутствуют растворимые комплексы AgR^- , и единственным продуктом взаимодействия является малорастворимый Ag_2R . При изучении тушения флуоресценции методами изомолярных серий и молярных отношений было установлено, что тушение обусловлено образованием ком-

плекса Ag (I): краситель = 1 : 1 [14]. Для флуоресцеина, эозина и других галогензамещенных, независимо от различия их кислотных свойств, максимальное тушение наблюдалось при pH от 3,5 до 4,5. Пунгор и Конколь Тэге кондуктометрически определили произведение растворимости эозината серебра при осаждении в растворе $\lg K_s = -8,9$ и на поверхности осадка AgCl: логарифм кажущегося K_s равен $-14,6$ [2]. Однако положение КТТ на кривой титрования, приведенной в [2], при $v = 1,7$ мл вместо $v_{тэ} = 1,25$ мл вызывает сомнения в правильности полученных результатов. Причиной расхождений может быть неправильная концентрация эозината натрия: некоторые товарные индикаторы содержат солевые добавки, существенно снижающие массовую долю основного вещества. (Следует отметить, что при цитировании [2] в [3] допущены ошибки в концентрации AgNO_3 — 0,5 моль/л вместо 0,1 моль/л — и номере библиографической ссылки).

Чернова и Фрумина [15], используя методику [2], определили произведение растворимости флуоресцеината серебра $(\text{Ag}_2\text{R}) \lg K_s = -6,6$, а для осажденного на поверхности AgCl флуоресцеината $\lg K_s^{\text{каж}}$ от -8 до $-8,8$.

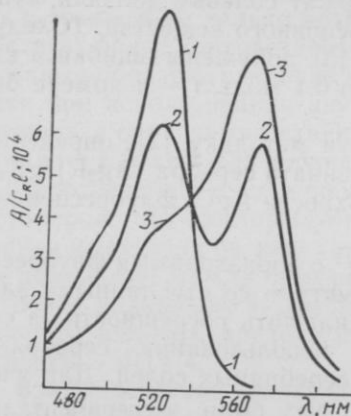
В нашей работе взаимодействие Ag^+ с производными флуоресцеина исследовалось методом потенциометрии со стеклянными электродами ЭСЛ-51-07, что позволило исключить погрешности за счет фотопотенциалов, возникающих при использовании серебряных электродов или мембран с осадками серебряных солей. Для учета мешающего влияния катионов K^+ и Na^+ были экспериментально определены коэффициенты селективности $K_{\text{Ag}, \text{K}}^{\text{pot}} = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{Ag}, \text{Na}}^{\text{pot}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$. Влияние ионов водорода на потенциал стеклянной мембраны не позволяет вести исследование в широком диапазоне pH; каждый краситель исследовали при pH преобладания формы R^{2-} . Для флуоресцеина pH = 8,5 обеспечивали боратным буфером.

В растворах с молярной концентрацией флуоресцеина $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л и AgNO_3 от $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л равновесная концентрация Ag^+ меньше общей, что свидетельствует о взаимодействии $\text{Ag}^+ - \text{R}^{2-}$. Состав и прочность продукта не оценивали, так как убыль Ag^+ невелика, а исследование более концентрированных растворов осложняется низкой растворимостью красителя.

При потенциометрическом осадительном титровании 10 мл $8,96 \cdot 10^{-2}$ моль/л эозина раствором 0,200 моль/л AgNO_3 $v_{тэ} = 9,1$ мл, что соответствует образованию осадка Ag_2R . Обработка результатов титрования по программе СOT [16] привела к значению $\lg K_s (\text{Ag}_2\text{R} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{R}^{2-}) = -8,07 \pm 0,06$ при $1 = 0,2$ моль/л — более высокому, чем в [2]. Предположение о существовании в растворе AgR^- и AgR_2^{3-} не подтвердилось. В более разбавленных растворах эозина (c_{R} от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при добавлении от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л AgNO_3 изменяется цвет, равновесная концентрация Ag^+ меньше общей, хотя осадок не выпадает в течение нескольких дней. Предполагая гомогенность реакционной среды, для реакции Ag^+ с R^{2-} получили от-

ношение стехиометрических коэффициентов 2:1 и $\lg \beta = 5,32 \pm 0,05$ ($I = 0,1$ моль/л, KNO_3). Однако повышение ионной силы или избытка Ag^+ приводит к появлению осадка при старении системы, что свидетельствует о коллоидном состоянии продукта реакции. Для гетерогенной системы обработка данных потенциометрии приводит к значению $\lg K_s (\text{Ag}_2\text{R} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{R}^{2-}) = -9,1 \pm 0,1$.

Изменение окраски растворов иодпроизводных флуоресцеина (диодфлуоресцеин, эритрозин, бенгальский розовый Б, бенгальский розовый А) при добавлении AgNO_3 наблюдается при более



Спектры поглощения водных растворов эритрозина ($C_R = 5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при $\text{pH} = 9,18$:

1 — без AgNO_3 ; 2 — $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л AgNO_3 ; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л AgNO_3

Индикатор	Ионная сила (I), моль/л, KNO_3	$-\lg K_s$
Эозин	0,2	$8,07 \pm 0,06$
Дииодфлуоресцеин	$1 \cdot 10^{-3}$	12,7
Эритрозин	$1 \cdot 10^{-3}$	$14,9 \pm 0,2$
Бенгальский розовый Б	0,1	$14,87 \pm 0,06$
Бенгальский розовый А	$1 \cdot 10^{-3}$	$14,5 \pm 0,1$
	0,1	$14,34 \pm 0,07$

Исходные данные для расчетов имеются в работе [5].

низких концентрациях — около $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что позволяет исследовать взаимодействие спектрофотометрическим методом. Повышение концентрации реагентов или фонового электролита, а также

хранение растворов в течение дня приводило к осаждению ярко-розового осадка. С учетом образования твердой фазы по данным потенциометрии получены значения $\lg K_s$ для солей Ag_2R (таблица).

В спектрах поглощения систем AgNO_3 — иодпроизводные флуоресцеина появляется новая полоса поглощения в длинноволновой области (рисунк) интенсивность которой пропорциональна выходу Ag_2R . Расчет равновесного состава систем с эритрозином по поглощению при длине волны нового максимума $\lambda = 560$ нм приводит к результатам, хорошо согласующимся с потенциометрическими данными [5]. При старении систем и введении фонового электролита наблюдается голубое смещение новой полосы поглощения на 5—25 нм и гипохромный эффект. Так же изменяется спектр поглощения при выпадении осадка. По-видимому, новая полоса обусловлена поглощением Ag_2R в коллоидном состоянии, а изменения в спектрах связаны с укрупнением частиц твердой фазы. При спектральных исследованиях бенгальского розового Б на стенках кюветы часто образовывалась пленка осадка, и результаты плохо воспроизводились.

Полученные нами данные о взаимодействии Ag^+ с флуоресцеином и его производными в отсутствие осадка галогенида пригодны для сравнительной характеристики индикаторов, но не могут использоваться для прогнозирования интервала перехода окраски. Для этого, однако, непригодны и кажущиеся произведения растворимости солей индикаторов, послеосажденных на AgCl [2, 15]. Так, для эозина при $\lg K_s^{\text{каж}} = -14,6$ и концентрациях от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л [10] осаждение окрашенной соли на поверхности AgCl должно происходить при $p\text{Ag}$ от 4,7 до 4,2. Индикация КТТ в этом диапазоне обеспечивала бы при титровании 0,1 моль/л хлорида ($p\text{Ag}_{\text{тэ}} = 4,9$) относительную погрешность $< 0,1\%$, что противоречит экспериментальным фактам: эозин неприменим для титрования хлорида из-за раннего начала перехода окраски. Аналогичные расчеты для флуоресцеина на основании работы [15] также приводят к выводам, противоречащим опыту.

«Непригодный» индикатор (например, эозин при титровании хлорида) окрашивает поверхность осадка галогенида при более высоких $p\text{Ag}$, чем в изоэлектрической точке,— для галогенидов серебра $p\text{Ag}$ в изоэлектрической точке ниже, чем в ТЭ.

Таким образом, представления о послеосаждении вблизи ТЭ серебряной соли индикатора Ag_2R плохо согласуются с данными об адсорбции потенциалопределяющих ионов на осадках галогенидов серебра. По-видимому, менее противоречивы представления о том, что индикаторные формы с ионизированной оксигруппой адсорбируются на осадке галогенида серебра путем обмена на ионы галогена.

Список литературы: 1. Kolthoff I. M. Adsorption indicators // Chem. Rev. 1935. 16. P. 87—98. 2. Pungor E., Konkoly Thege I. Studies on the mode of action of Fajans' adsorption indicators // Talanta. 1963. 10. P. 1211—1215. 3. Индикаторы / Под ред. Э. Бишопа. М., 1976. 44 с. 4. Fajans K., Wolff H. Über die Titration von Silber und Halogenionen mit organischen Farbstoffindikatoren // Z. Anorg. Allg. Chem. 1924. 137, N 3/4. S. 221—245. 5. Мчедлов-Петросян Н. О., Логичова Л. П., Сузов Ю. Н. Взаимодействие ксантеновых красителей с ионами серебра (I). Х., 1987. 84 с. Деп. в УкрНИИТИ, № 2808—Ук88 от 3.11.88. 6. Vognár I., Sarosi Sz. Influence of organic solvents on adsorption indicator processes // Acta chim. acad. scient. Hung. 1955. 7, N 3/4. P. 361—371. 7. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. М., 1978. Т. 1. 478 с. 8. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М., 1978. 55 с. 9. Мчедлов-Петросян Н. О. Протропные равновесия эритрозина в водном растворе // Журн. орган. химии. 1983. 19, № 14. С. 797—805. 10. Tomicek O. Chemical indicators. L., 1951. 205 p. 11. Кольтофф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М., 1938. 712 с. 12. Schwarz G. Les groupements atomiques actifs dans la sensibiliisation chromatique par l'erythrosine // Science et ind. photograph. 1937. 8, N 4. P. 97—99. 13. Sheppard S. E., Lambert R. H., Walker R. D. Optical sensitizing of silver-halides by dyes. IV. The optical sensitizing properties of fluorescein dyes in relation to their spectral absorption and constitution // J. Chem. Phys. 1942. 11, N 6. P. 263—275. 14. Талипов М. Т., Зельцер Л. Е., Таишходжаев А. Т. Сравнительное изучение чувствительности реакций производных флуоресцеина с ионами серебра и свинца // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. 16, № 2. С. 299—300. 15. Чернова М. А., Фрумина Н. С. Изучение механизма действия дихлорфлуоресцеина как адсорбционного индикатора // Журн. аналит. химии. 1977. 32, № 12. С. 2319—2323. 16. Бугаевский А. А., Холли Ю. В. Выбор адекватных моделей равновесных систем // Журн. неорган. химии. 1986. 31, № 12. С. 3011—3015.

Поступила в редколлегию 29.10.87

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ K^+ и Ca^{2+}
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Перспективным методом анализа технологических растворов, природных и сточных вод является потенциометрия с ионоселективными электродами. При оценке возможности ионометрического анализа конкретного объекта и разработке методики необходимо учитывать следующие источники погрешностей: влияние матрицы на коэффициенты активности определяемых ионов и диффузионный потенциал; влияние мешающих ионов на мембранные электроды невысокой селективности; уменьшение по сравнению с общей равновесной концентрации определяемого иона за счет реакций с другими компонентами раствора; специфическое влияние матрицы на мембрану ионоселективного электрода (например, влияние липофильных анионов на катионселективные мембраны).

В данной работе исследовалась возможность ионометрического определения ионов K^+ и Ca^{2+} в водных растворах следующего состава: молярная концентрация Ca^{2+} от $1,25 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, K^+ от $5,1 \cdot 10^{-4}$ до $7,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Na^+ от $2,2 \cdot 10^{-3}$ до $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, NO_3^- от $2,9 \cdot 10^{-4}$ до $8,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Cl^- от $2,8 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, F^- от $2,6 \cdot 10^{-6}$ до $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, SO_4^{2-} от $5,2 \cdot 10^{-4}$ до $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, PO_4^{3-} от $1,7 \cdot 10^{-6}$ до $8,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В измерениях использовали электроды ЭМ-К-01 и ЭМ-Са-01; жидкостное соединение в цепи с переносом заполняли 3 моль/л LiCl при определении K^+ и 3 моль/л KCl при определении Ca^{2+} . Э. д. с. измеряли по компенсационной схеме (потенциометр РЗ63-3, рН-метр рН-121 в качестве нуль-инструмента).

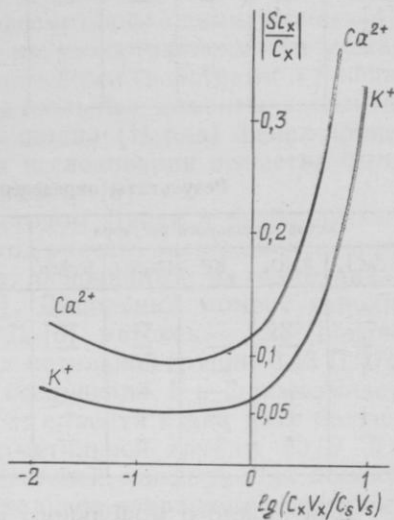
Матрица анализируемого объекта достаточно сложна и непостоянна; ее влияние на коэффициенты активности Ca^{2+} или K^+ и диффузионные потенциалы можно уменьшить, используя метод стандартной добавки [1]. При определении Ca^{2+} и K^+ по методу стандартной добавки объем анализируемого раствора $v_x \doteq 100$ мл, объем добавки стандартного раствора $CaCl_2$ или KCl $v_s = 1$ мл, молярная концентрация стандартного раствора c_s выбиралась в зависимости от определяемой концентрации так, чтобы $1 < c_s v_s / c_x v_x < 10$ [2]. Растворы, моделирующие состав анализируемого объекта, содержали $CaCl_2$, KNO_3 , KF, Na_2SO_4 и фосфатный буфер (эквивалентные количества NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4). Возможные варианты состава модельных растворов выбирали по схеме дробного факторного эксперимента [3], варьируя концентрацию каждого компонента на двух уровнях, соответствующих нижней и верхней границам диапазона определяемых концентраций.

Ионы Ca^{2+} в анализируемых растворах образуют комплексы с SO_4^{2-} , F^- , HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ -ионами. Метод стандартной добавки

позволяет определять общую, а не равновесную концентрацию анализируемого иона, если доля не связанных в комплексы ионов (в данном случае Ca^{2+}) практически не изменяется после введения добавки. Это условие выполняется, если общая концентрация лиганда значительно превышает его расход на образование комплекса. Для оценки погрешности определения Ca^{2+} за счет комплексообразования был рассчитан равновесный состав растворов с молярными концентрациями компонентов, соответствующими нижней или верхней границе исследуемого диапазона концентраций. Расчеты проводили на ЭВМ «Искра-1256» по программе «Равновесие» (А. А. Бугаевский). Расчеты показали, что доля несвязанного Ca^{2+} после введения добавки изменяется наиболее заметно (от $\alpha_{\text{Ca}} = 0,93$ до $\alpha_{\text{Ca}} = 0,97$), если в анализируемом растворе концентрация Ca^{2+} соответствует верхней границе, а концентрации лигандов HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , F^- — нижней границе диапазонов определяемых концентраций. Относительная погрешность определения Ca^{2+} , обусловленная комплексообразованием, составляет при этом около 4 %, что соответствует погрешности измерения э. д. с. 0,5 мВ.

Для оценки погрешности, обусловленной влиянием мешающих катионов Ca^{2+} и Na^+ на функцию электродов ЭМ-К-01 и Na^+ , K^+ на функцию электродов ЭМ-Са-01 использовали коэффициенты селективности, определенные по методике [4]. При определении Ca^{2+} мешающее влияние Na^+ и K^+ пренебрежимо мало — относительная погрешность не превышает 0,1 %. При определении K^+ в растворах с максимальными концентрациями Na^+ и Ca^{2+} относительная погрешность за счет мешающего влияния может достигать 11 %. Для снижения ее необходимы поправки на мешающее влияние, которые рассчитываются по измеренным концентрациям Na^+ и Ca^{2+} и коэффициентам селективности, определенным для каждого экземпляра К-селективного электрода.

Влияние случайных погрешностей измерения э. д. с. (S_E) и определения крутизны градуировочной характеристики (S_k) на результаты определения K^+ и Ca^{2+} исследовано по закону распространения погрешностей. При оптимальных соотношениях $c_s v_s / c_x v_x$, $S_E = 0,5$ мВ и $S_k = 0,8$ мВ, как видно из рисунка, относительное среднее квадратическое отклонение результатов определения K^+ не должно превышать 5 %, Ca^{2+} — 10 %.



Зависимость относительной погрешности определения Ca^{2+} и K^+ от $\lg \frac{c_x v_x}{c_s v_s}$; $S_E = 0,5$ мВ; $S_k = 0,8$ мВ

Таблица 1

Результаты определения Ca^{2+} в модельных растворах

Состав модельного раствора					$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{зад}}$, моль/л	$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{найд}}$, моль/л
CaCl_2	KNO_3	KF	Na_2SO_4	Буфер		
—	+	+	+	+	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
—	—	—	+	+	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
—	—	+	+	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
+	+	+	+	+	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(9,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
+	—	—	—	—	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$(9,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
—	+	+	—	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
—	+	—	—	+	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
—	+	—	+	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
—	—	+	—	+	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Результаты определения K^+ в модельных растворах

Состав модельного раствора					$c(\text{K}^+)_{\text{зад}}$, моль/л	$c(\text{K}^+)_{\text{найд}}$, моль/л
CaCl_2	KNO_3	KF	Na_2SO_4	Буфер		
—	—	—	—	—	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
+	—	—	—	—	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
+	—	—	+	+	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
—	+	—	—	—	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$(4,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
+	+	+	+	+	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$(7,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
—	+	+	—	—	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$

Для каждого модельного раствора проведено 3 параллельных определения Ca^{2+} или K^+ , в каждом определении использовали три однотипных электрода (табл. 1 и 2).

Как видно из таблиц, случайные погрешности при определении Ca^{2+} согласуются с оценками, полученными по закону распространения погрешностей, а при определении K^+ — несколько превышают их. Систематические погрешности в результатах определения K^+ и Ca^{2+} отсутствуют.

Список литературы: 1. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М., 1980. 284 с. 2. Harvai G., Toth K., Pungor E. The precision of potentiometric measurements // Bunsenki kadaku. 1981. 30. № 12. P. 117—124. 3. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960. 430 с. 4. Логинова Л. П., Решетняк Е. А., Гурьева С. Н., Дилаверски Е. Исследование селективности мембранных электродов ЭМ- NH_4 -01 и ЭМ-К-01. Х., 1985. 27 с. Деп. в УкрНИИТИ 12 мая 1985 г. № 992Ук-85 Деп.

Поступила в редколлегию 20.10.88

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ХАЛКОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХИНОЛИНОВОЕ ЯДРО

Дипольные моменты халконов, их производные и гетероциклические аналоги изучались различными авторами [1--3]. 2-Хинолилпроизводные халкона, содержащие в бензольном кольце различные заместители, достаточно подробно рассмотрены одним из нас [4].

В продолжение исследований по изучению зависимости между химическим строением и физико-химическими свойствами α β -ненасыщенных кетонов нами измерены дипольные моменты производных 6-метил-2-хинолил (I ряд) и 6-хинолил (II ряд) фенилпропенонов. Необходимые для проведения исследования вещества были получены и очищены, как описано в работе [5].

Измеряли дипольные моменты методом Дебая в разбавленных растворах бензола при $25+0,02^\circ$. Метод расчета экспериментальных дипольных моментов, а также метод, основанный на аддитивной векторной схеме, описан в работе [1]. Дипольный момент хинолинового ядра принимали равным 2,15 Д [6], метокси — 1,28 Д, этокси — 1,27 Д, карбонильной — 2,75 Д и метильной группы 0,43 Д [7].

Сравнение дипольных моментов соединений 1 и 2 показывает, что он больше у второго на 0,78 Д, т. е. почти в два раза больше дипольного момента, известного для метильной группы (0,37 Д).

Известно, что при введении заместителей, конформация молекулы не изменяется. Следовательно, остальное приращение дипольного момента (0,41 Д) связано с усилением электронного взаимодействия внутри молекулы. Этот факт был отмечен также при изучении электронных спектров рассматриваемых соединений [8]. С введением заместителей в пара-положение бензольного кольца наблюдается дальнейший рост дипольного момента, причем у изопропила он незначителен (0,15 Д), а у метоксизамещенного составляет 0,78 Д (соед. 2--4--1 ряда).

Сравнение дипольных моментов соединений 1 и 5 показывает, что он больше на 0,27 Д у фенил-2-хинолилхалкона, что связано, по-видимому, с большим сопряжением 2-хинолинового цикла с пропеноновой цепью. Интересно, что дипольный момент соединения 1 ближе к дипольному моменту фенилпиридилкетона [9], а соединения 5 — ближе к дипольному моменту самого халкона. Это подтверждает тот факт, что наибольший вклад в величину дипольного момента вносит пропеноновая цепь. Для соединений 1 и 5 одинаковым является фрагмент $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$. Следовательно, суммарный дипольный момент зависит от второго радикала, степени его взаимодействия с акрилфеноновым фрагментом.

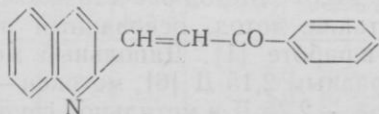
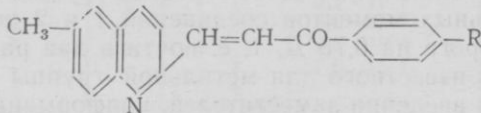
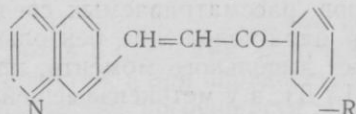
Значения дипольных моментов у пара-замещенных фенил-6-хинолилхалконов увеличиваются в ряду от изопропила к этоксигруппе

незначительно, а по абсолютной величине они ближе к соответствующим халконам.

С целью выяснить конформационное строение изученных кетон-ов мы провели сопоставление экспериментальных дипольных моментов с вычисленными по аддитивной векторной схеме.

Известно, что по способу получения халкон и его производные являются транс-изомерами. Для каждого транс-изомера гетероциклического аналога халкона можно предположить существование четырех копланарных конформаций: анти-*s*-цис, анти-*s*-транс, син-*s*-цис и син-*s*-транс. Син- и анти-формы отличаются тем, что атом азота хинолинового цикла и атом кислорода карбонильной группы находятся по одну или разные стороны связи, соединяющей хинолил с карбонилем.

Экспериментальные и рассчитанные дипольные моменты

№ ряда	№ соединения	Формула	Эксперимент	Расчет, <i>s</i> -цис	
				син	анти
I	1		3,44*		
					
	2	R=H	4,22	5,07	2,56
	3	C ₃ H ₇	4,37	5,29	2,43
	4	CH ₃ O	5,00	5,81	2,40
II					
	5	R=H	3,17	4,25	0,77
	6	CH ₃	3,29	4,56	0,84
	7	C ₃ H ₇	3,20	4,61	0,89
	8	CH ₃ O	3,66	5,36	1,66
	9	C ₂ H ₅	3,93	5,35	1,65

Гетероциклические α , β -ненасыщенные кетоны находятся в *s*-цис конформации, *s*-транс конформация не реализуется из-за значительных стерических препятствий [10].

* Значение дипольного момента взято из работы [4].

Расчет был проведен для всех четырех конформаций. В таблице приведен расчет только для *s*-цис конформаций.

Сравнение показывает, что син- и анти-форма является статистически равновероятной, так как найденные значения *M* незначительно отличаются от полусуммы вычисленных моментов для обеих форм.

Список литературы: 1. *Верховод Н. Н., Верховод В. М., Литвиненко Е. В., Лаврушин В. Ф.* Дипольные моменты метоксипроизводных халкона и его винилогов // Журн. орган. химии. 1969. 5. С. 1441—1446. 2. *Верховод В. М., Робертман А. И., Островская Б. И., Лаврушин В. Ф.* ИК-спектры и дипольные моменты некоторых аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона // Вестн. Харьк. ун-та. 1978. № 175. *Вопр. физ. химии.* С. 92—96. 3. *Савин В. И., Флегонтов С. А., Китаев Ю. П.* Стереохимия и дипольные моменты α , β -ненасыщенных гетероциклических кетонов // Химия гетероциклических соединений. 1972. С. 1331—1335. 4. *Чан Куок Шон.* Синтез и исследование α , β -ненасыщенных кетонов — производных хинолина: Автореф. дис... канд. хим. наук. Х., 1965. 18 с. 5. *Tran Quoc Son, bao Khon hok, Hoa hoc* // *Dei hoc ou nhau.* Hanoi. 1973. N 13. С. 7—11. N 15. С. 2—12. 1975. N 17. С. 12—22. 6. *Cumper C. W., Ginman D. F. A., Redford D. G., Vogel A. J.* The Electric Dipole Moments of aminopyridines and aminoguinolinos // *J. Chem. Soc.* 1963. 3. P. 1731—1735. 7. *Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А.* Дипольные моменты в органической химии. М., 1968. 245 с. 8. *Чан Куок Шон, Сухоруков А. А., Лаврушин В. Ф.* Электронные спектры поглощения хинолилакрилофенонов. К., 1985. 12 с. 9. *Цукерман С. В., Чан Куок Шон, Лаврушин В. Ф.* Дипольные моменты хинолиновых аналогов халкона // Журн. физ. химии. 1966. 40, вып. 1. С. 160—165. 10. *Цукерман С. В., Артеменко А. И., Лаврушин В. Ф.* Дипольные моменты фурановых аналогов халкона // Журн. общ. химии. 1964. 34. С. 3591 — 3596.

Поступила в редколлегию 18.06.87

УДК 547.52/68

Э. Н. ТАРАХНО, канд. хим. наук, *Н. С. ПИВНЕНКО*, канд. хим. наук,
Л. С. ОЛЕЙНИК, *В. Н. ТРОЯН*, канд. хим. наук,
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРОЕНИЕ АНТРОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ 9, 10-АНТРАХИНОНОВ БОРОГИДРИДОМ НАТРИЯ

Превращение 9, 10-антрахинонов в антроны при восстановлении борогидридом натрия протекает через промежуточное образование 9,10-дигидрокси-9, 10-дигидроантраценов с последующей их дегидратацией в кислой среде [1, 2]. Отмечается большая региоспецифичность восстановления в антроны 1-замещенных антрахинонов, чем 2-замещенных, в зависимости от природы заместителя и условий восстановления [2].

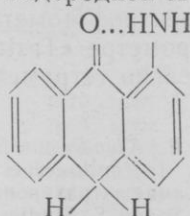
Представляло интерес использовать УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопию для идентификации продуктов восстановления некоторых 9, 10-антрахинонов борогидридом натрия.

Анализ спектральных характеристик продуктов, полученных в настоящей работе, показал, что наличие хлора и метильной группы в продуктах восстановления 2-метил- и 2-хлор-9, 10-антрахинонов приводит к батохромному смещению длинноволновой $\pi-\pi^*$ полосы по сравнению с антроном-9 на 13 нм, в продуктах восстановления 2-амино-9, 10-антрахинона — на 20 нм. Батохромное смещение возможно только при наличии +С-эффектов заместителей. Это будет реализоваться в случае 3-метил-, 3-хлор- и 3-аминоантронов-9, у которых заместитель сопряжен с карбонильной группой. Положение полосы валентных колебаний С=О-группы в ИК-спектрах продуктов восстановления 9, 10-антрахинонов близко к $\nu_{C=O}$ самих антрахинонов и находится в интервале 1640—1670 см^{-1} . По данным работы [2], заместители в 2-положении 9, 10-антрахинона мало сказываются на частоте валентных колебаний С=О группы. Так, в 9, 10-антрахиноне $\nu_{C=O} = 1678 \text{ см}^{-1}$ в CCl_4 . В случае 2-амино-, 2-метил-, 2-хлор-9, 10-антрахинонов полоса колебаний С=О-группы расположена так же, как и в спектре незамещенного 9, 10-антрахинона (1678—1680 см^{-1}). Подобную закономерность можно ожидать и в ряду антрона. По данным Пауля с сотр. [3], сам антрон имеет полосу валентных колебаний С=О при 1667 см^{-1} . В ИК-спектрах полученных нами продуктов восстановления 2-амино-, 2-метил- и 2-хлорантрахинонов наблюдается полоса при 1668 см^{-1} , вероятно, вследствие отсутствия сопряжения R и СО-группы в образующемся 2-R-антроне-9.

Для определения положения метильной группы в продукте восстановления 2-метил-9, 10-антрахинона мы использовали спектры ПМР, в которых четко проявляются два сигнала при 2,42 и 2,27 м. д., которые могут быть отнесены к химическим сдвигам протонов метильных групп 2-метил- и 3-метилантронов-9, образующихся примерно в равных количествах. Эти результаты свидетельствуют об образовании смеси изомерных антронов при восстановлении 2-R-антрахинонов-9, 10.

В электронных спектрах продукта восстановления 1-амино-9, 10-антрахинона наблюдается значительное батохромное смещение $\pi-\pi^*$ -полосы по сравнению с антроном-9. Это можно объяснить лишь при наличии аминогруппы в положении-1, т.е. при региоселективном восстановлении удаленной от заместителя карбонильной группы 9, 10-антрахинона. В таком 1-аминоантроне аминогруппы связана с карбонильной ВВС, что приводит к несколько большему батохромному смещению длинноволновой $\pi-\pi^*$ -полосы, чем следовало ожидать при наличии лишь эффекта сопряжения. В ИК-спектре продуктов восстановления 1-амино-9, 10-антрахинона наблюдается две полосы при 1668 и 1642 см^{-1} . Полосу при 1668 см^{-1} можно отнести к 4-аминоантрону-9, так как 4-аминогруппа в этом соединении не должна существенно влиять на положение полосы С=О-группы из-за отсутствия +С-эффекта. Известно [2], что в антрахинонах заместители в положении 1, способные образовывать с карбонильной группой внутримолекулярную водородную связь (ОН, NH₂-группы), оказывают большое влияние на $\nu_{C=O}$. В резуль-

тате ВВС полоса валентных колебаний карбонильной группы смещается в сторону меньших частот на 30—40 см⁻¹ и более. В связи с этим полосу при 1642 см⁻¹ в продукте восстановления 1-амино-9, 10-антрахинона следует отнести к 1-аминоантрону-9, в котором возможно образование такой водородной связи:

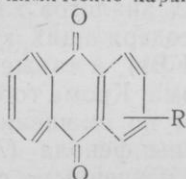


В ИК-спектрах продукта восстановления 1,4-дигидрокси-9, 10-антрахинона также наблюдается расщепление полосы. Один пик при 1668 см⁻¹, который следует отнести к конформеру 1,4-дигидроксиантрона-9 со свободной СО-группой, а полосу при 1642 см⁻¹ к конформеру со связанной ВВС СО-группой.

Таким образом, анализ физико-химических характеристик продуктов восстановления замещенных 9, 10-антрахинона борогидридом натрия приводит к выводу о том, что даже в случае 1-амино-9, 10-антрахинона, где можно было ожидать большей региоселективности, чем в случае 2-замещенного антрахинона, образуется смесь изомерных антронов.

Экспериментальная часть. 1-Амино-, 2-амино-1,4-дигидрокси-9, 10-антрахиноны использовались товарные. 2-Метил- и 2-хлор-9, 10-антрахиноны получали по методике, описанной в работе [4]. Антрахиноны очищали методом колоночной хроматографии на оксиде

Физико-химические характеристики 9, 10-антрахинонов общей формулы



и получаемых на их основе антронов

№ п/п	9, 10-Антрахиноны			Антроны	
	R	ИК	ЭСП в CH ₃ OH	ИК	ЭСП в CH ₃ OH
		ν _{C=O} , см ⁻¹	λ _{макс} , нм Ag e	ν _{C=O} , см ⁻¹	λ _{макс} , нм
1	1-NH ₂	1668 1644	472/3,76	1668 1642	379
2	2-NH ₂	1680	449/3,57	1669	332
3	1,4-(OH) ₂	1625	479/3,72	1668 1642	340
4	2-CH ₃	1678	328/3,70	1668	326
5	2-Cl	1678	327/3,67	1668	326
6	H	1678	330/3,59	1668	312

алюминия с использованием в качестве элюента ацетона. Чистоту контролировали по температуре плавления и постоянству физико-химических параметров. Восстановление 9, 10-антрахинонов борогидридом натрия проводили согласно работе [1].

ИК-спектры записаны на спектрофотометре «Specord-75 JR» в растворах CCl_4 , ЭСП на спектрофотометре «Specord vis» спектры ПМР — измеряли на спектрометре «Tesla BS-487-B», химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана, точность изменений составляет $\pm 0,002$ м. д.

Список литературы: 1. *Griswell T. R., Klanderma B. N.* Studies related to the conversion of 9, 10-anthraquinones to anthracenes // *J. Org. Chem.* 1974. 39. P. 770—774. 2. *Горелик М. В.* Химия антрахинонов и их производных. М., 1983. 295 с. 3. *Paul R. C., Parkash B., Sandu S.* Studies in the complexes of anthrones with metal Halids // *J. inorg. and nucl. chem.* 1966. 28, N 9. P. 1907—1913. 4. *Николенко Л. Н.* Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям. М., 1961. 384 с.

Поступила в редколлегию 02.10.87

УДК 547.572+543.422

Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук, ЧАН КУОК ШОН, канд. хим. наук

ИЗУЧЕНИЕ ХИНОЛИНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Производные хинолина находят применение в качестве лекарственных средств, пестицидов, аналитических реагентов, катализаторов крекинга и т. д. В связи с этим представляют интерес исследования их пространственного строения и реакционной способности (основности). Между тем в литературе практически отсутствуют соответствующие сведения для хинолиновых аналогов халкона.

Мы измерили ИК-спектры 38 хинолинсодержащих карбонильных соединений в твердой фазе (таблетки KBr), а также в растворах четыреххлористого углерода и хлороформа. Кроме того, оценена относительная основность этих соединений по смещению полосы валентных колебаний гидроксильной группы фенола ($\Delta\nu_{OH}$) при образовании последним водородной связи с изученными соединениями в тройных системах кетон — фенол — четыреххлористый углерод (табл. 1 и 2, рис. 1 и 2).

Все исследуемые ненасыщенные кетоны по расположению заместителей у $C=C$ связи являются *E*-изомерами. Это подтверждается не только дипольными моментами [1] и стереоселективностью их синтеза, но и наличием в ИК-спектре полосы поглощения ($970—990\text{ см}^{-1}$), характерной для внеплоскостных деформационных колебаний (ν_{CH}) транс-виниленовой группы. Указанная полоса присутствует в спектре β -(6-хинолил)-акролеина (XXXIV) и отсутствует на спектрограммах альдегидов.

Валентные колебания самой $C=C$ связи ($\nu_{C=C}$) лежат в интервале $1604—1611\text{ см}^{-1}$. Они малочувствительны к влиянию заместителей в ароматическом и хинолиновом ядрах.

Таблица 1

Спектральные характеристики кетонов $\text{HgCH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{n}$

№	R	KBr $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1}		$\Delta\nu_{\text{OH}}$, cm^{-1}	
			CCl_4	CHCl_3	A	B
Hg=6-хинолил						
I	H	1660	1670, 1648	1665, 1638	260	460
I-П	CH_3	1660	1669, 1649	1663, 1639	270	465
I-II	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1658	1669, 1649	1663, 1639	265	467
IV	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1655	1669, 1649	1664, 1640	—	—
V	OCH_3	1654	1667, 1651	1659, 1639	277	460
VI	OC_2H_5	1654	1667, 1648	1658, 1638	278	455
VII	OC_3H_7	1655	1667, 1645	1660, 1638	280	465
VIII	OH_4H_9	1655	1665, 1644	1660, 1639	285	467
IX	OC_5H_{11}	1655	1667, 1648	1660, 1638	—	—
X	NH_2	1650	1663, —	1655, —	—	—
XI	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1648	1659, 1638	1653, —	310	460
XII	NO_2	1661	—	1671, 1651	—	—
Hg=2-хинолил						
XIII	H	1668	1672, 1651	1667, 1644	270	—
XIV	C_2H_5	1661	—	—	—	—
XV	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1660	1669, 1649	1665, 1644	235	—
XVI	OC_2O_5	1656	1667, 1647	1663, 1640	250	—
XVII	OC_3H_7	1659	1667, 1647	1662, 1642	250	—
XVIII	OC_4H_9	1654	1666, 1645	1662, 1639	250	—
XIX	OC_5H_{11}	1660	—	—	—	—
XX	NH_2	1648	1664, —	1657, —	277	—
Hg=6-метил-2-хинолил						
XXI	H	1663	1671, 1650	1668, 1645	220	—
XXII	CH_3	1661	1667, 1648	1664, 1641	242	—
XXIII	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1662	1670, 1649	1664, 1640	—	—
XXIV	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1660	1670, 1650	1663, 1641	—	—
XXV	OCH_3	1652	1666, 1648	1662, 1640	252	—
XXVI	OC_4H_9	1655	1668, 1649	1661, 1638	—	—
XXVII	NH_2	1640	1665, —	1657, —	—	—
Hg=6-метокси-2-хинолил						
XXVIII	H	1660	1670, 1648	1667, 1643	232	—
XXIX	CH_3	1659	—	—	—	—
XXX	OCH_3	1655	1666, —	1661, пер.	260	—
XXXI	NH_2	1649	1664, —	1657, —	—	—
XXXII	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1649	1660, —	1653, —	325	—
Hg=2-нафтил						
XXXIII	H	1660	1669, 1649	1662, 1637	213	—

пер. — перегиб

Поглощение карбонильной группы ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) расположено в интервале 1648—1668 cm^{-1} для α , β -ненасыщенных кетонов и 1674—1712 cm^{-1} для альдегидов. Это хорошо согласуется с данными для халконов и их гетероциклических аналогов [2, 3] и подтверждается с помощью метода Беллами, т. е. смещением соответствующих полос поглощения в низкочастотную область при переходе от

Таблица 2

Спектральные характеристики хинолиналидегидов $\text{Hg}-\text{CH}=\text{O}$

№	Hg	KBr ν_{CO} , cm^{-1}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1}		$\Delta\nu_{\text{OH}}$, cm^{-1}	
			CCl_4	CHCl_3	A	B
XXXIV	$6-\text{C}_9\text{H}_7\text{NCH}=\text{CH}$	1674	1690	1683	245	460
XXXV	$6-\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-$	1694	1705	1701	—	450
XXXVI	$2-\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-$	1712	1716	—	160	412
XXXVII	$6-\text{CH}_3\text{O}-2-\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$	1698	1711	1705	163	420
XXXVIII	$2-\text{C}_{10}\text{H}_7-$	1695	1702	1695	175	—

нейтрального растворителя (четырёххлористого углерода) к протонодонорному (хлороформу). Указанное смещение вызвано образованием Н-комплекса и не наблюдается для полос поглощения $\text{C}=\text{C}$ связи.

Значение $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ заметно зависит от влияния гетероцикла и заместителя в ароматическом кольце. Так, замена 2-нафтила (XXXIII) на 6-хинолил (I) мало сказывается на положении $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, но в случае 2-хинолила (XIII) наблюдается рост $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. Известно, что частоты

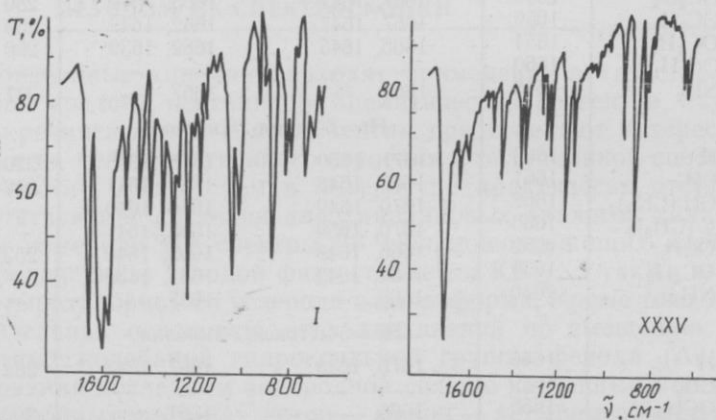


Рис. 1. Кривые поглощения соединений I и XXXV

валентных колебаний зависят от силовой постоянной колеблющейся связи и приведенной массы. Нафтил и хинолил имеют практически одинаковую массу, поэтому указанное выше изменение частоты можно связать только с изменением силовой постоянной, вызванным электроноакцепторным влиянием 2-хинолинового радикала. Введение метильной (XXI) и метоксигрупп (XXVIII) в 6-е положение 2-хинолила приводит к заметному понижению $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в соответствии с их электронодонорным характером. Аналогичным образом влияют заместители, введенные в пара-положение бензольного кольца, а сами величины $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ хорошо коррелируют с σ -константами

Гаммета. Реакционные константы свидетельствуют о том, что в случае 2-хинолинпроизводных ($m=16$; $r=0,90$; $s=1,4$) эффективность влияния заместителей выше, чем у 6-хинолин-изомеров ($m=29$; $r=0,94$; $s=2,9$). Это связано с тем, что электроноакцепторный 2-хинолил усиливает прямое полярное сопряжение карбонильной группы с донорными заместителями. Влияние этого фактора снижается в случае наличия донорного (метильного) заместителя в 2-хинолиле ($m=25$; $r=0,93$; $s=5,0$) и особенно для метоксизамещенных ($m=15$; $r=0,98$; $s=1,1$).

Относительная интенсивность поглощения карбонильной группы и C=C-связи ($D_{C=C}/D_{C=O}$) колеблется в интервале 0,8—1,2, что является характерным признаком *s*-цис конформера, который для исследованных соединений преобладает. Однако уже в твердой фазе присутствует примесь *S*-*транс* конформера, количество которого возрастает при переходе к растворам.

Что касается хинолинового кольца, то в литературе ему приписывают поглощение в областях 1020, 1500 и 1600 см^{-1} . Однако аналогичные полосы имеются в спектрах халкона [2] и ацетофенона [4] и отсутствуют у альдегидов (XXXIV—XXXVII). Поэтому их, вероятно, можно отнести к плоским деформационным колебаниям C—H-связей и колебаниям моно- и дизамещенных бензольных колец. Относительно надежным признаком хинолинового ядра следует считать поглощение при 820—850 и 1325—1360 см^{-1} .

При переходе от твердой фазы к растворам в четыреххлористом углероде полоса поглощения карбонильной группы смещается в высокочастотную область на 8—14 см^{-1} . Это объясняется снижением в растворах диполь-дипольного взаимодействия. Благодаря облегчению свободного вращения в жидкой фазе возрастает доля стерически менее выгодного *s*-*транс* конформера, поглощение которого отчетливо проявляется при 1654—1651 см^{-1} . Тот факт, что расщепление полосы поглощения карбонильной группы в растворе связано с *s*-цис — *s*-*транс* изомеризацией, подтверждается исследованием температурной зависимости ИК-спектра. Указанная выше низкочастотная полоса — *транс* конформера отчетливо проявляется уже при -80°C (например, для кетона I в растворе толуола) и заметно растет по интенсивности с ростом температуры. Основная же (высокочастотная) полоса поглощения с ростом температуры падает. При переходе от четыреххлористого углерода к хлороформу обе компоненты дублета смещаются в низкочастотную область. При этом $\Delta\nu_{C=O}^{s\text{-цис}}$ составляет 3—9 см^{-1} , а $\Delta\nu_{C=O}^{s\text{-транс}}$ — 5—12 см^{-1} и отно-

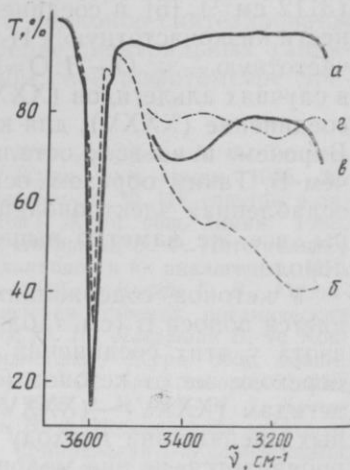


Рис. 2. Кривые поглощения растворов фенола (а) и его смесей с соединениями I (б), IX (е) и XXXV (z)

сительная доля *s*-транс конформера в хлороформе, благодаря более высокой основности, выше.

Как показано нами ранее [5], значения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ более чувствительны к влияниям различных электронных и пространственных факторов.

При рассмотрении полученных данных (см. рис. 2, табл. 1, 2), видно, что в области поглощения гидроксильной группы для большинства соединений четко проявляются три полосы поглощения: узкая при 3610 см^{-1} , обусловленная колебаниями свободной OH группы, и две широких при $3300\text{--}3450$ (полоса А) и 3150 см^{-1} (полоса Б). Сравнение этих полос с таковыми для хинолина (3112 см^{-1}) [6] и соединения (XXXIII) (3400 см^{-1}) позволило отнести низкочастотную к Н-комплексу типа $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$, а более высокочастотную — к $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Аналогичные полосы присутствуют в случаях альдегидов (XXXIV)—(XXXVII). Исключение составляет соединение (XXXV), для которого полоса А очень малоинтенсивна. Впрочем, и во всех остальных случаях полоса А заметно слабее, чем Б. Таким образом, основность атома азота гетероцикла, даже ослабленная электроноакцепторным влиянием карбонильной группы, все же заметно выше, чем таковая для карбонильного кислорода.

У кетонов, содержащих 2-хинолил (XIII)—(XXXII), не наблюдается полоса Б (см. табл. 1). Это связано с экранированием атома азота у этих соединений объемной группой $\text{CN}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ar}$. При переходе же от кетонов (XIII)—(XXXII) к соответствующим альдегидам (XXXV)—(XXXVII), т. е. при уменьшении пространственных препятствий подходу протонодонора к атому азота, полоса Б проявляется, но она малоинтенсивна. Отсутствие полосы Б в спектрах Н-комплекса хинолиновых аналогов халкона с фенолом, вероятно, можно считать аналитическим признаком 2-хинолилизамещенных изомеров.

Значения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ для полосы Б во всех случаях ниже, чем для самого хинолила (498 см^{-1}), ввиду электроноакцепторного влияния карбонильной группы. Следует отметить, что введение заместителя в бензольное кольцо мало влияет на основность атома азота кетонов, содержащих 6-хинолил. При переходе же к альдегиду (XXXV) основность падает вследствие укорочения цепочки сопряженных связей. Приближение электроноакцепторной $\text{C}=\text{O}$ -группы к атому азота приводит к дальнейшему уменьшению основности (сравни XXXV с XXXVI).

Намного более чувствительной к влиянию указанных выше факторов является полоса А. Так, замена 2-нафтила у соединения (XXXIII) на 2-хинолил приводит к уменьшению основности. При оценке электронного влияния хинолила следует учитывать, что он характеризуется положительным эффектом сопряжения и отрицательным индукционным влиянием. У 2-хинолилизамещенных соединений существенную роль играет индукционный эффект, связанный с атомом азота, что и обуславливает снижение основности карбонильной группы.

Заместители, введенные в бензольное и гетероциклическое кольцо, оказывают влияние на протонноакцепторную способность в соответствии с их электронной природой, и $\Delta\nu_{\text{OH}}$ хорошо коррелируют с σ -константами. Значения реакционных констант свидетельствуют о высокой эффективности передачи электронных влияний заместителей. При этом для 2-хинолинзамещенных ($m=100$; $r=0,94$; $s=16$) значительно выше, чем для изомерных 6-хинолинзамещенных ($m=61$; $r=0,98$; $s=4,7$). Это можно связать с тем, что в первом случае сильнее проявляется акцепторное влияние гетероцикла.

При переходе от α , β -ненасыщенных кетонов к альдегидам (XXXIV)—(XXXVIII) основность С=О-группы резко падает, что, вероятно, обусловлено укорочением цепочки сопряженных связей.

Все исследуемые хинолиновые аналоги халконов синтезированы методом кротоновой конденсации. Измерение спектральных характеристик было проведено на инфракрасном спектрофотометре *Record 75IR*, как это описано в [3, 7].

Список литературы: 1. Цукерман С. В., Чан Куок Шон, Лаврушин В. Ф. Дипольные моменты хинолиновых аналогов халкона // Журн. физ. химии. 1966. 30. С. 160—165. 2. Цукерман С. В., Сузов Ю. Н., Лаврушин В. Ф. ИК-спектры и дипольные моменты 4 и 4'-монозамещенных халконов // Журн. общ. химии. 1968. 38. С. 524—529. 3. Цукерман С. В., Сузов Ю. Н., Лаврушин В. Ф. Интегральная интенсивность карбонильных полос поглощения халконов и их аналогов в ИК-спектрах // Журн. общ. химии. 1968. 38. С. 2411—2416. 4. Йоффе Б. В., Костилов Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических молекул. Л., 1976. 286 с. 5. Цукерман С. В., Сузов Ю. Н., Лаврушин В. Ф. Константы ассоциации фенола с халконами и их аналогами // Журн. общ. химии. 1970. 40. С. 874—879. 6. Murthy A. S. N., Rao C. N.R. Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond // Applied Spectroscopy Rev. 1968. 2. P. 69—191. 7. Кутуля Л. А., Сузов Ю. Н., Цуканов И. П., Лаврушин В. Ф. Исследование электронного и пространственного строения некоторых (2-пиразолин-1-ил)замещенных α , β -ненасыщенных кетонов // Журн. общ. химии. 1983. 53. С. 138—148.

Поступила в редколлегию 05.01.88

УДК 541.121/123

А. А. БУГАЕВСКИЙ, Ю. В. ХОЛИН

ВЫБОР СОСТАВА РЕАГЕНТОВ В ОБРАТНЫХ ЗАДАЧАХ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

При поиске моделей равновесных систем, адекватно описывающих экспериментальную зависимость «свойство системы в условиях равновесия» — «начальный состав системы», необходимо выбирать как дискретные переменные — количество сортов и стехиометрические индексы в формулах реагентов, так и непрерывные — константы равновесия реакций в системе. Раньше других были развиты графические методы [1] определения состава и устойчивости комплексов. С появлением ЭВМ широкое применение получил метод «проб и ошибок», в котором формулы гипотетических реагентов выбирают наугад или по схемам, разработанным для частного вида

систем [2, 3]. Затем нелинейным регрессионным анализом [4, 5] определяют константы равновесия, минимизируя по значениям искомым констант такие критериальные функции, как

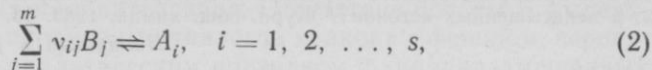
$$s_0^2 = \frac{1}{n-v} \sum_{k=1}^n \omega_k \Delta_k^2, \quad (1)$$

где k — номер экспериментальной точки, v — число рассчитываемых констант, ω_k — статистический вес, Δ_k — невязка между величиной свойства, вычисленной по модели и измеренной экспериментально.

Недавно был предложен оригинальный метод определения стехиометрического состава комплексов [6]. И стехиометрические коэффициенты, и константы устойчивости реагентов рассматривали как непрерывные переменные и рассчитывали путем минимизации функции (1). Модели, в которых стехиометрические индексы сильно отличались от целых чисел, считали недостоверными. Возможности метода [6] еще предстоит исследовать, однако существенный недостаток его очевиден — высокая коррелированность определяемых параметров.

Ранее [7, 8] мы сформулировали правила выбора состава реагентов, включаемых в модель. Предложенные правила использовали при поиске моделей комплексообразования в ряде сложных систем [7—11]. Цель данной работы — дать обоснование и вывод количественных соотношений, на основе которых и определяем стехиометрический состав комплексов.

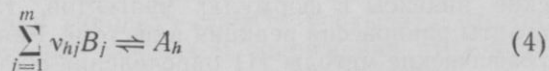
Зададимся пробной моделью. Реакции в системе запишем в форме



где ν_{ij} — стехиометрические коэффициенты, B_j — независимые компоненты [5], A_i — частицы. Для определенности примем, что

$$\Delta = [A_r]^b - [A_r]^a, \quad (3)$$

где величины в квадратных скобках — равновесные концентрации, индексы «в» и «а» означают «вычислено по модели для минимума функции (1)» и «эксперимент». Для испытываемой гипотезы о составе рассчитываем константы равновесия, минимизируя функцию (1). Если испытываемая гипотеза о количестве сортов и составе реагентов не обеспечила согласия s_0^2 и Δ_k с заданной моделью погрешностей, переходим к пополнению модели. Влияние новой гипотетической реакции



на равновесный состав можно выразить через изменение величин t_j^* : $t_j^* = t_j - \nu_{hj} \cdot x_h$, $j = 1, 2, \dots, m$ (5), где t_j — общая (аналитиче-

ская) концентрация компонента B_j [5], x_h — координата [5, 12] реакции (4) в шкале концентраций. Дифференциал невязки Δ равен

$$\begin{aligned} d\Delta &= [A_r] \frac{d \ln [A_r]}{dx_h} dx_h = [A_r] dx_h \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^m v_{rl} P_{jl} \frac{dt_j^*}{dx_h} = \\ &= -[A_r] dx_h \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^m v_{rl} v_{hj} P_{jl}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $P_{jl} = \partial \ln [B_j] / \partial t_l$ — элементы матрицы буферности [5]. По формуле (6) неудобно выбирать коэффициенты v_{hj} так, чтобы обеспечить необходимые знаки поправок $d\Delta$ в точках с наибольшими величинами $[\Delta_k]$. Проще воспользоваться приближенным выражением для P_{jl} в случае, когда осуществлен переход от B_j к B'_j — преобладающим компонентам [5]:

$$P_{jl} \approx \delta'_{jl} / [B'_j], \quad (7)$$

где δ'_{jl} — символ Кронекера. Величина (6) переходит в

$$d\Delta \approx -[A_r] dx_h \sum_{j=1}^m v'_{rl} v'_{hj} / [B'_j]. \quad (8)$$

Упрощенная формула (8) основана на приближенном описании буферных свойств системы, учитывающем только влияние реакции образования из преобладающих компонентов.

При пополнении модели исследуем области составов с одинаковым выбором преобладающих компонентов и большими $|\Delta_k|$. При подборе реакции (4) достаточно обеспечить нужный знак $d\Delta$, за которым следить легко, учитывая равенство нулю некоторых произведений $v'_{rl} v'_{hj}$. Если знаки отклонений одинаковы (скажем, $\Delta_k > 0$), уменьшение $|\Delta_k|$ достигается 1) связыванием преобладающего компонента, относительно более богатого входящими в его состав частицами A_r ; 2) если A_r — преобладающий компонент, то его непосредственным связыванием. Если знак Δ_k меняется в зависимости от знака $\ln \left(\frac{[B'_p]}{v'_{rp}} / \frac{[B'_q]}{v'_{rq}} \right)$ уменьшение $|\Delta_k|$ достигается 3) реакцией, в которой связываются B'_p и B'_q . Выбор состава частицы A_h в соответствии с рекомендацией 3) часто приводит к введению в модель полиядерных комплексов.

Пополнение модели продолжаем до получения согласующейся с оценками экспериментальных погрешностей s_0^2 и устранения anomalно больших $|\Delta_k|$. Исключение реагентов из модели [8, 9] основано на информации, вырабатываемой процедурой сингулярного разложения [13] при регрессионном анализе, и ее сопоставлении с результатами расчетов равновесного состава.

Список литературы: 1. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., 1965. 564 с. 2. Sillén L. G. High-speed computers as a supplement to graphical methods. III. // Acta Chem. Scand. 1964. 17, N 5. P. 1085—1098. 3. Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis

of cations. N. Y., 1975. 489 p. 4. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М., 1983. 360 с. 5. Математические вопросы исследования химических равновесий / Э. С. Шербакова, А. А. Бугаевский, И. К. Карпов и др. Томск, 1978. 231 с. 6. Havel J., Meloun M. Multiparametric curve fitting. IX. // Talanta. 1986. 33, N 5. P. 435—441. 7. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Усовершенствованный метод моделирования равновесных химических систем по данным о концентрации одной из частиц // Укр. хим. журн. 1987. 53, № 6. С. 571—574. 8. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Моделирование равновесий комплексобразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами // Радиохимия. 1987. 29, № 1. С. 29—32. 9. Бугаевский А. А., Мертный С. А., Хищенко Н. Л., Холин Ю. В. Измерения с Cu (II)-селективным электродом при верификации моделей комплексообразования меди (II) с диамино-кислотами // Укр. хим. журн. 1987. 53, № 10. С. 1073—1076. 10. Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Выбор адекватных моделей равновесных систем // Журн. неорганической химии. 1986. 31, № 12. С. 3011—3015. 11. Скопенко В. В., Зайцев В. Н., Холин Ю. В., Бугаевский А. А. Влияние растворителей на состав и устойчивость комплексов переходных металлов с гетероциклическими основаниями, привитыми на поверхность SiO₂ // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Химия и применение неводных растворов». Иваново, 1986. Т. 3. С. 406. 12. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория срoдства. Книга принципов. М., 1982. 136 с. 13. Форсайт Д., Малькольм М., Моулдер К. Машинные методы математических вычислений. М., 1980. 278 с.

Поступила в редакцию 19.02.88

УДК 547.587.51+547.833.6+543.945.24

О. А. ПОНОМАРЕВ, канд. хим. наук, Е. Р. ВАСИНА,
А. О. ДОРОШЕНКО, В. Г. МИТИНА, канд. хим. наук

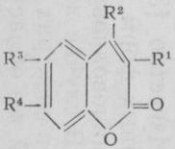
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОСНОВНОСТЬ ЛАКТОНОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОВ В СРЕДАХ ВЫСОКОЙ КИСЛОТНОСТИ

Практическая значимость соединений кумаринового и хинолинового ряда общеизвестна. В то же время многие вопросы, касающиеся реакционной способности этих классов веществ, до сих пор остаются невыясненными. Важным аспектом реакционной способности люминофоров являются их кислотно-основные свойства, используемые для расширения оптического диапазона генерации лазеров [1]. В связи с этим актуальным представляется исследование взаимосвязи структуры основания с его кислотно-основными свойствами. Цель настоящей работы — исследование сравнительной основности производных кумарина и его λ -электронных аналогов — хинолона-2(1H) и изохинолона-1(2H) в средах с высокой кислотностью.

На основании данных квантово-химических расчетов были выявлены наиболее чувствительные к влиянию электронных свойств заместителей центры молекулы и осуществлен направленный синтез соответствующих производных кумарина [2], хинолона-2(1H) и изохинолона-1(2H) (см. табл. 1—3).

Поведение исследуемых соединений в водной серной кислоте удовлетворительно описывается функцией кислотности H_0 , о чем свидетельствуют значения фактора Гаммета m (m вычисляли как

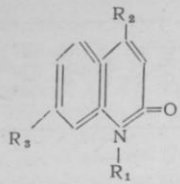
Спектрально-люминесцентные и кислотно-основные характеристики производных кумарина

№ соединения					-pK _a	m	Δν(OH), см ⁻¹	$\frac{\nu_{\text{макс}}^{\sim\text{B}}}{\text{см}^{-1}} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\nu_{\text{макс}}^{\sim\text{BH}^+}}{\text{см}^{-1}} \cdot 10^{-3}$	-pK*	pK
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴							
I	H	H	H	H	6,82 ± 0,12	1,05 ± 0,09	187	31,4	30,9	5,77	1,05
II	H	CH ₃	H	H	5,95 ± 0,10	1,12 ± 0,11	203	31,8	31,5	5,32	0,63
III	H	H	H	CH ₃	6,06 ± 0,04	0,97 ± 0,06	200	31,3	29,4	2,07	3,99
IV	H	OH	H	H	4,42 ± 0,12	1,25 ± 0,11	—	32,8 ^a	33,8	6,52	-2,10
V	H	H	H	OH	5,64 ± 0,10	1,10 ± 0,09	—	31,1	28,8	0,83	4,83
VI	H	H	H	Br	6,96 ± 0,07	1,07 ± 0,08	180	31,4	29,2	2,34	4,62
VII	H	CH ₃	H	CH ₃	5,44 ± 0,08	1,18 ± 0,12	213	31,4	30,1	2,71	2,73
VIII	H	CH ₃	H	OH	4,42 ± 0,07	1,14 ± 0,07	—	30,9	28,7	-0,20	4,62
IX	H	CH ₃	H	OCH ₃	5,34 ± 0,11	1,23 ± 0,06	216	31,0	28,2	-0,54	6,88
X	H	CH ₃	H	Br	6,22 ± 0,15	1,02 ± 0,18	190	31,4	29,8	2,86	3,36
XI	CH ₃	CH ₃	H	OH	4,18 ± 0,14	0,99 ± 0,15	—	31,0	28,6	-0,86	5,04
XII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	H	OH	4,45 ± 0,15	0,95 ± 0,18	—	30,8	28,4	-0,59	5,04
XIII	H	CH ₃	H	NH ₃ ⁺	7,38 ± 0,03	1,05 ± 0,02	—	32,2	33,0	9,06	-1,68
XIV	H	CH ₃	H	NH(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	7,40 ± 0,07	1,13 ± 0,06	—	32,2	33,0	9,08	-1,68
XV	H	CH ₃	OCH ₃	H	5,69 ± 0,04	1,01 ± 0,03	215	29,2	28,0	3,17	2,52

Примечание: ^a) В метаноле.

Таблица 2

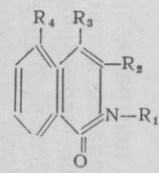
Спектрально-люминесцентные и кислотно-основные характеристики производных хинолона-2 (1Н)

№				-pK _a	-pK _a *	ΔpK _a	m	ν _{макс} ^В · 10 ⁻³ см ⁻¹	ν _{макс} ^{ВН+} · 10 ⁻³ см ⁻¹
	R ₁	R ₂	R ₃						
1	H	H	H	0,34 — 0,04	1,81	1,47	1,11—0,10	30,9	32,9
2	CH ₃	H	H	0,32 — 0,05	1,58	1,26	0,95—0,15	30,7	32,0
3	H	CH ₃	H	-0,15 — 0,03	1,95	2,10	0,98—0,15	31,15	33,65
4	CH ₃	CH ₃	H	-0,17 — 0,04	2,88	3,05	1,10—0,09	30,9	33,7
5	H	CH ₃	CH ₃	-0,38 — 0,04	-1,48	-1,10	1,08—0,08	31,15	31,8
6	H	CH ₃	Br	0,36 — 0,08	2,36	2,00	0,92—0,18	31,0	31,7
7	H	CH ₃	$\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	0,69 — 0,06	3,06	2,37	0,94—0,17	31,3	32,3
8	H	CH ₃	$\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,75 — 0,03	3,21	2,46	1,06—0,08	31,2	32,3

тангенс угла наклона зависимости логарифма степени ионизации от Н₀). Анализ приведенных в таблицах величин pK_a для соединений всех рядов свидетельствует о существенно более низкой основности производных кумарина по сравнению с изохинолонами и хинолонами. Последние являются наиболее основными среди исследуемых рядов соединений. Различия в основности можно объяснить более выраженным электронодонорным характером атома азота амидной группировки по сравнению с атомом кислорода лактонного цикла, что должно приводить к большему заряду электронной плотности на кислороде карбонильной группы производных изохинолона-1 (2Н) и хинолона-2 (1Н). Это предположение согласуется с данными квантово-химического расчета распределения π-электронной плотности на атомах молекул кумарина и хинолона-2 (1Н) (табл. 4).

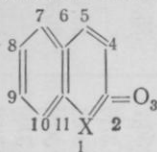
Весьма интересным оказался тот факт, что спектральные проявления протонирования для всех исследуемых соединений значительно отличаются от таковых для модельных ненасыщенных карбонильных соединений ациклического строения. Известно [3], что максимумы в спектрах поглощения протонированных форм карбонильных соединений существенно смещены в длинноволновую область относительно спектров нейтральных форм. В случае же производных кумарина и изохинолона-1 (2Н) полосы в спектрах поглощения протонированных форм расположены в той же области, что и соответствующие полосы в спектрах нейтральных форм (см. табл. 1, 2). Для производных хинолона-2 (1Н) ν_{макс}^{ВН+} длинноволновых полос в спектрах протонированных форм смещены даже гипсохромно относительно однотипных полос в спектрах нейтральных форм. Отмеченные особенности спектрального поведения протонированных форм исследуемых соединений вызвали необходимость

Спектрально-люминесцентные и кислотно-основные характеристики производных изохинолона -1 (2Н)

№ соединения					m	$\Delta\nu$ (OH) cm^{-1}	B		BH ⁺		$\text{pK}_{\text{BH}^+}^*$	ΔpK	
	R_1	R_2	R_3	R_4			pK_{BH^+}	$\tilde{\nu}^a_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$	$\tilde{\nu}^f_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$	$\tilde{\nu}^a_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$			$\tilde{\nu}^f_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$
								cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}			cm^{-1}
I	H	H	H	H	1,21	0,97	—	30,9	27,1	31,1	27,6	1,8	0,59
II	CH ₃	H	H	H	2,00	0,99	295	31,0	27,0	31,1	27,7	2,8	0,80
III	H	H	H	OH	1,50	0,97	—	30,2	26,7	29,1	24,2	-1,0	-2,5
IV	H	H	H	OCH ₃	1,43	0,95	—	30,3	26,9	29,0	24,2	-1,5	-2,93
V	H	H	H	NH ₃ ⁺	2,40	1,00	—	30,6	25,8	31,0	27,4	3,3	0,9
VI	H	H	H	NO ₂	2,48	0,97	—	27,4	—	29,4	—	6,7	4,22
VII	CH ₃	H	H	HCOCH ₃	2,5	0,95	—	30,5	26,3	30,8	27,0	3,5	1,00
VIII	CH ₃	H	H	NH ₃ ⁺	2,9	1,01	—	30,7	25,7	31,0	27,4	4,0	2,99
IX	CH ₃	H	H	NO ₂	3,18	0,95	247	27,0	—	29,4	—	8,2	7,25
X	CH ₃	H	Br	H	2,66	0,97	269	30,4	25,1	30,2	26,7	3,5	0,84
XI	CH ₃	H	HCOCH ₃	H	2,54	0,91	—	30,9	26,7	30,9	26,0	3,4	0,86
XII	CH ₃	H	COCH ₃	H	3,58	0,97	239	31,0	—	30,2	—	—	—
XIII	CH ₃	H	CHO	H	3,8	0,80	215	30,9	—	29,4	—	—	—
XIV	CH ₃	H	NO ₂	H	5,8	1,03	189	27,5	—	30,8	—	9,5	3,70
XV	H	COOCH ₃	H	H	1,8	0,95	—	29,9	24,1	30,3	26,6	4,0	2,20

определения природы протонированного комплекса, поскольку в молекулах рассматриваемых соединений существуют возможность протонирования либо по карбонильному центру, либо по атому кислорода или азота лактонной и циклических амидных группировок. В соответствии с данными квантово-химических расчетов (табл. 4), свидетельствующими о существенно большем π -электронном заряде на атоме кислорода карбонильной группы по сравнению с атомом азота циклической амидной группировки и атомом кислорода лактонного цикла, можно высказать предположение, что центром протонирования для исследуемых соединений является карбонильная группа. С целью подтверждения данного предположения была изучена протоноакцепторная способность на стадии образования водородной связи для производных кумарина и изохинолона-1(2Н). Протоноакцепторная способность охарактеризована с помощью частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенола $\Delta\nu(\text{OH})$, образующего водородную связь с карбонильными группами молекул исследуемых соединений (см. табл. 1, 3).

Таблица 4
 π -Электронные заряды (q_μ) и их изменение при возбуждении ($\Delta q_\mu = q_\mu^{S_1} - q_\mu^{S_0}$) для молекул кумарина и хинолона-2 (1Н)



№ атома (μ)	q_μ		$-\Delta q_\mu$	
	X=O	X=NH	X=O	X=NH
1	0,236	0,368	-0,070	-0,167
2	0,226	0,190	0,036	0,021
3	-0,446	-0,483	-0,045	-0,111
4	-0,012	-0,013	0,064	0,116
5	0,050	0,031	0,109	0,138
6	-0,041	-0,050	-0,056	-0,053
7	0,015	0,015	0,132	0,132
8	-0,010	-0,019	-0,115	-0,111
9	0,019	0,017	0,052	0,090
10	-0,038	-0,050	0,021	0,008
11	0,008	-0,006	-0,130	-0,062

Наличие хорошей корреляции между величинами pK_a и $\Delta\nu(\text{OH})$ по уравнению (1) для производных кумарина и по уравнению 2 для производных изохинолона-1(2Н)

$$pK_a = -14,367 + 0,0414 \Delta\nu(\text{OH})$$

$$r = 0,961; \quad (1)$$

$$pK_a = -12,360 + 0,0360 \Delta\nu(\text{OH})$$

$$r = 0,986 \quad (2)$$

свидетельствует об однотипности реакционного центра, взаимодействующего с протоном при образовании Н-комплекса и при протонировании. Таким образом однозначно доказано, что приведенные в табл. 1, 2, 3 константы pK_a характеризуют процесс протонирования исследуемых соединений по карбонильным группам.

Весьма интересным представляется сопоставление количественных параметров основности исследуемых рядов соединений в S^0 и S^1 состояниях. Хорошо известно, что основность карбонильных соединений при переходе их в возбужденное состояние существенно возрастает (более 6 ед. pK) [4]. Анализ соотношения рассчитанных с помощью термодинамического цикла Ферстера [5] величин pK^* (см. табл. 1—3) с соответствующими величинами pK для основного состояния свидетельствует о том, что для исследуемых соединений

закономерность в изменении основности при переходе в возбужденное состояние значительно отличается от отмеченной выше для ненасыщенных карбонильных соединений. Так, например, для незамещенного кумарина (табл. 1) происходит лишь незначительное увеличение основности ($\Delta pK = 1,05$), а для хинолона-2(1H) и изохинолона-1(2H) основность падает при переходе к возбужденному состоянию. Снижение основности наблюдается также для соединений исследуемых рядов с электроноакцепторными заместителями (см. табл. 1, 2, 3). Обнаруженная закономерность в изменении основности исследуемых соединений при переходе от основного к возбужденному состоянию вполне согласуется с результатами расчета (табл. 4), согласно которым на атоме кислорода карбонильной группы молекул кумарина и хинолона-2(1H) происходит уменьшение заряда при возбуждении. Наличие гипсохромного смещения $\tilde{\nu}_{\text{макс}}$ длинноволновых полос в спектрах поглощения молекул кумарина и хинолона-2(1H) при переходе от нейтральных к протонодонорным растворителям также связано с уменьшением π -электронного заряда на кислороде карбонильной группы, приводящим к ослаблению водородной связи в возбужденном состоянии молекул. Перераспределение электронной плотности при возбуждении, как следует из результатов экспериментального исследования дипольных моментов производных изохинолона-1(2H) в основном и возбужденном состояниях [6], происходит от атома кислорода карбонильной группы на бензольный фрагмент молекулы. Такому переносу заряда при возбуждении препятствует введение в молекулы исследуемых соединений электронодонорных заместителей. Так, для производных хинолона-2(1H) и изохинолона-1(2H) с электронодонорными заместителями (соед. V, табл. 2, и соед. III, IV, табл. 3) наблюдается незначительное увеличение основности в возбужденном состоянии, а для соответствующих производных кумарина (табл. 1) величины $\Delta pK = pK - pK^*$ достигают уже 4—6 ед. pK . На основании приведенных данных можно предположить, что отмеченная закономерность в изменении основности при возбуждении соединений, не содержащих донорных заместителей, является, по-видимому, общей для лактонов и циклических амидов.

Список литературы: 1. Dienes A., Shank C. V., Trozzolo A. M. Evidence for Exciplex Laser Action in Coumarine Dyes by Measurement of Stimulated Fluorescence // Appl. Phys. Lett. 1970. 17, N 15. P. 189—191. 2. Pechman H. Neue Bildungsweise der Coumarine. Synthese des Daphetins. I // Ber. 1884. 17, N 1. S. 929—936. 3. Лаврушин В. Ф., Пономарев О. А., Тарахно З. Н., Митина В. Г. О кислотно-основном взаимодействии арилиденпроизводных β -дикетоннов // Докл. АН УССР. 1980. № 8. С. 38—41. 4. Мартынов И. Ю., Демьяшкевич Б. А., Уженинов Б. Н., Кузьмин М. Г. Реакции переноса протона в возбужденных электронных состояниях ароматических молекул // Успехи химии. 1977. 46, вып. 1. С. 3—31. 5. Forster T. Electrolytische Dissoziation angeregter Molekule // Z. Elektrochem. 1950. 54, N 1. S. 42—46. 6. Дорошенко А. О., Пономарев О. А., Митина В. Г. Дипольные моменты производных 1(2H)-изохинолона в основном и возбужденном состояниях // Журн. общ. химии. 1985. 56, вып. 4. С. 873—877.

Поступила в редколлегию 05.01.88

СОДЕРЖАНИЕ

Мчедлов-Петросян Н. О., Калембет О. А., Ариас Кордова Э. Таутомерия родаминов. I	3
Калугин О. Н., Вьюнник И. Н. Современное состояние теории концентрационной зависимости электрической проводимости электролитных растворов	18
Мирошник Л. В. Влияние растворителя на образование высокомолекулярных комплексных соединений	29
Горбачь Н. Д., Шишолок Л. А., Вева Л. П. Исследование взаимодействия в системах $\text{CoSO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\text{—NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$	41
Колесников В. Н., Дубровская М. Н., Корниенко В. П. Термическое разложение оксалатов щелочноземельных металлов	45
Калугин В. Д., Опалева Н. С., Воронко Л. Ю. Процессы на границе сульфид свинца / растворы щелочи и эффекты увеличения электрической проводимости PbS-слоев	47
Ларин В. И., Поливанцев С. В. К вопросу о природе температурных эффектов при электролизе	51
Ларич В. И., Горобец С. Д., Хоботова Э. Б., Егоркин Н. И. Влияние хлорид-иона на растворение меди	55
Арцебашев Г. В., Дрозд А. В., Перьков И. Г. Сравнение методов моделирования передачи погрешностей при одновременном определении концентраций	59
Костромича Н. А., Бугаевский А. А., Холин Ю. В., Мерный С. А. Расчет констант равновесия в системе РЗЭ — глюконовая кислота по данным рН-метрического титрования	62
Логинава Л. П., Мчедлов-Петросян Н. О. Количественные характеристики индикаторов Фаянса	65
Логичова Л. П., Решетняк Е. А., Пушкарь С. А. Потенциометрическое определение K^+ и Ca^+ в многокомпонентных водных растворах	72
Шон Чан Куок, Верховод В. М., Харченко И. В., Верховод Н. Н. Дипольные моменты халконов, содержащих хинолиновое ядро	75
Тарахно З. Н., Пивненко Н. С., Олейник Л. С., Троян В. Н., Лаврушин В. Ф. Спектральные характеристики и строение антронов, полученных восстановлением 9,10-антрахинонов борогидридом натрия	77
Суров Ю. Н., Шон Чан Куок. Изучение хинолиновых аналогов халкона методом ИК-спектроскопии	80
Бугаевский А. А., Холин Ю. В. Выбор состава реагентов в обратных задачах моделирования равновесий в растворах	85
Пономарев О. А., Васина Е. Р., Дорошенко А. О., Митина В. Г. Сравнительная основность лактонов и циклических амидов в средах высокой кислотности	88

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 340

Химия и термодинамика
координационных
соединений

Редактор *З. Н. Щегельская*
Художественный редактор *Т. П. Короленко*
Технический редактор *Л. Т. Ена*
Корректор *Л. Н. Быкова*

ОИБ № 13753
Сдано в набор 04.08.89. Подписано в печать 25.09.89. БЦ 15810. Формат 60×90/16.
Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 6.
Усл. кр.-отт. 6,25. Уч.-изд. л. 7. Тираж 500 экз. Изд. № 1129. Зак. 9-319.
Цена 95 к. Заказное

Издательство при Харьковском государственном университете.
310003 Харьков, ул. Университетская, 16.

Книжная фабрика им. М. В. Фрунзе,
310057, Харьков-57, Донец-Захаржевского, 6/8.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ДЛЯ АВТОРОВ СБОРНИКА

1. Рукописи статей, направляемые в редакцию сборника, должны сопровождаться разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнена данная работа.

2. Объем статьи не должен превышать 10—12 страниц машинописного текста, включая список литературы, таблицы.

Рукопись подается в двух экземплярах, напечатанная на машинке через два интервала только на черной ленте, включая сноски, таблицы и примечания на одной стороне стандартного листа белой бумаги. На полях рукописи необходимо карандашом указать место расположения рисунков или таблиц. Сокращение слов в таблице не допускается.

В тексте разрешаются только общепринятые сокращения (т. е. и т. д., и т. п., и др.). Иностранный текст, если нет машинки с иностранным шрифтом, вписывается от руки.

Формулы должны быть разборчиво написаны от руки тушью или черными чернилами (буквы вдвое больше печатных). Следует четко разграничивать индексы и показатели степени, прописные и строчные буквы. Буквы одинакового начертания — *c, k, v, w, s, z, x, y, p* подчеркивать: прописные (большие) — двумя черточками снизу, строчные (малые) — двумя черточками сверху. Особенно аккуратно следует выписывать сходные по начертанию буквы: *h* и *n*, *l* и *e*, *g* и *q*. Необходимо четко отличать штрихи от единиц. Все греческие буквы обводить красным карандашом. Готический шрифт редакция просит не употреблять.

Иллюстративный материал (из расчета не более 5 рис. на 1 уч.-изд. л.) прилагается отдельно в двух экземплярах и выполняется на кальке, ватмане или фото. На обороте каждого рисунка указываются номер его, фамилия автора и название статьи. Подписи к рисункам следует прилагать на отдельном листе в конце статьи. На первых экземплярах рисунков буквенных и цифровых обозначений не давать.

Цифра в тексте, указывающая ссылку на литературу, заключается в квадратные скобки. В список литературы включаются только те работы, на которые ссылается автор статьи. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

В сборнике печатаются только те статьи, которые нигде не опубликованы и не переданы в редакции других журналов.

В конце рукописи должны быть указаны название учреждения, в котором выполнена работа, имя, отчество, фамилия автора, домашний адрес, дата, подпись.

