

Мэссона соблюдается для сильных электролитов в водных растворах в широком интервале температур и концентраций (вплоть до насыщения). Правило  $\sqrt{c}$  выполняется и для других свойств — теплоемкостей, сжимаемостей, термического расширения электролита, парциально-молярного объема и т. д. Линейная функция квадратного корня из молярной концентрации выполняема для кажущихся молярных объемов электролитов в неводных и смешанных растворителях, что позволяет предположить определенную общность в поведении концентрированных растворов электролитов. В этой связи эмпирические зависимости, подобно формуле Мэссона, представляют большой теоретический интерес и могут быть использованы при построении теоретических концепций для концентрированных растворов [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетьяниц М. Х. Химическая термодинамика. М., «Химия», 1975. 583 с.
2. Хименко М. Т. Рефрактометрическое исследование растворов. Дис. на соиск. учен. степени, канд. хим. наук. Харьков, 1970. 299 с.
3. Хименко М. Т. Использование рефрактометрических данных для расчета поляризуемости и радиуса частиц в растворе. — «Журн. физ. химии», 1969, т. 43, с. 1861—1864.
4. Хименко М. Т., Бугаевский А. А. Кажущиеся молярные объемы некоторых солей в воде и метаноле. — «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, с. 2144. Деп. № 612073 от 14 мая 1973 г.
5. Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. Кажущиеся молярные объемы салицилата и хлорида натрия в воде и глицерин-водных смесях. — «Журн. физ. химии», 1977, т. 51, с. 278. Деп. № 2781-76 от 20 июля 1976 г.
6. Микулин Г. И. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л., «Химия», 1968. 372 с.

УДК 539.171

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

#### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ К ВОДЕ НА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СИ-ИОНА

Для решения важнейших вопросов теории растворов (механизм и энергетика сольватации, структура растворов, расчет коэффициентов активности и т. д.) необходимы сведения о способности частиц к поляризации в различных средах. Количественной мерой этой способности является поляризуемость, определяемая как дипольный момент, индуцированный в данной частице внутренним полем с напряженностью, равной 1. Среди методов определения поляризуемости частиц следует выделить методы, основанные на рефрактометрических и диэлькометрических измерениях и соответствующих моделях и теориях диэлектриков [1—3]. Эти методы не только доступны и просты, но и позволяют оценивать одновременно с поляризуемостью эффективные размеры частиц, ионов и молекул.

В литературе имеются сведения о различной поляризуемости частиц в разных растворителях [4]. Однако их недостаточно. Настоящая работа посвящена изучению влияния добавок этиленгликоля к воде на поляризуемость и эффективный радиус  $\text{Cl}^-$ -иона. Измерены показатели преломления и плотности растворов  $\text{NaCl}$  в воде, этиленгликоле и их смесях в интервале молярных концентраций 0,05—3,0 (практически до насыщения). Методика измерений дана в работе [5]. Для расчета поляризуемости и радиуса  $\text{Cl}^-$ -иона использован метод Беттхера [3]. Выбор  $\text{NaCl}$  в качестве объекта исследования обусловлен тем, что оба иона построены по типу благородных газов, сферичны и хорошо удовлетворяют требованиям Онзагеровской модели диэлектрика, лежащей в основе метода Беттхера. Принято считать, что катионы типа  $\text{Na}^+$ -иона поляризуются мало [1—3], следовательно, весь эффект можно связать с анионом. Кроме того,  $\text{NaCl}$  обладает хорошей растворимостью в этиленгликоле, поэтому представлялось возможным исследовать широкий диапазон добавок последнего к воде.

На рис. 1 представлена в качестве примера функция Беттхера для  $\text{Cl}^-$ -иона в воде и некоторых смесях. Как видно, зависимость нелинейна. Кривые расходятся веерообразно, причем при содержании этиленгликоля, близком 70% и выше, практически совпадают с кривой для чистого этиленгликоля. Поляризуемость и радиус  $\text{Cl}^-$ -иона получали по способу наименьших квадратов из линейных участков функций Беттхера, построенных для фиксированного состава растворителя и меняющихся концентраций соли. Линейные участки соответствуют концентрированным растворам. Полученные результаты представлены как функции состава (рис. 2), добавки этиленгликоля к воде вызывают уменьшение поляризуемости и радиуса  $\text{Cl}^-$ -иона. Особенно существенно влияние первых добавок этиленгликоля, затем уменьшение замедляется и при добавлении примерно 70% этиленгликоля достигается практически постоянное значение поляризуемости  $\text{Cl}^-$ -иона, равное значению в чистом этиленгликоле. Постоянное значение радиуса достигается несколько раньше — приблизительно при 50% этиленгликоля в смеси. Следует отметить, что при переходе от воды к этиленгликолю изменение поляризуемости более заметное, чем радиуса  $\text{Cl}^-$ -иона.

Способность частицы к поляризации, естественно, определяется ее окружением. В свою очередь частица оказывает существенное влияние на свойства окружающего ее растворителя. Полученные нами величины учитывают как брутто-эффект эти изменения. Всякое нарушение функции распределения в окружающей частицу среде скажется на ее поляризуемости и эффективном радиусе и тем более заметно, чем более существенны нарушения функции распределения. Первые добавки этилен-

гликоля к воде, вероятно, сильно изменяют окружение ионов, разрушая или стабилизируя структуру воды как растворителя [6]. Можно предположить, что уменьшение поляризуемости  $\text{Cl}^-$ -иона при переходе от воды к этиленгликолю в определенной степени обусловлено различием поляризующей способности

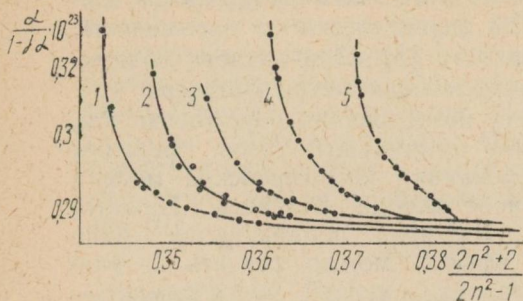


Рис. 1. Функция Беттхера для  $\text{Cl}^-$ -иона в смесях этиленгликоля с водой: 1 — 0; 2 — 1,69; 3 — 3,47; 4 — 7,49; 5 — 12,40 мольн. % этиленгликоля.

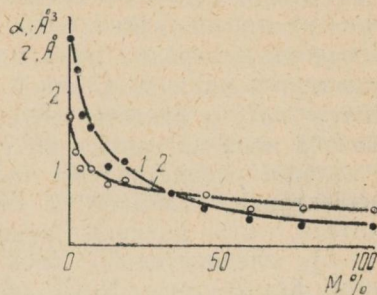


Рис. 2. Зависимость поляризуемости (1) и радиуса (2)  $\text{Cl}^-$ -иона от состава смешанного растворителя.

молекул растворителей. Как известно, поляризуемость молекул воды значительно меньше поляризуемости молекул этиленгликоля (1,38 [7] и 4,89  $\text{\AA}^3$  [8] соответственно). Следовательно, поляризующая способность молекул воды выше и поляризуемость  $\text{Cl}^-$ -иона в воде должна быть больше. Действительно, она на порядок выше в воде, чем в этиленгликоле (2,76 и 0,27  $\text{\AA}^3$  соответственно). Подобная картина наблюдается и в изученных ранее ацетон-водных смесях [9]. Влияние добавок ацетона к воде на поляризуемость  $\text{Cl}^-$ -иона такое же, как и этиленгликоля. Значение поляризуемости молекул очень близко к значению поляризуемости молекул этиленгликоля и равно 5,05  $\text{\AA}^3$  [10]. Прямое сопоставление свойств смешанных растворителей облегчается близостью молекулярных весов ацетона и этиленгликоля, благодаря чему наблюдаемая на рис. 2 зависимость существенно не изменится при переходе к другим видам концентраций. Добавки же метанола к воде, поляризуемость молекул которого меньше отличается от поляризуемости молекул воды [7], практически не вызывают изменения поляризуемости  $\text{Cl}^-$ -иона [11].

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии природы растворителя на способность ионов к поляризации пока только качественно. Для поиска корреляционных зависимостей между различными свойствами растворителей или органических компонентов смешанного растворителя и поляризуемостью ионов необходимы новые экспериментальные данные.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л., «Химия», 1974. 400 с.
2. Баданов С. С. Структурная рефрактометрия. М., Изд-во Московск. ун-та, 1959. 224 с.
3. Böttcher C. J. F. Theory of electric polarisation. Elsevier Amsterdam—London—New-York, 1952, s. 823.
4. Buskingham A. D., Stiles P. J., Ritchie G. D. Theory of the solvent effect on the molar refraction, polarisation, Kere and Cotton—Morton constants of solutes. — «Trans. Faraday Soc.», 1971, vol. 67, s. 577—582.
5. Хименко М. Т. Использование рефрактометрических данных для расчета поляризуемости и радиуса частиц в растворе.— «Журн. физ. химии», 1969, т. 43, с. 1861—1864.
6. Самойлов О. Я., Рабинович И. Б., Дудникова К. Т. О влиянии малых добавок второго компонента на структуру жидкости. — «Журн. структурн. химии», 1965, т. 6, с. 768—771.
7. Справочник химика. Т. I. Л.—М., Гостехиздат, 1963. 386 с.
8. Поляризуемость и радиус этиленгликоля. — «Журн. физ. химии», 1972, т. 46, с. 1772—1774. Авт.: М. Т. Хименко, Н. Н. Гриценко, Л. П. Цыбизова и др.
9. Хименко М. Т., Бана В. Н. Поляризуемость и радиус хлорид-иона в ацетон-водных смесях. — «Журн. физ. химии», 1972, т. 46, с. 1772—1774.
10. Хименко М. Т., Бугаевский А. А. Использование рефрактометрических данных для изучения влияния растворителя на поляризуемость и размеры ионов в растворе. — «Журн. физ. химии», 1974, т. 48, с. 1314.

УДК 628.337

*С. Г. ТЕЛЕТОВ*, канд. хим. наук,  
*Т. Н. КОЗЬЯКОВА*,  
*М. А. КАЛМЫКОВ*,  
*С. Ф. ЧУПРИНА*

### ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО КОАГУЛИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ И СУСПЕНДИРОВАННЫХ ВЗВЕСЕЙ ГИДРООКИСИ ЖЕЛЕЗА. СООБЩЕНИЕ I

В статье [1] одним из авторов рассмотрено явление электрофоретического коагулирования золя и влияние поля в широком интервале приложенного напряжения.

Настоящая работа посвящена моделированию производственных условий осаждения шламов окислов металлов в промышленном стоке на оригинальной конструкции электрокоагулятора и анализу некоторых результатов полупромышленных и промышленных испытаний. При исследовании золя гидроокиси железа [1] представлялось важным выяснить влияние концентрации дисперсной фазы в процессе электрофоретического коагулирования золя. Измерения проводили по методу макроэлектрофореза. Выбор напряжения поля сделан на основании результатов, полученных ранее [1]. Единым связующим является общность природы поверхностных свойств гидроокиси железа, определяющих адгезионные взаимодействия со средой несмотря на наличие существенных различий в дисперсной характеристике (гидравлической крупности) рассматриваемых

систем. Распространение общего подхода на суспензии окислов металлов проведено на основании физической теории устойчивости и коагуляции лиофобных суспензий и зольей ДЛФО и допустимо [2] из-за высокого содержания в их составе гидроокиси железа (до 70%). В таблице приведена полная характеристика исследуемого золя. Измерение рН проводили на приборе ЛПУ-01. Электропроводность золя и боковой жидкости измеряли на приборе «Р» и «С» с помощью сосуда Аррениуса. Боковую жидкость готовили по обычной методике, подобрав ее электропроводность весьма близкой по значению электропроводности золя. Расчет производили на величину удельной электропроводности. Содержание  $Fe_2O_3$  (в г/л золя) определяли по методу перманганатометрии. Ультрафильтрат получали с помощью багарейной установки для ультрафильтрации [3]. В таблице сопоставлены данные времени полной коагуляции и осаждения коагулята для исходного золя, а также для разведенного в два и четыре раза. Как видно из таблицы, это время при разведении золя вдвое резко сокращается и продолжает сокращаться при большем разведении (в 4 раза). Аналогично влияние роста напряжения\*, однако дальнейшие наблюдения постепенно становятся несопоставимыми. При большем разведении это время (~ 15 мин) характеризует лишь переход в периоде коагуляции. Так, образовавшиеся в этом случае суспендированные частицы подвергаются конвекционному движению в вертикальном столбе прибора (электрофоретической ячейке) без заметного осаждения их даже за весьма длительный промежуток времени. Зафиксированный факт важен для практики. Он наглядно свидетельствует о влиянии концентрационного фактора на агломерацию образовавшихся частиц в переходе от коагуляционного процесса к седиментационному. Граница осаждаемости, обнаруженная нами экспериментально, хорошо подтверждается имеющимися в литературе данными. Так, при концентрации около  $1 \text{ кг/м}^3$  частицы еще «... как правило соударяются»

Влияние разведения золя на время коагуляции в поле электрофореза при 500 вольтах

Золь $Fe(OH)_3$	Характеристика				Содержание $Fe_2O_3$ г/л	Время коагуляции, мин
	ζ-потенциал, мв	рН	$\kappa_z$	$\kappa_y$		
Исходный золь	70	4,8	—	—	2,9	60
Разведенный ×2	—	4,8	—	—	1,41	22
Разведенный ×4	—	4,9	—	—	0,72	15

Примечание.  $\kappa_z$  и  $\kappa_y$  — удельная электропроводность золя и ультрафильтрата,  $ом \cdot см^{-1}$ .

\* При 600 в время коагуляции немного более 15 минут.

[4], в нашем случае (см. таблицу) эта величина составляет  $0,7 \text{ кг/м}^3$ .

Пожалуй, при коагуляции электролитами не приходится наблюдать столь четкого разграничения обычно совокупно протекающих процессов. Здесь несомненно сказывается разведение золя, но, вероятно, в этом проявляется специфика действия электрического поля на выделение и характер коагулята.

*Влияние расстояния между электродами.* Это влияние прослежено экспериментально для четырех значений расстояний между электродами. Как и ранее, сохранялся тот же объем исследуемого золя (9 мл). Сокращение расстояния между электродами  $l$  осуществлялось только в объеме боковой жидкости. С уменьшением этого расстояния от 22 до 10 см соответственно возрастает величина градиента потенциала  $H$  до двойного значения, при этом время полной коагуляции и осаждения падает вчетверо. Нами испытаны боковые жидкости различного состава, вторая отличалась от первой, обычно применяющейся. Значение электропроводности подбиралось одинаковое. Эта серия опытов проводилась при напряжении 600 вольт. Полученные результаты отражает рис. 1. Количественно несколько различаясь, обе зависимости имеют пропорциональный и линейный вид. На основании этой части исследования можно прийти к полезным рекомендациям.

С целью ослабить влияние поля на устойчивость золь при измерениях дзета-потенциала следует устанавливать достаточно большие расстояния  $l$  между электродами.

*Наблюдения за изменением силы тока в ячейке.* Обращено внимание на значительные колебания силы тока в цепи с электрофоретической ячейкой. При электрофоретических исследованиях с обычным напряжением (100 в) такое наблюдение, кажется, не фиксировалось. Поэтому прослеживалось изменение силы тока по мере прохождения всего периода коагуляции в поле электрофореза.

Силу тока (в мА) измеряли с помощью прибора М-82. На рис. 2 приведена кривая с достаточным периодом времени коагуляции. Отмечены границы начала видимой коагуляции и окончания осаждения всей дисперсной фазы в виде коагулята. Этот участок кривой для данного значения напряжения (350 в) можно объяснить падением электропроводности в ячейке за счет уменьшения числа мицелл в проходящем коагуляционном процессе. Этому периоду предшествует меньшее значение спада электропроводности, приходящегося на период скрытой коагуляции. Дальнейший этап связан с подъемом на кривой, который, вероятно, обусловлен повышением электропроводности в результате десорбции электролита с поверхности частиц в раствор. В коагуляционном процессе нарушается адсорбционное равновесие [5] для электролита, и адсорбированный по-

верхностью частиц электролит полностью десорбируется [6]. В этом процессе следовало бы ожидать большего повышения электропроводности в системе, но, возможно, это — следствие неполной десорбции электролита. Вероятно, на эту картину процесса накладываются электрохимические явления на электродах, а также на самих частицах [7].

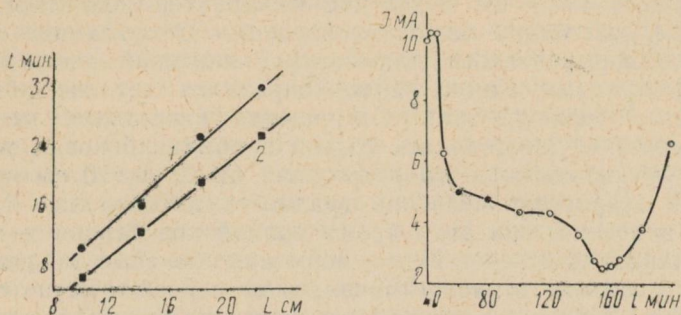


Рис. 1. Зависимость времени коагуляции от расстояния между электродами  $l$  и состава боковой жидкости:  
1 — бок жидк. 2; 2 — бок жидк. 1.

Рис. 2. Изменение тока через электрофоретическую ячейку во времени.

*Метод электростатической обработки суспензий окислов металлов в промышленных стоках.* Электролитная коагуляция широко применяется при очистке сточных вод и является одним из эффективных способов интенсификации процесса осаждения взвешенных веществ [4, 8]. Для этих целей используют минеральные коагулянты, а также полиэлектролиты (в частности, полиакриламид [9] и производные на его основе).

Применение полимеров в этом качестве перспективно, но требует подбора весьма точных пределов концентраций реагента для обеспечения эффективной скорости флокуляции суспензий, а она находится в зависимости от молекулярной массы полимера. Вопросы эти только получают свое разрешение в науке [10].

Физико-химические основы процесса коагуляции довольно сложны [4]. В применении к очистке природных вод они были глубоко изучены Л. А. Кульским и его группой (Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР) и получили практическое решение благодаря использованию коагулянтов (солей алюминия и железа).

И. Т. Гороновский [11] раскрывает сущность влияния ионного состава в системе прежде всего как среды, в которой идет формирование структур в момент их образования. В хлоридно-бикарбонатных средах образующиеся гидроокиси трехвалентных металлов имеют сетчато-коагуляционную структуру с развитой поверхностью высокой адсорбционной характеристики,

осадки которых быстро фильтруют. В сульфатно-бикарбонатной среде, где следовало бы ожидать сильного коагуляционного эффекта, действие сульфат-иона в первую очередь отражается на образовании самой гидроокиси в виде аморфной массы осадка, плохо фильтрующего. Для вод с высоким содержанием  $\text{Ca}^{2+}$  такая среда \* создает несколько лучшие условия (влияние концентрационного фактора дисперсной фазы). Действие катионного состава в основном сводится к изменению рН, а его влияние неоднозначно для этих двух видов сред. Следовательно, в этом сложном комплексе физико-химических процессов условия формирования чрезвычайно сказываются на характеристике адсорбционно-активных гидроокисей [12], ответственных за скорость осаждения взвесей и эффективность степени очистки воды.

В практике применения системы водооборотного снабжения с промежуточной очисткой системы, которая становится постоянным требованием современных условий жизни, общая картина действия коагулянтов и условий коагуляционного процесса во многом усложняется. Это тем более касается промышленных стоков газоочисток металлургических печей с разнообразным и непостоянным составом шламов из окислов металлов.

Таким образом, уже предварительная оценка условий водооборотной системы позволяет предположить, что применение коагулянтов в этом случае не только все более ограничивается действием различных факторов, но, вероятно, совершенно исчерпывается. Такое утверждение достаточно аргументированно:

1. Теоретические основы процессов коагуляции в подобных условиях [13] отсутствуют.

2. Повторные циклы водооборота будут приводить к нарушению ионного соотношения между коагулирующей частью ионов в системе (противоположного знака заряду частиц) и сопутствующими ионами [14] (одноименного заряда). С последующими циклами нарастающее накопление сопутствующих ионов становится внушительным и должно стать препятствием [14, 15] прохождению коагуляционного процесса.

В промышленном стоке имеются ионы разнообразных металлов, что влияет не только на рН, но и на условия направленности процесса коагуляционного и пептизационного характера [14, 15]. Коагуляты шламов в отстойниках приобретают объемный, желевидный характер, практически не отстаиваются.

3. Взвеси различных окислов металлов, а также взвеси неметаллической природы в промышленных стоках могут быть носителями противоположных зарядов. Рассматриваемый процесс осложняется гетерокоагуляцией.

4. При наличии в промышленных стоках веществ органического происхождения (особенно для газоочисток доменных

---

\* Влияние ионов  $\text{Ca}^{2+}$  рассмотрено в работе [16].

печей) специфика адгезионных взаимодействий и флотирующая природа могут повлиять на суспендированные частицы шламов. Следовательно, это может отразиться на структурообразующих свойствах системы, на скорости осаждения и объемной характеристике осадков.

Таким образом, перечисленные обстоятельства свидетельствуют об исчерпании возможности применения электролитной обработки промышленных стоков в системе водооборота. Необходимо искать новые пути интенсификации процессов коагуляции и осаждения взвесей, способствующие сокращению объемов производственных очистных сооружений. Судя по изложенному выше, явное преимущество и перспективу в применении заслуживают методы безреагентной коагуляции.

Вопросы электрообработки сточных вод рассмотрены нами во втором сообщении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телетов С. Г., Виноградская Р. Г., Кашуба А. И. Коагуляция золя гидроокиси железа в поле электрофореза. — «Коллоид. журн.», 1976, т. 38, с. 1198—1200.
2. Кашуба В. Д., Кашуба А. И., Телетов С. Г. Интенсификация процесса осаждения суспензий окислов металлов в промстоках (электрофоретическая задача) — В кн.: Новейшие методы очистки и использования пром. и коммунальн.-быт. сточных вод. Баку, 1972, с. 46.
3. Телетов С. Г. Батарейная установка для ультрафильтрации. — «Укр. хим. журн.», 1954, т. 20, с. 33—38.
4. Гамер П., Джексон Д., Серстон И. Очистка воды для промышленных предприятий. М., «Мир», 1968. 415 с.
5. Телетов С. Г. Схема адсорбционного равновесия для электролита-стабилизатора в коллоидной системе. — В кн.: Вопросы методологии и методики преподавания в Высшей школе. Вып. 1. Харьков, с. 109—115.
6. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. ИЛ, 1955. 538 с.; Каргин В. А., Толстая С. Н. — «Журн. физ. хим.», 1942, т. 16, с. 123—127; Шишнишвили М. Е., Каргин В. А. — «Коллоид. журн.», 1946, т. 8, с. 101—103.
7. Алексеев А. И., Меркушев О. М., Лавров И. С. Электрохимическая поляризация проводящих частиц во внешнем электрическом поле. — Тезисы докл. V конф. по поверхностным силам. М., 1972, с. 47.
8. Шабалин А. Ф. Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии. М., «Металлургия», 1968. 506 с.; Садовникова М. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий. Южно-Уральское изд., 1969. 68 с.
9. Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид. Киев, «Техника», 1968. 165 с.
10. Солóменцева И. М., Баран А. А., Куриленко О. Д. — «Доповіді АН УРСР, сер. хім.», 1971, т. 12, с. 1108—1112.
11. Гороновский И. Т. Влияние ионного состава на кинетику коагуляции гидроокисей алюминия и железа, образующихся при очистке воды. — В кн.: Исследование по водоподготовке. М., ВОДГЕО, 1965. 120 с.
12. Кульский Л. А., Гороновский И. Т., Рыбчинский М. И. Очистка воды коагуляцией под током. Отд. оттиск. Улучшение технологии очистки питьевой воды. Изд. АН УССР, 1955. 12 с.
13. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1975. 512 с.
14. Телетов С. Г. К изложению вопроса о сопутствующих ионах электролита-коагулятора в курсе коллоидной химии. — В кн.: Вопросы методо-

логии и методики преподавания в Высшей школе. Вып. 1. Харьков. 1970, с. 88—98.

15. I. I. Rebeck—Polyelektrolyte. Allgemeine Einführung. Berlin. «Academie». 1967. 280 S.
16. Breeuwsma A., Lyklema I. — Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — «J. Colloid and Interface Sci», 1973, vol. 43, 2, p. 437—448.

УДК 541.8 : 541.13 : 541.134

В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук,  
О. В. КОСТИЦЫНА,  
Т. Ю. УШИВЕЦ

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ — ТЕТРАГИДРОФУРАН ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Свойства растворов в смешанных растворителях определяются не только физическими и химическими свойствами этих смесей, а и процессами межмолекулярного взаимодействия, происходящими в них.

Метиловый спирт и его смеси широко применяются в промышленности органического синтеза как растворители, поэтому их исследование представляет не только научный, но и практический интерес.

Данная работа посвящена исследованию межмолекулярного взаимодействия в бинарной жидкой системе метанол ( $\text{MeOH}$ ) — тетрагидрофуран (ТГФ) методами физико-химического анализа.

Растворители очищали по известным в литературе методам [1, 2]. Чистоту растворителей контролировали по плотности и электропроводности.

Физико-химический анализ смесей  $\text{MeOH}$  с ТГФ проводился по измерениям плотности  $d$ , вязкости  $\eta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в широком диапазоне соотношения компонентов (молярная доля их изменялась от 0 до 1) при изменении температуры от 5 до 45°C через 10°.

Плотность измеряли пикнометрически, вязкость — в вискозиметре Оствальда закрытого типа, диэлектрическую проницаемость — на компенсационной схеме, приведенной в работе [3].

Термостатирование проводили в водяном термостате. Точность термостатирования  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

В результате получены новые данные по  $d$ ,  $\eta$  и  $\epsilon$  исследуемых смесей (табл. 1).

Из данных плотности при различных температурах рассчитаны псевдомольный объем  $\theta$ , отклонение псевдомольного объема от мольно-долевой аддитивности  $\Delta\theta$ , отклонение плотности от объемно-долевой аддитивности  $\Delta d$ .

Отрицательные значения  $\Delta\theta$  и положительные значения  $\Delta d$  (рис. 1) указывают на незначительное сжатие в системе, что

Плотность  $d$ , вязкость  $\eta$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  смесей  
 MeOH с ТГФ при 5, 15, 25, 35 и 45° С

N ТГФ	$d$ г/см <sup>3</sup>					$\eta$ спз					$\epsilon$				
	5°	15°	25°	35°	45°	5°	15°	25°	35°	45°	5°	15°	25°	35°	45°
0,0000	0,8048	0,7955	0,7865	0,7768	0,7672	0,742	0,631	0,546	0,483	0,420	36,4	33,8	32,6	31,1	29,2
0,0470	0,8142	0,8050	0,7953	0,7859	0,7762	0,712	0,609	0,539	0,476	0,411	33,8	30,7	29,0	27,0	26,0
0,1000	0,8240	0,8146	0,8048	0,7951	0,7851	0,689	0,592	0,525	0,472	0,407	31,3	29,5	26,9	25,8	24,5
0,1599	0,8327	0,8248	0,8151	0,8050	0,7948	0,662	0,575	0,513	0,461	0,396	28,7	27,0	24,4	23,6	21,9
0,2285	0,8439	0,8340	0,8240	0,8139	0,8038	0,635	0,555	0,493	0,440	0,386	25,1	23,5	21,6	19,9	19,5
0,3076	0,8529	0,8439	0,8335	0,8237	0,8131	0,614	0,539	0,481	0,433	0,380	23,3	22,1	20,0	18,6	17,5
0,3996	0,8617	0,8538	0,8435	0,8332	0,8227	0,600	0,528	0,474	0,428	0,378	21,4	19,4	17,6	16,4	14,9
0,5090	0,8738	0,8644	0,8536	0,8429	0,8322	0,577	0,524	0,469	0,423	0,371	16,9	15,9	14,5	13,7	12,9
0,6398	0,8828	0,8737	0,8629	0,8515	0,8416	0,573	0,523	0,461	0,412	0,366	14,0	12,9	12,1	10,0	9,6
0,7999	0,8930	0,8829	0,8726	0,8618	0,8509	0,574	0,516	0,462	0,409	0,363	11,5	10,5	9,8	8,6	8,5
0,8940	0,8983	0,8894	0,8774	0,8661	0,8553	0,572	0,510	0,461	0,406	0,362	9,5	9,3	8,6	8,2	8,1
10,000	0,9034	0,8924	0,8812	0,8709	0,8599	0,572	0,525	0,466	0,414	0,366	8,2	7,8	7,4	7,3	7,2

является следствием образования ассоциатов между компонентами системы [4].

Экстремумы на кривых  $\Delta\theta$  и  $\Delta d$  от состава смешанного растворителя (рис. 1) указывают на стехиометрию взаимодействия и приходятся на область эквимолекулярного соотношения компонентов.

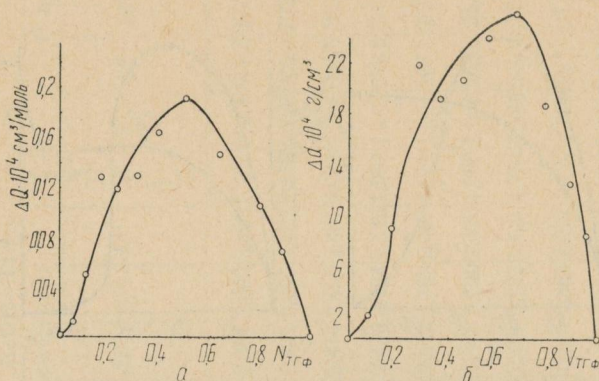


Рис. 1. Зависимость отклонения псевдомольного объема ( $\Delta Q$ ) (а) и плотности ( $\Delta d$ ) (б) от аддитивности в системе MeOH — ТГФ при 25°C.

Изотермы зависимости  $\eta - f(N_{TGF})$  выпуклы к оси состава, что характерно для систем с незначительным взаимодействием компонентов.

Расчитаны абсолютный  $\alpha_\eta = d\eta/dT$  и относительный  $\beta_\eta = 1/\eta d\eta/dT$  температурные коэффициенты вязкости.

Экстремумы на кривых зависимостей отклонения абсолютного  $\Delta\alpha_\eta$  (рис. 2, а) и относительного  $\Delta\beta_\eta$  (рис. 2, б) температурных коэффициентов вязкости приходятся на область соотношения компонентов примерно равного 1:1, что подтверждает наличие межмолекулярного взаимодействия в системе, обнаруженного по денсиметрическим данным.

По данным вискозиметрического анализа при различных температурах рассчитана энергия активации вязкого течения по уравнению Аррениуса:

$$\eta = A \exp(E/RT). \quad (1)$$

Энергия активации вязкого течения  $E_\eta^\ddagger$ , изменение энтальпии вязкого течения  $\Delta H_\eta^\ddagger$ , вычисленное из температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения Эйринга  $\Delta G_\eta^\ddagger$  [5], а также средняя энергия межмолекулярного взаимодействия по уравнению Панченкова

$$\eta = A d^{4/3} T^{1/2} \left( \text{ch} \frac{\epsilon_c}{RT} - 1 \right) \quad (2)$$

близки между собой по значениям (табл. 2); графики их зависимости от состава смешанного растворителя обнаруживают идентичный ход.

Для примера на рис. 3 представлена зависимость энергии активации вязкого течения  $E_{\eta}^{\ddagger}$  и изменения энтальпии вязкого течения  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ .

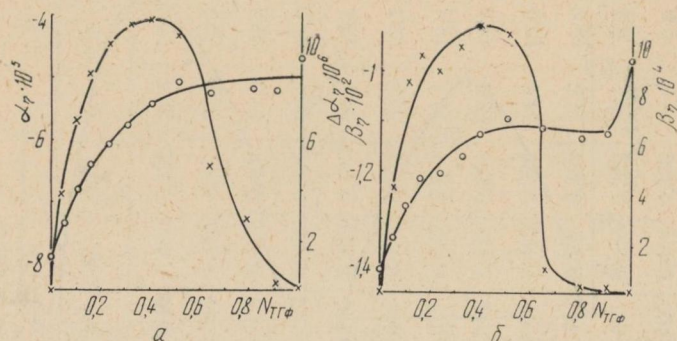


Рис. 2. Зависимость абсолютного ( $\alpha_{\eta}$ ) (а) и относительного ( $\beta_{\eta}$ ) (б) коэффициентов вязкости и их отклонение от аддитивности в системе MeOH — ТГФ.

Из данных по средней энергии межмолекулярного взаимодействия

$$\epsilon_c = \epsilon_{11} N_1^2 + 2\epsilon_{12} N_1 N_2 + \epsilon_{22} N_2^2$$

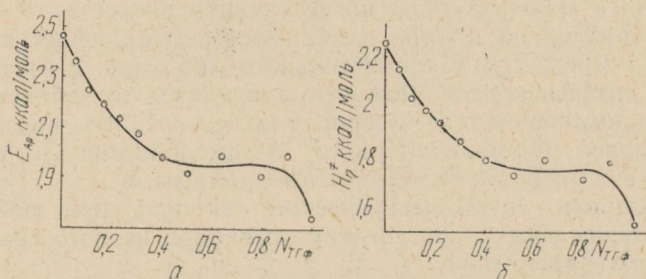


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения ( $E_{\eta}^{\ddagger}$ ) (а) и изменения энтальпии ( $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ) (б) от состава смешанного растворителя, выраженного в мольных долях ТГФ, в системе MeOH — ТГФ.

рассчитаны энергии связи (ккал/моль)

MeOH—MeOH	2,5
ТГФ—ТГФ	1,6
MeOH—ТГФ	1,8

Псевдо-молярный объем  $\Theta$ , кинематическая вязкость  $\nu$ , средняя энергия межмолекулярного взаимодействия  $\epsilon_c$ , энергия активации вязкого течения  $E_{\eta}^{\ddagger}$ , изменение свободной энергии  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ , энтальпии  $H_{\eta}^{\ddagger}$ , энтропии  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  вязкого течения, поляризация по Кирквуду в системе MeOH—ТГФ

N ТГФ	$\Theta$ см <sup>3</sup> /моль					$\nu \cdot 10^3$ сст					$\epsilon_c$	$E_{\eta}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ ккал/моль					$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ккал/моль	$-\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$	P по Кирквуду				
	5°	15°	25°	35°	45°	5°	15°	25°	35°	45°			5°	15°	25°	35°	45°			5°	15°	25°	35°	45°
0,0000	39,81	40,28	40,74	41,25	41,76	9,22	7,93	6,94	6,21	5,48	2,458	2,471	2,370	2,377	2,381	2,392	2,391	2,260	0,415	317,7	307,2	290,9	281,1	266,2
0,0470	41,67	42,14	42,66	43,17	43,71	8,75	7,57	6,78	6,06	5,29	2,327	2,367	2,381	2,383	2,401	2,405	2,412	2,162	0,786	308,4	292,7	269,8	261,9	248,1
0,1000	43,75	44,25	44,79	45,34	45,91	8,36	7,27	6,53	5,93	5,18	2,208	2,249	2,389	2,395	2,414	2,430	2,437	2,041	1,250	298,9	285,1	263,4	254,3	244,6
0,1599	46,18	46,62	47,17	47,77	48,38	7,95	6,97	6,29	5,72	4,89	2,145	2,193	2,397	2,408	2,430	2,454	2,446	1,994	1,453	289,6	270,0	250,4	244,8	229,6
0,2285	48,82	49,40	50,00	50,62	51,25	7,52	6,65	5,98	5,41	4,81	2,098	2,150	2,405	2,420	2,442	2,462	2,467	1,940	1,674	267,1	261,8	233,9	217,4	216,6
0,3076	52,02	52,58	53,23	53,87	54,57	7,20	6,39	5,77	5,26	4,67	2,021	2,073	2,421	2,440	2,464	2,490	2,496	1,868	1,995	263,3	252,2	230,1	216,2	205,8
0,3999	55,78	56,30	57,00	57,70	58,43	6,96	6,18	5,62	5,14	4,60	1,951	1,985	2,447	2,467	2,496	2,525	2,537	1,784	2,385	249,3	235,6	213,0	203,8	183,7
0,5090	60,01	60,67	61,43	62,21	63,01	6,60	6,06	5,50	5,01	4,45	1,846	1,925	2,465	2,505	2,535	2,563	2,571	1,722	2,704	207,7	217,5	199,6	182,0	172,4
0,6398	65,35	66,03	66,85	67,74	68,54	6,49	5,99	5,34	4,84	4,35	1,924	1,991	2,509	2,553	2,574	2,600	2,617	1,789	2,623	195,5	181,8	172,2	142,5	137,2
6,7999	71,78	72,60	73,46	74,38	75,33	6,43	5,84	5,30	4,75	4,27	1,827	1,916	2,562	2,599	2,631	2,653	2,671	1,710	2,722	170,3	160,5	144,6	138,5	132,0
0,8940	75,56	76,32	77,36	78,37	79,36	6,37	5,73	5,25	4,69	4,23	1,927	2,005	2,588	2,621	2,661	2,680	2,702	1,794	2,873	149,4	148,3	132,6	133,2	131,8
9 1,0000	79,83	80,82	81,78	82,81	83,87	6,33	5,88	5,34	4,79	4,25	1,619	1,738	2,619	2,671	2,706	2,743	2,780	1,528	3,946	135,5	129,4	123,8	123,7	124,1

Диэлькометрия в приложении к системам, не содержащим ассоциированных компонентов, может считаться весьма чувствительным методом физико-химического анализа.

В данном случае, когда один из компонентов (метанол) сильно ассоциирован, на что указывают литературные данные [6, 7], и рассчитанная нами по формуле Смородинова [8] степень ассоциации равна 4, диэлькометрия не может дать определенных сведений о межмолекулярном взаимодействии в системе.

Изотермы диэлектрической проницаемости имеют вид плавных кривых, провисающих к оси состава.

Из диэлькометрических данных при различных температурах рассчитана поляризация по методу Кирквуда [9]:

$$P = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \theta, \quad (3)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость;  $\theta$  — псевдомольный объем.

Значения  $P$  по Кирквуду приведены в табл. 2.

Анализ полученных результатов и литературных данных [10, 11] с целью изучения межмолекулярного взаимодействия в системе и стехиометрии продукта взаимодействия затрудняется тем, что метанол является сильно ассоциированной жидкостью и эффекты образования смешанных ассоциатов маскируются влиянием разрушения ассоциатов MeOH при добавках ТГФ. Однако можно предположить слабое межмолекулярное взаимодействие в системе MeOH—ТГФ при соотношении компонентов примерно 1:1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаррисон Д., Лорд Л., Лифбуров Д. Практическая спектроскопия. ИЛ, 1950. 444 с.
2. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. М., «Мир», 1966. 751 с.
3. Мельяновский С. А., Михайленко П. А., Котенко А. А. Мост для диэлькометрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах.— «Приборы и техника эксперимента», 1961, № 4, с. 92—95.
4. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, «Техника», 1969. 220 с.
5. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Х. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948, с. 471.
6. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М., «Высшая школа», 1976. 295 с.
7. Пиментел Дж., Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964. 462 с.
8. Смородинов В. С. Определение степени ассоциации молекул по температурной зависимости вязкости жидкостей.— «Изв. Томск. политехн. ин-та», 1970, т. 53, вып. 6, с. 145—153.
9. Подолянюк В. А., Михайлова О. М. Фізико-хімічні властивості системи нітротетрагідроксан.— «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія», 1973, вип. 4, № 97, с. 25—27.
10. Arm H. Untersuchungen über das Verhalten organischer mischphasen. 9. Mitt. — «Helv. chim. acta», 1970, vol. 53, N 3, p. 465—473.
11. Matouš J., Livný A., Bíroš J. Thermodynamic mixing functions of the system tetrahydrofuran—methanol.— «Collect. Czech. Chem. Commun», 1972, vol. 37, № 12, p. 3960—3964.

А. М. ЖОЛНОВАЧ,  
И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук,  
Н. М. ЗАСЯДЬКО

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ АЦЕТОНИТРИЛ-ХЛОРОФОРМ

Излагаются результаты экспериментального определения плотности  $d$ , вязкости  $\eta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  19 смесей ацетонитрила и хлороформа при 5, 15, 25, 35, 45 и 55° С в широком интервале концентраций.

Компоненты смешанного растворителя отличаются по свойствам: ацетонитрил, склонный к самоассоциации, с высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon=36,7$ ) и большим дипольным моментом ( $\mu=3,34$ ); хлороформ, обладает сравнительно небольшими диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon=4,7$ ) и дипольным моментом ( $\mu=1,15$ ).

Очистку растворителей производили по известным методикам [1]. Чистоту растворителей контролировали по плотности, вязкости, а ацетонитрил — также по электропроводности. Смеси готовили объемным методом. Характеристика смесей приведена в табл. 1. Точность термостатирования  $\pm 0,02^\circ$  С. Плотность определяют пикнометрически, вязкость в вискозиметрах Оствальда закрытого типа, диэлектрическую проницаемость на мостовой установке [2] на частоте 1 мГц. Экспериментальные данные по плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости исследуемых смесей приведены в табл. 1—3.

Зависимости плотности от температуры, диэлектрической проницаемости и вязкости от обратной величины температуры линейны. Изотермы диэлектрической проницаемости незначительно выпуклы от оси состава и имеют вид, характерный для систем с взаимодействием [3]. Из экспериментальных данных рассчитаны кинематическая вязкость, текучесть, отклонение псевдомольного объема от аддитивности, молярная поляризации по Дебаю и по Кирквуду.

Вычисленные значения отклонения псевдомольного объема от аддитивности указывают на незначительное сжатие в системе. На зависимостях поляризации по Кирквуду от состава наблюдается незначительное отклонение от линейности. Несмотря на некоторую некорректность уравнения Дебая, нами получена интересная зависимость молярной поляризации по Дебаю от состава. На этой зависимости при всех температурах имеется максимум, если соотношение компонентов ацетонитрила к хлороформу  $\sim 1:2$  ( $\epsilon \approx 14$ ). После максимума при  $\epsilon \approx 7-9$  кривые ( $P_D$ -состав) претерпевают обращение с температурой. Область  $\epsilon \approx 10-15$ , как указывалось ранее [4, 5], проявляет себя в свойствах растворов электролитов.

Таблица 1

Плотность смесей ацетонитрила и хлороформа при 5, 15, 25, 35 45, 55°C

№ сме- сей	Объем- ная доля хлоро- форма	$d$ г/см <sup>3</sup>					
		5	15	25	35	45	55
1	0,000	0,7978	0,7870	0,7767	0,7657	0,7547	0,7445
2	0,027	0,8170	0,8060	0,7952	0,7843	0,7734	0,7625
3	0,055	0,8372	0,8260	0,8149	0,8039	0,7927	0,7815
4	0,085	0,8589	0,8474	0,8361	0,8248	0,8133	0,8018
5	0,116	0,8817	0,8699	0,8581	0,8464	0,8346	0,8228
6	0,149	0,9061	0,8943	0,8823	0,8704	0,8583	0,8462
7	0,184	0,9297	0,9177	0,9058	0,8940	0,8820	0,8682
8	0,220	0,9572	0,9448	0,9323	0,9200	0,9075	0,8951
9	0,259	0,9851	0,9723	0,9596	0,9467	0,9338	0,9210
10	0,301	1,0147	1,0017	0,9896	0,9756	0,9625	0,9493
11	0,344	1,0462	1,0328	1,0193	1,0060	0,9924	0,9792
12	0,391	1,0807	1,0667	1,0528	1,0391	1,0251	1,0112
13	0,441	1,1167	1,1022	1,0879	1,0736	1,0591	1,0446
14	0,494	1,1553	1,1406	1,1259	1,1114	1,0968	1,0822
15	0,551	1,1969	1,1816	1,1661	1,1507	1,1351	1,1197
16	0,612	1,2399	1,2245	1,2091	1,1938	1,1783	1,1629
17	0,677	1,2877	1,2713	1,2549	1,2385	1,2215	1,2055
18	0,748	1,3384	1,3216	1,3050	1,2886	1,2720	1,2554
19	0,825	1,3953	1,3777	1,3600	1,3422	1,3244	1,3066
20	0,909	1,4549	1,4367	1,4186	1,4003	1,3820	1,3639
21	1,000	1,5174	1,4983	1,4793	1,4604	1,4411	1,4220

Таблица 2

Динамическая вязкость смесей ацетонитрила и хлороформа при 5, 15, 25, 35, 45, 55°C

№ сме- сей	Мольная доля хлоро- форма	$\eta_{спз}$					
		5	15	25	35	45	55
1	0,000	0,419	0,376	0,347	0,318	0,290	0,272
2	0,018	0,430	0,389	0,353	0,324	0,299	0,278
3	0,037	0,439	0,398	0,360	0,331	0,305	0,283
4	0,057	0,448	0,407	0,369	0,337	0,310	0,287
5	0,079	0,459	0,416	0,376	0,345	0,316	0,294
6	0,103	0,470	0,425	0,384	0,352	0,323	0,299
7	0,128	0,482	0,436	0,394	0,360	0,333	0,306
8	0,156	0,495	0,447	0,403	0,369	0,338	0,312
9	0,186	0,509	0,459	0,414	0,379	0,346	0,319
10	0,220	0,526	0,474	0,428	0,392	0,357	0,328
11	0,256	0,542	0,488	0,439	0,402	0,365	0,337
12	0,296	0,561	0,504	0,453	0,415	0,376	0,348
13	0,340	0,583	0,523	0,469	0,430	0,390	0,361
14	0,390	0,605	0,544	0,487	0,446	0,403	0,372
15	0,445	0,629	0,563	0,507	0,465	0,419	0,388
16	0,508	0,663	0,589	0,531	0,487	0,439	0,405
17	0,579	0,683	0,605	0,547	0,501	0,453	0,419
18	0,661	0,704	0,629	0,564	0,515	0,468	0,431
19	0,756	0,723	0,643	0,582	0,528	0,480	0,442
20	0,867	0,714	0,635	0,574	0,522	0,474	0,437
21	1,000	0,665	0,596	0,539	0,490	0,445	0,409

Диэлектрическая проницаемость смесей ацетонитрила и хлороформа при 5, 15, 25, 35, 45, 55° С

№ смесей	Объемная доля хлороформа	$\epsilon$					
		5	15	25	35	45	55
1	0,000	39,7	38,1	36,7	35,2	33,9	32,7
2	0,027	38,6	37,2	35,8	34,3	33,0	31,8
3	0,055	37,6	36,2	34,8	33,5	32,2	31,0
4	0,085	36,6	35,3	34,0	32,6	31,3	30,3
5	0,116	35,5	34,1	32,9	31,8	30,3	29,5
6	0,149	34,7	33,2	31,9	30,6	29,4	28,3
7	0,184	33,8	32,4	31,1	29,8	28,5	27,4
8	0,220	32,7	31,2	29,9	28,6	27,4	26,3
9	0,259	31,4	30,0	28,9	27,8	26,5	25,4
10	0,301	29,8	28,5	27,6	26,4	25,3	24,0
11	0,344	28,6	27,2	26,2	25,1	23,9	23,0
12	0,391	26,9	25,8	24,9	23,8	22,8	22,2
13	0,441	25,6	24,3	23,5	22,5	21,6	20,8
14	0,494	24,0	22,9	22,0	21,0	20,1	19,3
15	0,551	22,0	21,2	20,3	19,3	18,7	17,7
16	0,612	20,2	19,4	18,8	17,9	17,1	16,5
17	0,677	18,0	17,1	16,5	15,7	15,2	14,6
18	0,748	15,4	14,7	14,2	13,7	13,1	12,6
19	0,825	12,5	12,0	11,4	10,9	10,5	10,0
20	0,909	9,2	8,8	8,5	8,2	7,8	7,5
21	1,000	5,1	4,9	4,7	4,6	4,5	4,3

Отклонение экспериментальной зависимости от рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия изотермы вязкости при 25° С (рис. 1) указывает на наличие взаимодействия в системе. Это подтверждается спектроскопическими исследованиями [6, 7], согласно которым ацетонитрил с хлороформом образуют смешанные комплексы с Н-связью в жидкой фазе.

Данные по вязкости при 5, 15, 25, 35, 45, 55° С позволили на основании теории активированного комплекса Эйринга [8] рассчитать свободную энергию  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ , энтальпию  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  и энтропию  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  активации вязкого течения. Результаты расчета приведены в табл. 4. С повышением температуры и увеличением содержания хлороформа  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  становятся менее экзотермичными, что указывает на затруднение процесса вязкого течения.

Энтропии и энтальпии активации вязкого течения в исследуемом интервале температур остаются постоянными.

Анализ энтальпийной ( $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ) и энтропийной ( $-T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ ) составляющих свободной энергии активации вязкого течения показывает, что во всех смесях вклад этих составляющих при-

Термодинамические характеристики активации вязкого течения смесей ацетонитрил—хлороформ

№ смеси	Мольная доля хлороформа	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ ккал/моль						$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ккал/моль	$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ э.е.
		5°	15°	25°	35°	45°	55°		
1	0,000	2,20	2,23	2,27	2,30	2,32	2,36	1,32	-3,13
2	0,018	2,22	2,25	2,28	2,32	2,35	2,35	1,33	-3,20
3	0,037	2,24	2,27	2,30	2,33	2,37	2,40	1,34	-3,22
4	0,057	2,26	2,29	2,32	2,35	2,38	2,42	1,38	-3,18
5	0,079	2,28	2,31	2,34	2,37	2,40	2,44	1,38	-3,24
6	0,103	2,30	2,33	2,36	2,39	2,43	2,46	1,40	-3,24
7	0,128	2,32	2,35	2,38	2,41	2,45	2,48	1,41	-3,28
8	0,156	2,34	2,37	2,40	2,44	2,47	2,50	1,43	-3,26
9	0,186	2,36	2,40	2,43	2,46	2,49	2,53	1,45	-3,28
10	0,120	2,39	2,42	2,46	2,49	2,52	2,56	1,47	-3,31
11	0,256	2,42	2,45	2,48	2,52	2,55	2,58	1,49	-3,34
12	0,296	2,45	2,48	2,51	2,55	2,58	2,62	1,50	-3,40
13	0,340	2,26	2,51	2,54	2,58	2,61	2,65	1,50	-3,51
14	0,390	2,51	2,55	2,58	2,62	2,65	2,69	1,54	-3,51
15	0,445	2,54	2,58	2,62	2,66	2,69	2,69	1,69	-3,68
16	0,518	2,59	2,62	2,66	2,70	2,73	2,77	1,55	-3,74
17	0,579	2,62	2,65	2,69	2,74	2,77	2,82	1,52	-3,94
18	0,661	2,66	2,69	2,73	2,77	2,81	2,86	1,55	-3,99
19	0,756	2,69	2,73	2,77	2,81	2,85	2,90	1,54	-4,12
20	0,867	2,71	2,74	2,79	2,83	2,87	2,92	1,54	-4,18
21	1,000	2,69	2,73	2,78	2,82	2,86	2,90	1,53	-4,19

водит к увеличению свободной энергии активации вязкого течения.

На зависимости  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  от состава (рис. 2) можно выделить три участка:

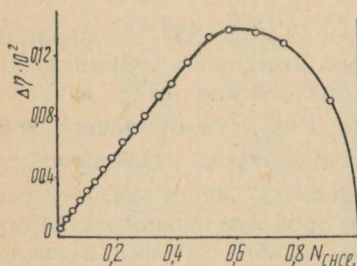


Рис. 1. Зависимость  $\Delta \eta$  от состава в смесях ацетонитрил—хлороформ при 25°C.

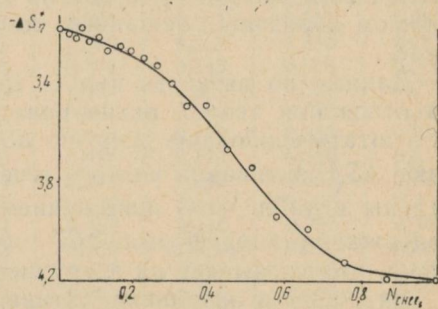


Рис. 2. Зависимость  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  от состава в смесях ацетонитрил—хлороформ.

1. Незначительное изменение  $\Delta S_{\eta}^{\neq}$  до содержания менее 25% мольных хлороформа, где преобладающей является структура димерных комплексов ацетонитрила с растворенными в них смешанными ассоциатами. На структурные изменения в системе  $\text{CH}_3\text{CN}--\text{CHCl}_3$  при содержании  $\text{CHCl}_3$  в смеси ~ 25% мольных указывают исследования рассеяния релеевского света [9].

2. Резкое уменьшение  $\Delta S_{\eta}^{\neq}$  в смесях, содержащих от 25 до 65% мольных хлороформа.

3. В смесях, содержащих более 65% мольных хлороформа, энтропия активации вязкого течения практически остается неизменной.

Зависимость текучести от плотности качественно напоминает зависимость  $\Delta S_{\eta}^{\neq}$  от состава.

По-видимому, различный характер изменения указанных величин с изменением состава соответствует различным структурам смешанного растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органические растворители. ИЛ, 1958. 518 с. Авт.: А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.
2. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлектрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах.— «Приборы и техника эксперимента», 1971, т. 4, с. 92—95.
3. Фялков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, «Техника», 1969. 220 с.
4. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н. Исследование термодинамических свойств растворов иодистого натрия в смесях этиловый спирт—гексан методом электродвижущих сил.— «Электрохимия», 1970, т. 6, вып. 7, с. 925—929.
5. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н. Исследование термодинамических свойств растворов иодистого натрия в смесях этиловый спирт—гексан.— «Вестн. Харьк. ун-та, сер. хим.», 1970, № 46, вып. 1, с. 32—35.
6. Жукова Е. Л. Исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах органических нитрилов методами инфракрасной спектроскопии.— «Оптика и спектроскопия», 1958, т. 4, вып. 6, с. 750—757.
7. Molilion Colette, Serbier Marie-Madeleine. Etude comparee, par spectrometrie d'absorption infrarouge, des melanges d'acetonitrile et de propionitrile avec le chloroforme en phase solide a — 180° C. — «C. R. Acad. Sc. Paris», 1972, t. 274, № 25, В. 1363—1366.
8. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ., 1948. 583 с.
9. Арменская С. Е., Ланшина Л. В. Исследование релеевского рассеяния света в растворах ацетонитрил—хлороформ.— «Вестн. Моск. ун-та, Химия», 1973, т. 14, № 2, с. 227—229.

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОДИДА НАТРИЯ В СМЕСЯХ ЭТАНОЛА И ГЕКСАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Продолжено изучение электропроводности растворов NaI в смесях этанол—гексан при температурах 20, 30, 35 и 40° С. Результаты исследований при 25° сообщены в работе [1].

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны предельные эквивалентные электропроводности  $\lambda_0$  и константы диссоциации NaI.

Как видно из таблицы, предельная эквивалентная электропроводность при всех температурах возрастает с увеличением весового содержания гексана в смеси до 50%, после чего начинает падать. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  смесей этанол—гексан с увеличением содержания гексана уменьшается, при этом значительно снижается и вязкость смесей [2]. Падение диэлектрической проницаемости способствует уменьшению  $\lambda_0$ , снижение вязкости среды влечет за собой увеличение  $\lambda_0$ . Наложение этих двух противоположно направленных факторов и обуславливает такой неравномерный ход изменения  $\lambda_0$  от состава смеси.

Состав и диэлектрические проницаемости  $\epsilon$  смесей этанол—гексан и значения  $\lambda_0$  и рК для NaI в этих смесях

Весовое содержа- ние C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> , %	20°			30°			35°			40°		
	$\epsilon$	$\lambda_0$	рК	$\epsilon$	$\lambda_0$	рК	$\epsilon$	$\lambda_0$	рК	$\epsilon$	$\lambda_0$	рК
10,0	21,9	46,2	1,70	20,7	54,8	1,74	20,0	58,3	1,76	19,3	62,3	1,77
17,5	19,9	47,0	1,86	18,8	55,3	1,92	18,2	59,0	1,93	17,6	62,8	1,95
20,0	19,4	47,3	1,93	18,2	56,0	2,01	17,7	59,8	2,03	17,1	63,1	2,06
21,8	18,8	47,8	2,03	17,8	57,7	2,13	17,2	60,5	2,15	16,6	64,0	2,19
24,0	18,0	48,3	2,05	17,0	57,0	2,16	16,5	59,6	2,19	15,9	63,7	2,24
26,0	17,4	48,2	2,09	16,6	56,9	2,22	16,0	59,1	2,25	15,4	63,8	2,30
30,0	16,6	48,3	2,33	15,6	56,6	2,47	15,1	60,9	2,53	14,5	65,3	2,58
35,0	14,8	49,0	2,63	13,9	57,1	2,77	13,5	62,6	2,84	13,2	66,2	2,91
40,0	13,5	51,1	2,90	12,8	58,6	3,09	12,3	63,2	3,16	12,0	67,7	3,23
45,0	12,1	53,0	3,28	11,4	61,3	3,54	11,0	63,7	3,65	10,7	68,0	3,74
50,0	10,7	53,8	3,69	10,1	61,6	3,88	9,8	64,1	3,98	9,5	68,3	4,08
55,0	9,3	52,9	3,99	8,8	60,3	4,29	8,5	63,1	4,36	8,3	68,6	4,47
60,0	8,1	52,0	4,20	7,6	59,7	4,46	7,4	59,9	4,56	7,2	64,7	4,71
65,0	6,7	47,9	4,74	6,3	53,9	5,02	6,2	56,7	5,16	1,1	60,0	5,29

При постоянной температуре с понижением диэлектрической проницаемости смеси диссоциация NaI падает. С ростом температуры  $\epsilon$  каждой смеси убывает, при этом уменьшается и диссоциация NaI, поскольку всякое снижение  $\epsilon$  среды приводит к уменьшению константы диссоциации электролита.

Зависимость  $pK$  от обратной величины диэлектрической проницаемости при изученных температурах носит такой же характер, как и при  $25^\circ\text{C}$  [1]. Значения  $pK$  при разных температурах не укладываются на одну кривую. Это связано с тем, что с повышением температуры изменяется не только диэлектрическая проницаемость среды, но и сама структура растворителя, что в свою очередь оказывает влияние на сольватацию ионов и в конечном счете на силу электролита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкодин А. М., Левицкая Н. К., Лисаченко Т. Ф. Исследование электропроводности растворов электролитов в смешанных неводных растворителях. 3. Электропроводность растворов иодистого натрия в смесях этанола и гексана.— «Укр. хим. журн.», 1968, т. 34, № 11, с. 1113—1115.
2. Левицька Н. К., Ткаченко Л. І., Шкодин О. М. Деякі фізико-хімічні властивості сумішей етанол—гексан і електролітні властивості розчинів йодиду цезію в них.— «Вісн. Харк. ун-ту», 1973, № 97, Хімія, вип. 4, с. 46—49.

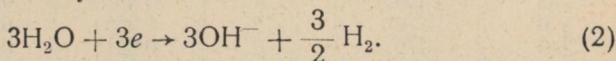
УДК 541.13

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,  
Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,  
Е. Б. ШУРУПОВА

#### ВЛИЯНИЕ $\text{NO}_3^-$ И $\text{NO}_2^-$ -ИОНОВ НА РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

При растворении алюминия в водном растворе щелочи на границе раздела алюминий—раствор протекает как минимум два электродных процесса: переход алюминия в раствор в виде гидроксоалюминатных комплексов

$\text{Al} + (n - 3) \text{OH}^- + (m + 3) \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_n (\text{H}_2\text{O})_m^{3-n} + 3e$  (1)  
и восстановление молекул воды с выделением  $\text{H}_2$



Стехиометрические коэффициенты  $n$  и  $m$  в уравнении (1) в щелочных растворах могут принимать целочисленные значения:  $3 \leq n \leq 6$ ,  $m=0, 1, 2, 3$ , причем  $n+m=6$ , т. е. в соединении подобного типа алюминий гексакоординирован.

Как видно из уравнения (2), скорость интересующего нас процесса — растворение алюминия — будет определяться кинетикой сопряженной реакции. Исходя из этого, следует ожидать, что процесс травления алюминия можно ускорить, заменив реакцию выделения водорода, являющуюся, по-видимому, не самой подходящей сопряженной катодной реакцией, на какую-либо другую, протекающую с меньшим перенапряжением. Нам казалось, что в качестве такой подходящей катодной реакции может служить восстановление  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2^-$ -ионов. В связи с этим было изучено влияние этих ионов на скорость процесса

Влияние  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов на растворение сплава Д16

Таблица 1

Концентрация, г/л		Продолжительность, час	Количество растворившегося сплава		$\frac{m_2}{m_1}$
$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_2$		г	г/см <sup>2</sup>	
0	0	2	0,0927	0,0210	
0	170	2	0,2226	0,0505	2,4
0	85	2	0,1907	0,0433	2,1
0	42	2	0,1421	0,0330	1,5
0	0	2	0,1004	0,0228	
170	0	2	0,1780	0,0413	1,8
85	0	2	0,1645	0,0382	1,6
42	0	0	0,1146	0,0266	1,2
0	0	7	0,4306	0,0978	
170	0	7	0,6217	0,1445	1,5
85	0	7	0,6000	0,1395	1,4
42	0	7	0,5542	0,1288	1,3
0	0	7	0,3868	0,0879	
0	170	7	0,7191	0,1634	1,8
0	85	7	0,6599	0,1499	1,7
0	42	7	0,5802	0,1349	1,5
0	0	14	0,7809	0,1774	
0	170	14	1,4289	0,3333	1,9
0	85	14	1,2952	0,3083	1,7
0	42	14	1,1775	0,2803	1,5
0	0	14	0,7783	0,1691	
170	0	14	1,0937	0,2543	1,5
85	0	14	1,0305	0,2396	1,4
42	0	14	0,9714	0,2259	1,3
0	0	21	1,1941	0,2713	
170	0	21	2,1059	0,5014	1,8
85	0	21	1,9559	0,4548	1,7
42	0	21	1,7231	0,4007	1,5
0	0	2	0,3959	0,0562	
170	0	2	0,7166	0,1069	1,9
85	0	2	0,8376	0,1253	2,2
0	0	2	0,3654	0,0493	
0	170	2	0,9014	0,1251	2,5
0	85	2	0,8270	0,1148	2,3
0	0	4	0,7470	0,1038	
85	0	4	1,3869	0,1874	1,8
0	85	4	1,3916	0,1880	1,8

Примечание.  $\frac{m_2}{m_1}$  — отношение количеств растворившегося сплава за определенное время в растворе, содержащем  $\text{KNO}_2$  или  $\text{NaNO}_3$  ( $m_2$ ) и в растворе, не содержащем этих солей ( $m_1$ ). Состав раствора (г/л):  $\text{NaOH}$  180÷220,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  25—30,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  16—18,  $\text{KF}$  6—8,  $\text{KNO}_2$  или  $\text{NaNO}_3$ .

травления алюминиевых сплавов Д16 и В95 в растворах едкого натра.

Состав исследуемых растворов соответствовал применяемому в практике для размерного травления\*.

\* Вагина Н. К. Раствор для глубокого травления алюминиевых сплавов. Авт. свид. СССР, кл. С23 1/04, № 322423, опубликовано 7.02.72.

Влияние  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  -ионов на растворение сплава В95

Концентрация, г/л		Продолжи- тельность, час	Количество растворив- шегося сплава		$\frac{m_2}{m_1}$
$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_2$		г	г/см <sup>2</sup>	
0	0	2	0,1805	0,0361	
0	170	2	0,3197	0,0666	1,8
0	85	2	0,2930	0,0610	1,7
0	42	2	0,2518	0,0494	1,3
0	0	2	0,1801	0,0346	
170	0	2	0,2403	0,0490	1,4
85	0	2	0,2375	0,0484	1,4
42	0	2	0,1997	0,0416	1,2
0	0	7	0,5589	0,1074	
170	0	7	0,6694	0,1366	1,3
85	0	7	0,6734	0,1374	1,3
42	0	7	0,6336	0,1320	1,2
0	0	7	0,6135	0,1227	
0	170	7	0,9868	0,2055	1,7
0	85	7	0,8950	0,1864	1,5
0	42	7	0,8465	0,1763	1,4
0	0	14	0,5632	0,1126	
0	170	14	0,9219	0,1920	1,7
0	85	14	0,8211	0,1710	1,5
0	42	14	0,7546	0,1572	1,3
0	0	14	1,0637	0,2006	
170	0	14	1,2820	0,2513	1,25
85	0	14	1,2475	0,2495	1,2
42	0	14	1,1670	0,2431	1,2
0	0	21	1,5015	0,3064	
0	170	21	2,4853	0,5177	1,6
0	85	21	2,2220	0,4727	1,5
0	42	21	1,9785	0,3957	1,3
0	0	4	0,2494	0,0498	
0	170	4	0,3915	0,0851	1,7
0	85	4	0,3442	0,0748	1,5
0	42	4	0,3197	0,0695	1,3

Изучалось влияние концентрации  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , величины поверхности и других факторов на скорость травления сплавов и выделение  $\text{H}_2$ . Скорость растворения сплавов определялась весовым методом, количество образовавшегося водорода — объемным. Травлению подвергались пластинки толщиной 4—10 мм с рабочей поверхностью, 4—8 см<sup>2</sup>. Некоторые результаты исследования приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2.

Влияние температуры,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов на растворение сплава Д16

Концентрация, г/л				t час	Количество растворившегося сплава, г/см <sup>2</sup>			$\frac{m_2}{m_1}$		
NaOH <sub>своб</sub>	Al	NaNO <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>		20°	40°	60°	20°	40°	60°
					123,0	0	0	0	1	0,0094
123,0	0	31	0	1	0,0137	0,0485	0,1519	1,5	1,4	1,1
123,0	0	65	0	1	0,0130	0,0526	0,1617	1,4	1,5	1,2
145,1	44,6	0	0	1	0,0077	0,0286	0,1080	—	—	—
145,1	44,6	65	0	1	0,0127	0,0463	0,1318	1,6	1,6	1,2
208,1	41,0	0	0	1	0,0084	0,0288	0,1313	—	—	—
208,1	41,0	0	90	1	0,0101	0,0335	0,1508	1,2	1,1	1,1
145,1	44,6	0	90	1	0,0108	0,0385	0,1267	1,4	1,4	1,2
191,3	65,3	0	0	4	0,0189	—	—	—	—	—
191,3	65,3	0	90	4	0,0244	—	—	1,3	—	—
191,3	65,3	30	0	4	0,0274	—	—	1,5	—	—
191,3	65,3	0	0	12	0,0606	—	—	—	—	—
191,3	65,3	0	90	12	0,0716	—	—	1,2	—	—
191,3	65,3	30	0	12	0,0774	—	—	1,3	—	—
220,0	0	0	0	5	0,0745	—	—	—	—	—
220,0	0	32	0	5	0,1088	—	—	1,5	—	—
220,0	0	65	0	5	0,1253	—	—	1,7	—	—
188,6	64,7	0	0	4	—	—	0,3568	—	—	—
188,6	64,7	0	170	4	—	—	0,3448	—	—	—

Как видно из приведенных результатов,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ -ионы ускоряют процесс растворения алюминиевых сплавов, объем выделяющегося при этом водорода значительно уменьшается. Эффективность влияния зависит от соотношения концентраций щелочи,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов, величины работающей поверхности и продолжительности травления. Растворение сплавов в присутствии указанных ионов происходит с более значительным выделением тепла, чем в растворах, не содержащих этих добавок, причем влияние  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов неодинаково и зависит от состава сплава. Следует отметить, что при равных мольных концентрациях соли натрия и калия (нитраты и нитриты) обладают практически одинаковым ускоряющим действием. Несколько меньше это действие в случае солей аммония. Объясняется это, по-видимому, разложением иона аммония в щелочной среде.

Эффективность действия добавок солей по мере эксплуатации травильных растворов (особенно нитратов) снижается, что обусловлено накоплением  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ионов в растворе, затрудняющих проникновение  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов в двойной электрический слой. Стимулирующее действие нитрат и нитрит-ионов

заметно снижается и при повышении температуры, что можно видеть из данных, приведенных в табл. 3, хотя скорость травления также, как и в растворах NaOH, не содержащих этих

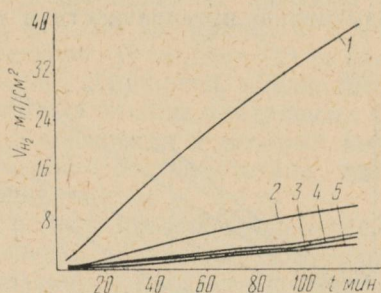
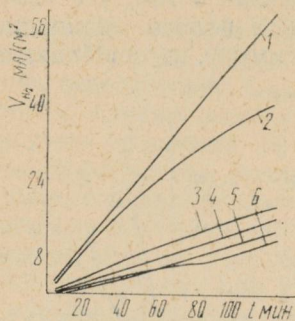


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося водорода от  $[\text{NO}_3^-]$  и  $[\text{NO}_2^-]$  (сплав Д16): 1 — б/д; 2 — 42 г/л  $\text{NaNO}_3$ ; 3 — 42 г/л  $\text{KNO}_2$ ; 4 — 85 г/л  $\text{NaNO}_3$ ; 5 — 170 г/л  $\text{NaNO}_3$ ; 6 — 85  $\text{KNO}_2$ .

Рис. 2. Зависимость объема выделившегося водорода от  $[\text{NO}_3^-]$  и  $[\text{NO}_2^-]$  (сплав В95): 1 — б/д; 2 — 42 г/л  $\text{KNO}_2$ ; 3 — 85 г/л  $\text{NaNO}_3$ ; 4 — 85 г/л  $\text{KNO}_2$ ; 5 — 170 г/л  $\text{NaNO}_3$ .

анионов, при повышении температуры увеличивается. Очевидно, это объясняется тем, что при повышении температуры происходит десорбция этих ионов.

УДК 543.422

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук,  
А. В. ДРОЗД, Н. В. КАЛИНИЧЕНКО

### ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРОБЕНЗОЛА И *n*-НИТРОАНИЛИНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электронные спектры растворов различных веществ могут изменяться по интенсивности и положению при добавках электролитов, которые не приводят к образованию в системе качественно новых центров поглощения. Изучение таких изменений необходимо для правильного их учета при спектрофотометрических исследованиях химических равновесий и при фотометрическом анализе различных материалов.

О причинах, вызывающих эти изменения, единого мнения не сложилось [1] из-за недостаточности экспериментального материала. Производные бензола с нитро- и аминогруппами вызывают в этом смысле особый интерес, так как молекулы многих органических реагентов содержат эти группы.

На рис. 1, 2 представлены величины смещения максимума полос поглощения внутримолекулярного переноса заряда для нитробензола и нитроанилина соответственно при изменении концентраций различных электролитов. Величины смещения определены на основании предположения о том, что изменение интенсивности поглощения на склонах полосы пропорционально изменению интенсивности в максимуме поглощения, а уши-

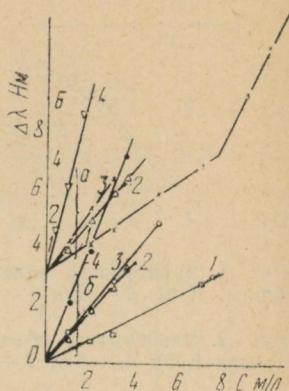
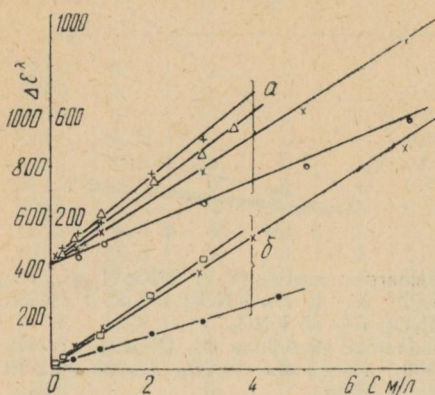


Рис. 1. Изменение коэффициента молярного погашения в растворе нитробензола ( $\lambda = 250$  нм) от концентрации электролитов: *a* — 1 — HCl, 2 — LiCl, 3 — NaCl, 4 — KCl; *б* — 1 — LiOH, 2 — LiCl, 3 — LiClO<sub>4</sub>.

Рис. 2. Смещение максимума полосы поглощения *p*-нитроанилина от концентрации электролитов:

*a* — 1 — LiCl, 2 — NaCl, 3 — KCl, 4 — N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl;  
*б* — 1 — NaClO<sub>4</sub>; 2 — NaCl, 3 — NaNO<sub>3</sub>, 4 — NaOH.

рение или сужение спектра симметрично относительно максимума. Тогда из простых геометрических соображений, считая, что в рассматриваемом интервале длин волн различия в формах полосы поглощения  $\epsilon - \lambda$  и  $\epsilon - \nu$  не существенны, находим

$$\Delta\epsilon_{\lambda}^f = \frac{\Delta\epsilon_{\max}^0}{\epsilon_{\max}^0} \epsilon_{\lambda}^f, \quad (1)$$

$$\Delta\epsilon^s = \frac{(\Delta\epsilon_{\lambda_1}^{0b} - \Delta\epsilon_{\lambda_1}^f) - (\Delta\epsilon_{\lambda_2}^{0b} - \Delta\epsilon_{\lambda_2}^f)}{2}, \quad (2)$$

где

$$\Delta\epsilon_{\lambda}^{0b} = \Delta\epsilon_{\lambda}^f + \Delta\epsilon_{\lambda}^{\lambda} + \lambda\epsilon_{\lambda}^s \quad (3)$$

— общий измеряемый эффект изменения коэффициента молярного погашения при увеличении ионной силы,  $I$  м/л;  $\Delta\epsilon_{\lambda}^{\lambda}$ ,  $\Delta\epsilon_{\lambda}^f$  и  $\Delta\epsilon_{\lambda}^s$  — изменения коэффициентов молярного погашения от ионной силы раствора за счет смещения полосы погло-

щения, изменения ее интенсивности и ширины соответственно. Индекс «о» указывает на отсутствие в растворе электролита.

Из уравнений (1) — (3) находим

$$\Delta \varepsilon_{\mu_1}^{\lambda} = \Delta \varepsilon_{\lambda_2}^{\lambda} = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_{\lambda_1}^i + \varepsilon_{\lambda_2}^i \frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon_{\max}^0} (\varepsilon_{\lambda_1}^0 + \varepsilon_{\lambda_2}^0) \right], \quad (4)$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{\max}$  для нитробензола и *n*-нитроанилина выбраны соответственно 250, 285, 268 нм, 340, 415, 381 нм, причем  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  симметричны относительно  $\lambda_{\max}$ . Очевидно, уравнение (4) не является строгим, однако ошибки за счет допущений, сделанных при выводе этого уравнения, во много раз меньше измеряемых изменений коэффициентов молярного погашения и поэтому последние можно с определенностью ставить в соответствие с предполагаемыми причинами их возникновения.

Порядок величин смещения полосы поглощения нитробензола и *n*-нитроанилина при увеличении концентрации электролитов в растворе одинаков для катионов  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  и разный для анионов  $\text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{OH}^-$  (рис. 1, 2).

Если рассматривать смещение полосы поглощения как результат изменения суммы универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий при увеличении концентрации электролита [2, 3], одинаковый порядок влияния катионов на спектр растворов нитробензола и нитроанилина можно объяснить тем, что большая степень поляризации катионами молекул воды, образующих водородные связи с нитробензолом и нитроанилином, приводит к увеличению доли гипсохромного смещения и, следовательно, к уменьшению суммарного батохромного эффекта.

Анионы дестабилизируют водородную связь молекул воды с нитробензолом и нитроанилином, приводя к батохромному смещению полосы поглощения, однако этот эффект для анионов меньше, чем стабилизирующее действие катионов вследствие их меньшей способности поляризовать молекулы воды. Разный порядок степени влияния анионов на смещение полосы поглощения у нитробензола и *n*-нитроанилина, вероятно, объясняется большей склонностью нитробензола образовывать тройные ассоциаты [4, с. 125] типа  $\overset{-}{\text{M}^+} \overset{+}{\text{A}^-}$ . За счет меньшего расстояния между катионом  $\text{M}^+$  и анионом  $\text{A}^-$  в таком ассоциате электростатическое взаимодействие между ними будет больше в случае с нитробензолом, что приводит к значительному увеличению батохромного смещения за счет ослабления водородных связей молекулы воды с нитробензолом. Поскольку перхлорат-ион образует более прочные ассоциаты, чем гидроксо-ион, вероятно, он и вызывает соответственно большее батохромное смещение для нитробензола.

Для однозначности такого объяснения требуется дополнительное исследование изменения электронного спектра поглощения от концентрации электролитов для других веществ (ани-

лина, изомеры нитроанилина и т. п.). Однако из полученных результатов видно, что на величину изменения электронного спектра молекулы растворенного вещества в зависимости от концентрации электролита действуют многие факторы, связанные со строением молекулы и характером ее взаимодействия со средой. Так, ясно выраженный излом линии  $\Delta\lambda$  (нм) —  $C$  (м/л) для LiCl (рис. 2) соответствует заключению из результатов рентгенографического исследования [5] об изменении структуры водного раствора LiCl.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Юдович Е. Е. Исследование межмолекулярных взаимодействий в водных растворах методом электронной абсорбционной спектроскопии. — «ДАН СССР», 1971, т. 196, № 4, с. 869—871.
2. Отклонения от закона Бера в водно-солевых растворах п-, м- и о-нитрофенолов. «Журн. физ. химии», 1975, т. 49, № 3, с. 814. Деп. ВИНТИ № 2989—74 от 25.11.74 г. Авт.: И. Г. Перьков, П. Е. Чапланов, Зыонг Ван Хьен, И. Т. Полковниченко.
3. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., «Наука», 1972. 265 с.
4. Энгелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., «Химия», 1973. 416 с.
5. Скрышевский А. Ф. Рентгенография жидкостей. Киев, Изд-во Киевск. ун-та, 1966. 123 с.

УДК 548.736+547.515

З. КАЛУСКИ, д-р хим. наук,  
В. Д. ОРЛОВ, канд. хим. наук,  
И. А. БОРОВОЙ, канд. хим. наук,  
Е. СКШИПЧАК, д-р хим. наук

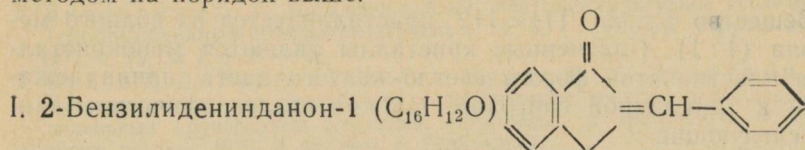
#### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\alpha$ , $\beta$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Строение молекул  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов ароматического ряда является предметом многочисленных исследований. Длительное время основу для анализа их структуры составляли спектральные методы и дипольные моменты. Лишь недавно для отдельных соединений (бензилиденацетона [1], халкона [2] и некоторых других [3—6]) появились в литературе рентгеноструктурные сведения.

Занимаясь исследованием непредельных карбонильных соединений, обладающих частично фиксированной геометрией (в частности, арилиденпроизводных инданона-1, тетралона-1, хроманона-4 и т. п.), мы обратили внимание на то, что благодаря конформационной однозначности таких веществ интерпретация их физико-химических характеристик и электронных эффектов становится более определенной, нежели в случае соединений с открытой  $\pi$ -электронной системой [7—8]. Поэтому

представляло интерес получить точные данные об истинной структуре молекул, что позволило бы с большей надежностью охарактеризовать взаимосвязь свойств и строения карбонильных соединений.

С этой целью проведено рентгеноструктурное исследование 2-бензилиденинданона-1, 2-бензилидентетралона-1, 3-бензилиденхроманона-4 и 2'-оксихалкона. Представлены кристаллографические данные, полученные в ходе экспериментов. Соединения I, III, IV исследованы фотографическим методом (рентгеногониометр типа Вайсенберга), а соединение II — дифрактометрическим методом (четырёхкружный автоматический дифрактометр фирмы «Синтекс-Р21»). Точность измерений последним методом на порядок выше.

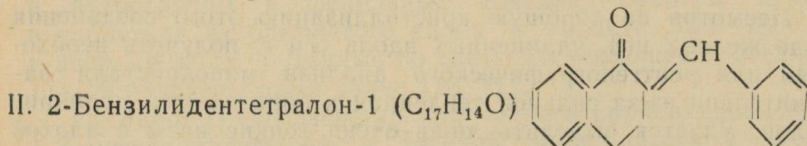


Это соединение хорошо кристаллизуется из водного этанола (3 : 1) в виде пластинок светло-желтого цвета неопределенной формы, рентгенографически принадлежащих к моноклинной сингонии. Исследование этого соединения показало, что его кристаллы представляют собой двойники с т. пл. 109—110°C.

В итоге данного этапа исследования получены следующие кристаллографические данные:

$$\begin{aligned}
 a &= 6,06 \pm 0,02 \text{ \AA}, & V &= 1150,4 \text{ \AA}^3, \\
 b &= 7,84 \pm 0,03 \text{ \AA}, & d_{\text{взм}} &= 1,27 \text{ г/см}^3, \\
 c &= 23,91 \pm 0,02 \text{ \AA}, & d_{\text{выч}} &= 1,27 \text{ г/см}^3, \\
 \beta &= 92^\circ \pm 1^\circ, & Z &= 4; \text{ М. в.} = 220, 096.
 \end{aligned}$$

Пространственная группа  $P2_1/c$



Соединение хорошо кристаллизуется из смеси метанол — вода (4 ÷ 1) в виде светло-желтых удлиненных вдоль оси *c* пластинок (т. пл. 105—106°), принадлежащих к моноклинной сингонии. Методом дифрактометрии рентгеновских лучей определены параметры элементарной ячейки и вычислены остальные кристаллографические данные:

$$\begin{aligned}
 a &= 9,028 \pm 0,002 \text{ \AA}, & V &= 1241,4 \text{ \AA}^3, \\
 b &= 16,225 \pm 0,002 \text{ \AA}, & d_{\text{взм}} &= 1,23 \text{ г/см}^3,
 \end{aligned}$$

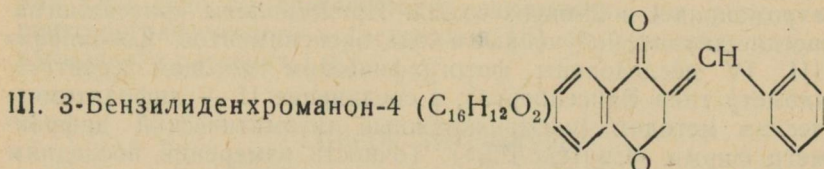
$$c = 8,688 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102,7^\circ \pm 0,1^\circ$$

$$d_{\text{выч}} = 1,23 \text{ г/см}^3$$

$$Z = 4; \text{ М. в.} = 234, 299.$$

Пространственная группа  $P2_1/c$



Вещество с т. пл.  $111-112^\circ$  кристаллизуется из водного метанола (4:1). Полученные кристаллы являются монокристаллами пластинчатой формы светло-желтого цвета, принадлежащими к триклинной сингонии. Их кристаллографические данные следующие:

$$a = 8,42 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$b = 12,57 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 8,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 115,4^\circ \pm 1^\circ$$

$$\beta = 78,4^\circ \pm 1^\circ$$

$$\gamma = 132,4^\circ \pm 1^\circ$$

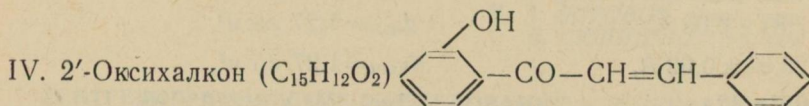
$$V = 587,9 \text{ \AA}^3$$

$$d_{\text{изм}} = 1,28 \text{ г/см}^3$$

$$d_{\text{выч}} = 1,34 \text{ г/см}^3$$

$$Z = 2; \text{ М. в.} = 236, 271.$$

Пространственная группа  $P1$  или  $P\bar{1}$



Вещество (т. пл.  $88-89^\circ$ ) хорошо растворимо в метаноле, этаноле, бензоле и некоторых других органических растворителях. Несмотря на хорошую кристаллизацию этого соединения в виде желтых игл, удлинённых вдоль оси  $c$ , получить необходимый для рентгенографического анализа монокристалл затруднительно из-за сильной тенденции к образованию поликристаллов. Удаётся выделить лишь очень тонкие иглы с плохой дифракционной способностью; сингония ромбическая. Кристаллографические данные следующие:

$$a = 12,85 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 22,51 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$c = 3,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$V = 1154,1 \text{ \AA}^3$$

$$d_{\text{изм}} = 1,22 \text{ г/см}^3$$

$$d_{\text{выч}} = 1,29 \text{ г/см}^3$$

$$Z = 4; \text{ М. в.} = 224,096$$

Пространственная группа  $P2_12_12_1$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugiyama K., Shimanouchi H., Sasada G. Crystal structure of p-bromobenzylideneacetone. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1970, vol.43, № 11, p. 3624—3625.
2. Rabinovich D. Crystal and Molecular Structures of Chalcone. — «J. Chem. Soc.», 1970 (B), № 1, p. 11—16.
3. Gunk A. E., Schmidt G. M. J. Crystal and Molecular Structures of 3-Bromo-, 3-Chloro-, and 4-Bromo-2'-nitrochalcone. — «J. Chem. Soc.», 1970 (B), p. 1427—1434.
4. Rabinovich D., Schmidt G. M. J., Shaked Z. Crystal and Molecular Structure of p'-Bromochalcone. — «J. Chem. Soc.», Perkin Trans., 1973, Part 2, № 11, p. 33—37.
5. Воронцова Л. Г., Казарян Г. С. Рентгеноструктурное исследование 1-п-бромфенил-4-бензоилбутадиена-1, 3. — «Журн. структ. химии», 1973, т. 14, № 6, с. 1089—1093.
6. Воронцова Л. Г., Исакова А. И. Рентгеноструктурное исследование 1-(п-бромфенил)-6-бензоилгексатриена-1, 3, 5. — «Журн. структ. химии», 1974, т. 15, № 1, с. 99—102.
7. Орлов В. Д., Боровой И. А., Суров Ю. Н., Лаврушин В. Ф. Протоакцепторная способность и электронные спектры поглощения арилиденовых производных инданона, тетралона и хроманона. — «Журн. орган. химии», 1976, т. 46, № 9, с. 2138—2147.
8. Орлов В. Д., Боровой И. А., Лаврушин В. Ф. Строение молекул арилиден-инданонов, -тетралонов и -хроманонов. — «Журн. структ. химии», 1976, т. 17, № 4, с. 691—697.

УДК 541.65

В. М. ВЕРХОВОД,  
В. П. ДЗЮБА, канд. хим. наук,  
В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р. хим. наук

### ИК-СПЕКТРЫ ДИМЕТИЛАМИНО-, НИТРО- И МЕТОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИФЕНИЛПРОПЕНОНА И 1,5- ДИФЕНИЛПЕНТАДИЕНОНА

В настоящем сообщении систематически исследованы ИК-спектры поглощения 1,3-дифенилпропенонов и 1,5-дифенилпентадиен-2,4-она-1, содержащих диметиламино-, метокси- и нитрогруппы в фенильных кольцах. Спектры измеряли в таблетках из бромистого калия в области 700—1800  $см^{-1}$  и 2600—3700  $см^{-1}$ . Данные по спектрам поглощения соединений 13—19 получены нами ранее [10, 11].

Из работ [1—5] известно, что частота карбонильной группы 1,3-дифенилпропенонов в твердой фазе лежит в пределах 1667—1670  $см^{-1}$ .

При сравнении частот карбонильных групп 1,5-дифенилпентадиен-2,4-она-1, содержащих диметиламиногруппу в одном из фенильных колец, а во втором — без заместителей или содержащем одну, две и три метоксигруппы в 4-, 2, 4- и 2, 4, 6-положениях (1—5, 7—11) с таковыми без диметиламиногруппы (13, 14, 16—19) видно, что введение диметиламиногруппы в фенил приводит к понижению частоты карбонильной группы соответственно на 20, 5, 12 и 15  $см^{-1}$ . Это можно объяснить обра-

зованием синполяризованной системы со смещением электронов от атома азота диметиламиногруппы к атому кислорода карбонильной группы [5].

При сопоставлении частоты карбонильной группы 1-(4-нитрофенил)-3-фенилпропенона-1 с 1-(4-диметиламинофенил-3)-нитрофенил-пропеноном-3 (сравни 15 с 6) видно, что введение диметиламиногруппы в фенильное кольцо нитрозамещенного кетона приводит к уменьшению частоты карбонильной группы на  $25\text{ см}^{-1}$ .

Удлинение цепи сопряженных связей на одну виниленовую группу при переходе от 1,3-дифенилпропенонов к 1,5-дифенилпентадиенам ведет к уменьшению на  $4\text{--}8\text{ см}^{-1}$  (соединения 1 и 7, 5 и 11, 6 и 12) и увеличению на  $15\text{--}22\text{ см}^{-1}$  (соединения 2 и 8, 4 и 10) частоты карбонильной группы. В случае 1-(4-диметиламинофенил)-5-(2,4-диметоксифенил)-пентадиен-1,3-она-5 изменение частоты карбонильной группы не наблюдается. Для объяснения этого явления необходимо провести дополнительные исследования.

В области валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  — группы наблюдается узкая, а иногда широкая полоса высокой интенсивности с частотой  $1595\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  всегда ниже интенсивности  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , что говорит об их *s*-*cis*-расположении друг относительно друга [6] в 1-(4-диметиламинофенил)-3-фенилпропеноне-3 и *s*-*cis*-*s*-*cis* расположениях для 1,5-дифенилпентадиенонов.

В интервале частот  $1300\text{--}1310\text{ см}^{-1}$  проявляются плоскостные деформационные колебания атомов водорода виниленовой группы, а в области  $990\text{--}995\text{ см}^{-1}$  для 1,3-дифенилпропенонов и в области  $1000\text{--}1010\text{ см}^{-1}$  для 1,5-дифенилпентадиенонов — внеплоскостные деформационные колебания. Эти данные указывают на принадлежность исследуемых соединений к транс-изомерам, так как известно, что полоса для этих типов колебаний у *cis*-изомеров лежит в области  $680\text{--}730\text{ см}^{-1}$  [1, 7].

Известно [5], что частота валентных колебаний  $\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  для халконов и дибензальцетонов лежит в интервале  $1350\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ , тогда как, по данным [8], для этой полосы у бензанилидов приведены значения между  $1345\text{--}1372\text{ см}^{-1}$ . В нашем случае, как и в работе [5], частота  $\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  лежит в области  $1360\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о высокой степени сопряжения ее с бензольным кольцом.

Инфракрасные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп  $\text{C}-\text{H}$  для ароматических веществ, находятся в области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ; они целиком определяются природой самой связи и фактически не зависят от других особенностей строения. Для исследованных нами диметиламинозамещенных в области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  наблюдается несколько полос средней интенсивности, отнесенные нами к валентным колебаниям  $\text{CH}_3$ -групп.

При сравнении спектрограмм 1,3-дифенилпропенона и его

ИК-спектры диметиламино-метокси- и нитрозамещенных  
1,3-дифенилпропенонов и 1,5-дифенилпентадиенонов

№ соеди- нений	Формула соединений	$\nu_{CO}$	$\nu_{C=C}$	C—H $cm^{-1}$			$f$ $дин/см$
				$\delta_{CH_3}$ асим.	$\delta_{CH_3}$ сим.	$\delta_{CH=CH}$	
1	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_5$	1646	1610	1440	1380	993	11.27
2	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4-OCH_3$	1630	1605	1440	1375	995	11.24
3	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_3-(OCH_3)_2$	1640	1603	1445	1380	990	11.26
4	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_2-(OCH_3)_3$	1633	1605	1450	1380	995	11.25
5	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2$	1643	1605	1440	1375	990	11.27
6	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4-NO_2$	1645	1603	1440	1375	990	11.27
7	$(CH_3)_2N-C_6H_4-(CH=CH)_2-CO-C_6H_5$	1642	1609	1440	1375	1010	11.27
8	$(CH_3)_2N-C_6H_4-(CH=CH)_2-CO-C_6H_4-OCH_3$	1645	1603	1450	1362	1020	11.27
9	$(CH_3)_2N-C_6H_4-(CH=CH)_2-CO-C_6H_3-(OCH_3)_2$	1640	1602	1445	1370	1012	11.26
10	$(CH_3)_2N-C_6H_4-(CH=CH)_2-CO-C_6H_2-(OCH_3)_3$	1655	1602	1445	1370	1010	11.34
11	$(CH_3)_2N-C_6H_4-(CH=CH)_2-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2$	1637	1600	1440	1365	1020	11.25
12	$C(H_3)_2N-C_6H_4-(CH=CH)_2-CO-C_6H_4-NO_2$	1640	1598	1440	1368	1008	11.26
13	$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$	1670					
14	$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-OCH_3$	1662					
15	$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-NO_2$	1670					
16	$C_6H_5-(CH=CH)_2-CO-C_6H_5$	1662					
17	$C_6H_5-(CH=CH)_2-CO-C_6H_4-OCH_3$	1650					
18	$C_6H_5-(CH=CH)_2-CO-C_6H_3-(OCH_3)_2$	1652					
19	$C_6H_5-(CH=CH)_2-CO-C_6H_2-(OCH_3)_3$	1670					

диметиламинозамещенных видно, что в области 1450—1460  $\text{см}^{-1}$  и 1375—1380  $\text{см}^{-1}$  наблюдается поглощение средней интенсивности, характерное для асимметричных и симметричных деформационных колебаний  $\text{СН}_3$ -групп. Известно, что в ИК-спектрах частота связана с силовой постоянной правилом Гука, согласно которому

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_i}},$$

где  $\nu$  — частота валентных колебаний,  $\text{см}^{-1}$ ;  $c$  — скорость света;  $m_i$  — приведенная масса;  $f$  — силовая постоянная. Решая это уравнение относительно  $f$ , можно получить  $f = 4\pi^2 c^2 m_i \nu^2$ .

Для одинарной связи  $f$  имеет порядок  $5 \cdot 10^{-5}$  дин/см. Полученные нами величины силовых постоянных вдвое больше, что согласуется с теорией [9]. Как видно из таблицы, эти величины колеблются в небольших пределах (11,24—11,27 дин/см), что соответствует малым структурным изменениям в молекулах исследуемых соединений.

Таким образом, изучение ИК-спектров диметиламинозамещенных 1,3-дифенилпропенонов и 1,5-дифенилпентадиенонов подтвердило, что исследуемые соединения являются транс-изомерами, в которых связи  $\text{С}=\text{С}$  и  $\text{С}=\text{О}$  имеют *с*-*с*ис-конфигурацию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

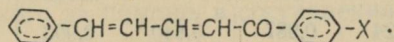
1. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965. 207 с.
2. Hergert H. L., Kurth E. F. The Infrared spectra of Jiguin and Related Compounds. I. Characteristic Carbonyl and Hydroxyl Frequencies of some Flavonones, Flavones, Chalcones and Acetophenones. 1953, vol. 75, p. 1622—1627.
3. Sabata V. K., Pout M. K. ИК-спектры кумаринов и халконов. 1964, vol. 41, p. 74—80.
4. ИК-спектры фурановых аналогов халкона и их винилогов. — «Журн. общей химии». 1964, т. 34, с. 2309—2313. Авт.: С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, В. Ф. Лаврушин, Ю. С. Розум.
5. Магдеева Р. К., Белоцветов А. В. ИК-спектры нитрозамещенных производных халкона и дибензальацетона. — «Изв. вузов», 1970, № 6, с. 747—798.
6. Инфракрасные спектры хинолиновых аналогов халкона. — «Журн. физ. химии», 1966, т. 40, с. 160—165. Авт.: С. В. Цукерман, Чан Куок Шон, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, 1963. 590 с.
8. Reichel I., Basaloglou R., Schmidt W. Infrared spectra of *p*-substituted of the acidic acid amides in relation to their infrared and ultraviolet spectra. «Revue. Roumaine de Chimie», 1964, vol. 9, p. 299—304.
9. Леконт Ж. Инфракрасное излучение. М., Физматгиз, 1958. 584 с.
10. Дипольные моменты и оптические характеристики производных халкона. — «Журн. общей химии», 1970, т. 40, с. 1343—1348. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко.
11. УФ- и ИК-спектры 1,5-дифенилпентадиенонов. — «Вестн. Харьк. ун-та», 1970, № 46, с. 83—89. Авт.: Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Е. В. Литвиненко, В. Ф. Лаврушин.

### КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ ОТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ В РЯДУ $\alpha$ , $\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

С целью получения количественной характеристики зависимости между структурой  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов и их реакционной способностью применен метод корреляционного анализа констант равновесия реакции образования водородных связей.

Сложный характер зависимости протоноакцепторных свойств от строения  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов обусловлен, как сейчас принято считать, рядом факторов, в том числе индукционным, стерическим, сольватационным, «эффектом окружения». Различные авторы отдают предпочтение тем или иным из них, а это в свою очередь приводит к появлению набора корреляционных уравнений с самыми разнообразными коэффициентами чувствительности к структурным и электронным эффектам, что значительно снижает предсказательную ценность данных уравнений.

Нами проведен регрессионный анализ зависимости  $\lg k/k_0 = f(\sigma_I, \sigma_R, F \dots)$ , где аргументами являются индукционные, резонансные, полевые константы заместителей X в реакции образования H-комплексов с фенолом кетонов общего строения:



Константы равновесия измеряли методом ИК-спектроскопии и рассчитывали, как описано ранее [1]. Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов по следующим уравнениям:

$$\lg k/k_0 = \rho_I \sigma_I, \quad (1)$$

$$\lg k/k_0 = \rho_R \sigma_R, \quad (2)$$

$$\lg k/k_0 = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R, \quad (3)$$

$$\lg k/k_0 = \rho_I^0 \sigma_I^0 + \rho_R^+ r_R \Delta \sigma_R^+, \quad (4)$$

$$\lg k/k_0 = \rho_{F_f} fF + \rho_{R_r} r_R R, \quad (5)$$

$$\lg k/k_0 = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R + \rho_{IR} \sigma_I \sigma_R, \quad (6)$$

где  $\sigma_I$  учитывает индуктивное влияние заместителя X;  $R$ ,  $\sigma_R$  — резонансное влияние;  $F$  — его полевое влияние.

Определялись коэффициенты регрессии  $\rho_I$ , т. е. коэффициенты чувствительности к указанным влияниям, их дисперсии  $S_I$

и средневывборочная дисперсия (стандартное отклонение)  $S_0$ , коэффициенты корреляции  $r$ . Рассчитанные параметры линейных корреляций уравнений (1) — (6) приведены ниже.

Аргументы	$\sigma_I$	$\sigma_R$	$\sigma_I, \sigma_R$	$\sigma_I^0, \Delta\sigma_R^+$	$F, R$	$\sigma_I, \sigma_R, \sigma_{IR}$
Уравнение	1	2	3	4	5	6
$\rho_I$	0,03		-0,386			-0,074
$\rho_R$		-0,261	0,352			-0,162
$\rho_I^0$				-0,382		
$\rho_R^+ \cdot r_R$				-0,238		
$\rho_{F, f}$					-0,235	
$\rho_{R, r} r_R$					-0,569	
$\rho_{IR}$						-0,495
$S_I$	0,05		0,006	0,003		$6,17 \cdot 10^{-16}$
$S_R$		0,001	0,045	0,0007	0,003	$4,16 \cdot 10^{-14}$
$S_{\tilde{F}}$				0,001		
$S_0$		0,001		0,0003	0,0004	$1,57 \cdot 10^{-16}$
$r$	0,24	0,987	0,840	0,993	0,991	$99999 \cdot 10^{-15}$

Прежде всего следует обратить внимание на факт статистической неопределенности (значение коэффициента  $\rho_I$  при аргументе  $\sigma_I$  [2] меньше его дисперсии, низкий коэффициент корреляции) уравнения (1), где учитывается только индукционное влияние заместителя.

Большой коэффициент корреляции (0,987) наблюдается для уравнения (2), где учитывается только резонансная составляющая  $\sigma_R$  [3] электронных эффектов. Отрицательный знак параметра чувствительности  $\rho_R$  свидетельствует об электрофильном характере реакции образования водородной связи [1].

Обработка данных в рамках двухпараметровой корреляции [уравнение (3)] показывает почти одинаковую чувствительность реакционного центра к индуктивному и резонансному влиянию заместителей.

Уравнения Юкава — Цуно (4) в форме, предложенной В. А. Пальмом [5], и Свена—Лаптона (5) [7] дают возможность оценить вклад прямого полярного сопряжения  $\Delta\sigma_R^+$  на-

ряду с индукционным  $\sigma_I$  и полевого эффекта  $F$  наряду с резонансным  $R$ . Высокие коэффициенты корреляции (0,99), низкие дисперсии ( $10^{-3}$ ) делают правомочным корреляции констант равновесия Н-комплексов  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов с фенолом. Однако в уравнении Юкава — Цуно предпочтение отдается индуктивному влиянию заместителя (вклад прямого полярного сопряжения меньше), с чем согласиться трудно.

По уравнению Свена — Лаптона преобладает вклад резонансной составляющей, что нам кажется более оправданным.

Таким образом, результаты корреляционного анализа позволяют достаточно полно охарактеризовать систему  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов и сделать вывод о том, что константы равновесия определяются эффектом сопряжения с весомыми вкладами индукционного эффекта, полевого и прямого полярного сопряжения.

В соответствии с принципом полилинейности [6] в уравнении (3) нужно ожидать появления ряда перекрестных членов, описывающих взаимное возмущение различных влияющих факторов ( $I$  и  $R$ ). В самом простом случае это можно представить в виде уравнения (6).

Применение перекрестного члена  $\rho_{IR}$  резко снижает величины  $\rho_I$  и  $\rho_R$ , поскольку нарушение аддитивности в передаче электронных влияний заместителей на реакционный центр сказывается на обеих составляющих. Получение столь высокого коэффициента корреляции (1) требует уточнения корреляционного анализа на широкой серии соединений.

Авторы благодарят доцента кафедры химической метрологии А. А. Бугаевского за помощь в составлении программы расчета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Определение термодинамических характеристик водородной связи замещенных дифенилпентадиенонов и фенолов методом ИК-спектроскопии. — «Доповіді АН УРСР», сер. Б, 1977, в. 1, с. 53—56. Авт.: Н. Д. Трусович, О. В. Лаврушина, В. Д. Безуглый и др.
2. Tabt R. W. Polar and Steric Substituent Constants for Alifatic and o-Benzozate Groups from Rates of Estenification and Hydrolyses of Esters. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, vol. 74, N 12, p. 3120—3131.
3. Tabt R. W., Lewis G. C. The General Applicability of a Fixed Scale of Inductive Effects. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1958, vol. 80, N 10, p. 2436—2443.
4. Справочник химика. М., «Химия», 1965, т. 3. 959 с.
5. Пальм В. А. Некоторые практические проблемы использования корреляционных уравнений. — В кн.: Корреляционные уравнения в органической химии. Т. 2. Тарту, 1963. 136 с.
6. Yukawa Y., Tsuno Y. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1959, vol. 32. 971 p.
7. Swain C. G., Lupton E. C. Field and Resonance Components of Substituent Effect. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, vol. 90. N 16, p. 4328—4337.
8. Пальм В. А., Истомин Б. И. Изопараметрические зависимости. Обобщение изокинетического и аналогичных соотношений. — «Реакционная способность органических соединений», 1969, т. 6, вып. 2 [20], с. 427—437.

ИК-СПЕКТРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ  
АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА

Продолжая исследование физико-химических свойств аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона, мы измерили по методу Дебая в растворе диоксиана при 25° дипольные моменты и ИК-спектры поглощения в таблетках из бромистого калия в растворе из четыреххлористого углерода, а часть спектров измерена в хлороформе (табл. 1, 2).

На всех спектрограммах в растворе четыреххлористого углерода в области 1690—1665  $\text{см}^{-1}$  наблюдается две полосы поглощения средней интенсивности, которые по закономерному низкочастотному смещению при переходе от четыреххлористого углерода к хлороформу отнесены к поглощению карбонильной группы. Например, для соединения 5 (табл. 1) частоты карбонильной группы при переходе от четыреххлористого углерода к хлороформу, а затем к таблеткам из бромистого калия измеряются следующим образом: 1665, 1685  $\text{см}^{-1}$ ; 1650, 1680  $\text{см}^{-1}$  и 1640, 1646  $\text{см}^{-1}$ .

При исследовании монозамещенных халкона и его гетероциклических аналогов в растворе четыреххлористого углерода установлено расщепление карбонильного поглощения и проведено отнесение низкочастотной компоненты к *S*-транс-, а высокочастотной *S*-цис-конформеру [1]. Как видно из данных табл. 1, для всех исследованных нами соединений в четыреххлористом углероде также наблюдаются две полосы карбонильной группы, что говорит о существовании этих соединений в виде смеси *s*-цис- и *s*-транс-конформеров. Интенсивность поглощения *s*-цис конформера меньше или равна интенсивности *s*-транс конформера, что согласуется с данными Ноака [2], причем, по данным работы [3], соотношение концентраций конформеров характеризуется отношением их оптических плотностей в максимумах.

Полоса карбонильной группы *S*-транс конформера значительно (до 12  $\text{см}^{-1}$ ) смещается в низкочастотную область при переходе от четыреххлористого углерода к хлороформу, тогда как полоса *s*-цис конформера почти не изменяется или изменяется незначительно (до 6  $\text{см}^{-1}$ ).

Частоты карбонильной группы исследуемых соединений весьма близки между собой, что, вероятно, связано со слабым взаимодействием заместителей через пропеоновую цепь. Об этом также говорят рассчитанные силовые постоянные  $f(\text{CO})$  [4].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_i}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(\text{CO})(m_c + m_o)}{m_c m_o}}$$

и межатомные расстояния [5]  $R_{(CO)}$ -связи:

$$f_{(CO)} = \frac{1,86 \cdot 10^5}{R - d_{CO}}$$

Межатомные расстояния для двойной C=O-связи равны 1,23 Å (табл. 1), что вполне согласуется с литературными данными для подобных соединений (1,21 Å, 1,22 Å) [5]. Следует отметить, что на величину  $R$  структура кетона практически не влияет.

В отличие от поглощения карбонильной группы частота поглощения виниленовой группы почти не изменяет своего положения при замене растворителей и лежит в области 1630—1610  $см^{-1}$ .

Известно, что по способу получения исследуемые соединения являются транс-изомерами. В подтверждение этого в области 990—1000  $см^{-1}$  наблюдаются внеплоскостные колебания атомов водорода, имеющих транс-расположение заместителей.

В области колебаний аминогруппы наблюдаются две частоты в интервале 3520—3510  $см^{-1}$  и 3425—3420  $см^{-1}$ , характерные для симметричных и несимметричных колебаний [6].

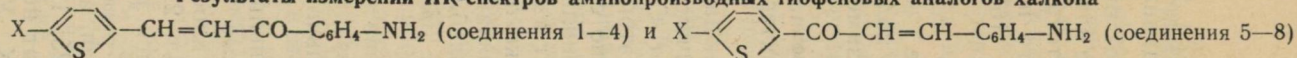
В твердой фазе в области 1640—1620  $см^{-1}$  наблюдается частота валентных колебаний карбонильной группы, причем она значительно уширена и смещена в область низких частот. Сильное понижение карбонильной частоты по сравнению с этой же частотой в четыреххлористом углероде, вероятно, связано с образованием межмолекулярной связи между карбонильной и аминогруппой. В пользу этого предположения говорит также появление третьей полосы в области 3245—3235  $см^{-1}$ , которую мы, так же как и в работе [7], относим к полосе связанной аминогруппы. Симметричные и несимметричные колебания аминогруппы в твердой фазе расположены в интервале 3350—3343  $см^{-1}$  и 3435—3450  $см^{-1}$  соответственно.

Как известно, для гетероциклических аналогов халкона имеет место дополнительный тип поворотной изомерии, связанной с различной ориентацией гетероатома цикла относительно сопряженной с ним кратной связи (син- и анти-).

Для выяснения этого вопроса нами измерены дипольные моменты и рассчитаны по аддитивной векторной схеме для возможных конформеров, считая, что молекулы имеют плоское строение [8]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

При расчетах момент тиофенового цикла принимался равным 0,54 Д [9] и направленным под углом 79° к связи  $C_{\text{тиенил}}-C_{\text{бок. цети}}$  [10]; моменты карбонильной, метильной, метокси, аминогруппы и брома брались соответственно 2,70; 0,40; 1,25; 1,53; 1,55 Д [9, 11]. Так как исследуемые соединения содержат нерегулярные заместители, учитывался угол по связи C—X. Угол между двойной и одинарной связью принимался равным 120°.

## Результаты измерений ИК-спектров аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона



№ соеди- нений	X	CCl <sub>4</sub>							KBr см <sup>-1</sup>						
		ν <sub>C=O</sub> см <sup>-1</sup>	f дин/см	R, Å	ν <sub>C=O</sub> см <sup>-1</sup>	f дин/см	R, Å	NH <sub>2</sub>		ν <sub>C=O</sub>	ν <sub>C=C</sub>	δ <sub>CH=CH</sub>	связ.	NH <sub>2</sub>	
								ас.	сим.					ас.	сим.
1	H	1660(70)*	11,13	1,23	1680(60)	11,40	1,23	3425	3520	1628	1600	985	3237	3350	3450
2	CH <sub>3</sub>	1665(60)	11,21	1,23	1685(40)	11,43	1,23	3425	3515	1625	1605	965	3235	3345	3450
3	OCH <sub>3</sub>	1655(72)	11,07	1,23	1685(27)	11,43	1,23	3424	3515	1623	1595	990	3235	3345	3430
4	Br	1668(50)	11,24	1,23	1685(44)	11,43	1,23	3428	3520	1630	1600	975	3243	3350	3452
5	H	1665(46)	11,21	1,23	1685(42)	11,43	1,23	3420	3510	1636	1610	987	3240	3355	3482
6	CH <sub>3</sub>	1655(48)	11,07	1,23	1690(48)	11,54	1,22	3420	3512	1625	1600	998	3240	3345	3450
7	OCH <sub>3</sub>	1650(45)	11,00	1,23	1685(16)	11,43	1,23	3420	3515	1628	1602	992	3235	3343	3455
8	Br	1665(46)	11,21	1,23	1685(42)	11,43	1,23	3422	3520	1628	1602	993	3235	3346	3435

\* В скобках указаны проценты пропускания.

Как видно из данных табл. 2, дипольные моменты изменяются от природы заместителей и от положения карбонильной группы, что для производных гетероциклического ряда неоднократно отмечалось в литературе [12]. Следует, однако, отметить, что абсолютные значения дипольных моментов всегда больше у тех изомеров, где карбонильная группа находится в тиофеновом кольце, содержащем заместитель.

Таблица 2  
**Результаты измерений дипольных моментов аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона**  $X-\langle S \rangle-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  (соединения 1—4)  
 и  $X-\langle S \rangle-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  (соединения 5—8) в диоксане

№ соедине- ний	X	$\mu$ экспер D	$\mu_{\text{расч. D}}$			
			Транс- s -цис		Транс- s -транс	
			син-	анти-	син-	анти-
1	H	5,40	3,93	2,90	2,22	2,85
2	CH <sub>3</sub>	5,63	4,19	3,19	2,12	2,59
4	Br	5,87	5,04	4,12	1,05	2,08
5	H	6,30	3,93	2,90	2,22	2,85
6	CH <sub>3</sub>	6,53	4,19	3,19	2,12	2,59
7	OCH <sub>3</sub>	8,04	4,41	3,43	1,21	2,17
8	Br	9,16	5,04	4,12	1,05	2,08

При сравнении дипольных моментов аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона с соответствующими дипольными моментами кетонов ароматического ряда [7] видно, что они больше по абсолютной величине для первых из них; тем самым подтверждается высказанная в работе [13] мысль о донорном характере тиофенового кольца.

Сопоставление рассчитанных и экспериментально найденных дипольных моментов показывает большое различие в их величинах, что говорит о наличии больших моментов взаимодействия в изучаемых соединениях. По абсолютным величинам лучшее согласование рассчитанных и экспериментальных величин наблюдается для транс-S-цис-син формы.

Таким образом, на основании данных по ИК-спектрам и дипольным моментам можно говорить о существовании исследуемых соединений одновременно в S-цис и S-транс конформациях.

*Экспериментальная часть.* ИК-спектры измерялись на спектрофотометре UR -- 20 в твердой фазе (таблетки KBr, 2 мг вещества на 100 мг бромистого калия) в области 3600—700 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры в четыреххлористом углероде и хлороформе из-за плохой растворимости измеряли для насыщенных растворов. Для выяснения S-цис и S-транс конформаций спектрограммы

снимались со следующей программой: щель 3,6; усиление 6,6; толщина слоя 1 мм; скорость записи 25 см/мин.

Дипольные моменты измерялись по методу Дебая в диоксиде. Для качественной оценки возможных стерических эффектов построены модели с учетом ван-дер-ваальсовских и ковалентных радиусов возможных плоскостных конформаций. Для тиофенового цикла взяты следующие межъядерные расстояния и углы между связями: C—C 1,35 Å; C—C 1,44 Å; C—C 1,74 Å; C—C—C 113° C—C 91° и —C—C 112° [14].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цукерман С. В., Сузов Ю. Н., Лаврушин В. Ф. Дипольные моменты и ИК-спектры 4- и 4'-монозамещенных халконов. — «Журн. общей химии», 1968, т. 38, с. 524—529.
2. Noak K., Jones R. W. Conformational equilibrium in open-chain  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones. — «Canad. J. Chem», 1961, vol. 39, p. 2201—2206.
3. Исследование бензилиденацетонов и их некоторых гетероциклических аналогов методом ИК-спектроскопии. «Реакционная способность орган. соединений», 1975, № 11, вып. 3, 547—561. Л. П. Пивоваревич, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Сузов и др.
4. Применение спектроскопии в химии. Под ред. В. Веста. ИЛ, 1959. 84 с.
5. Паулинг Л. Природа химической связи. М., ГХИ, 1947. 60 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, 1963. 358 с.
7. О взаимодействии заместителей в молекулярных системах халкона. — «Журн. орган. химии», 1971, т. 7, с. 1459—1463. Авт.: В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, В. М. Верховод, Л. М. Куценко.
8. Цукерман С. В., Извеков В. П., Лаврушин В. Ф. Дипольные моменты пиррольных аналогов халконов. — «Журн. физ. химии», 1968, т. 42, с. 2159—2164.
9. Осипов О. А., Минкин В. И., Клетеник Ю. Б. Справочник по дипольным моментам. Ростов н/Д, 1961. 74 с.
10. Назарова Л. М., Сыркин Я. К. Дипольные моменты некоторых производных фурана и тиофена. — «Журн. общей химии», 1953, т. 23, с. 478—481.
11. Ch. Ph. Smyth Dielectric Behaviour and Structure N. G., 1955, p. 74.
12. ИК-спектры и дипольные моменты производных 1,5-дифенилпентадиенов. — «Журн. общей химии», 1975, т. 45, с. 2720—2724. Авт.: В. Ф. Лаврушин, В. М. Верховод, Ф. Г. Яременко, Н. Н. Верховод.
13. Иванова В. Н. Спектральные кривые поглощения  $\alpha$  и  $\beta$ -фенилтиофенов и их нитросоединений. — «Журн. общей химии», 1958, т. 28, вып. 5, с. 1238—1240.
14. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955. 126 с.

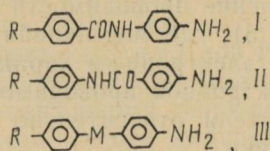
УДК 547.582.4 : 543.87

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

#### К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ АМИДНОЙ ГРУППЫ В АМИНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАНИЛИДА

Приведена обработка экспериментального материала по исследованию реакционной способности изомерных аминопроизводных бензанилида (I, II) [1, 2], молекулярных систем бен-

зофенона [3] и дефиниламина [4] с целью выяснения участия амидной мостиковой группы в передаче электронных эффектов:



где M=NH, CO.

Реакционная способность вышеназванных аминопроизводных оценивалась по данным реакции соответствующих аминов с пикрилхлоридом в нитробензоле при 25°C. Значения постоянных  $\rho^0$ , характеризующих относительную чувствительность реакций к структурным изменениям в молекуле амина, полученных в результате обработки кинетических данных с помощью корреляционного анализа, представлены в таблице.

№ № п/п	Молекулярная система	$\rho^0$	$\rho_{\text{отн}}^0$	$\rho_{\text{отн}}^0(\text{NH})$	$\rho_{\text{отн}}^0(\text{CO})$
1	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	-1,40 <sup>4</sup>	1,00 <sup>4</sup>	—	—
2	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	-1,42 <sup>4</sup>	1,02 <sup>4</sup>	—	—
3	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	-0,85 <sup>3</sup>	0,61 <sup>3</sup>	—	—
4	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	-0,36 <sup>1</sup>	0,26*	0,42	0,25
5	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	-0,43 <sup>2</sup>	0,31*	0,51	0,30

\* Уточненные данные работ [1, 2].

Сопоставление приведенных констант позволяет оценить изменение электронной проводимости системы бифенила при введении в нее различных мостиковых групп. Данные таблицы свидетельствуют о некотором увеличении влияния заместителя на функциональную активность реакционного центра в случае мостикового гетероатома, обладающего неподеленными парами электронов (№ 2) по сравнению с безмостиковой системой бифенила (№ 1). Такое увеличение электронной проводимости названо положительным мостиковым эффектом (ПМЭ) [5].

Введение электроноакцепторного мостика (№ 3) приводит к ослаблению электронной проводимости в системе бензофенона. Дальнейшее ослабление проводимости наблюдается в системе бензанилида (№ 4, 5), где мостиковая группировка состоит из групп с различным электронным характером. Следует отметить анизотропию электронной проводимости в зависимости от расположения заместителя относительно фрагментов мостиковой амидной группировки.

В качестве количественной характеристики проводимости мостиковой группировки используется [6] величина трансмиссионного фактора  $\rho'$  или коэффициента проводимости (в наших работах обозначается  $\rho_{отн}^0$ ), определяемые отношением  $\rho_m^0/\rho_{ст}^0$ , где  $\rho_m^0$  — проводимость рассматриваемой, а  $\rho_{ст}^0$  — проводимость стандартной систем. Значения коэффициентов проводимости мостиковых групп  $\rho_{отн}^0$ , рассчитанные относительно системы бифенила, а также аналогичные величины  $\rho_{отн(NH)}^0$  и карбонильного  $\rho_{отн(CO)}^0$  звена амидной группировки, рассчитанные относительно систем бензофенона и дифениламина, представлены в таблице.

Коэффициенты проводимости свидетельствуют о повышенной ( $\rho_{отн}^0 > 1$ ) электронной проводимости иминной группы ( $M=NH$ ) в системе дифениламина и довольно интенсивной передаче электронных влияний заместителя через карбонильную группу в системе бензофенона ( $M=CO$ ). Этот факт, по-видимому, можно объяснить большей подвижностью неподеленной пары электронов атома азота по сравнению с  $\pi$ -электронами карбонильной группы, что способствует и большей делокализации электронного облака в системе дифениламина.

Амидное же звено, представляющее собой сочетание групп, которые в отдельности являются проводниками электронных влияний заместителей, характеризуется низким значением коэффициента проводимости. Нами предпринята попытка оценить роль звеньев мостиковой амидной группы в передаче электронных влияний заместителей. С этой целью определены коэффициенты проводимости иминного и карбонильного звена амидной группы в изомерных системах I, II. В качестве стандартных серий использовали данные систем бензофенона и дифениламина соответственно. Расчет коэффициентов проводимости фрагментов амидной группировки в системах I, II свидетельствует о том (табл. 2), что для иминогруппы характерно большее значение  $\rho_{отн(NH)}^0$  (0,42 и 0,51) по сравнению с карбонильным звеном  $\rho_{отн(CO)}^0$  (0,25 и 0,30).

Сопоставление значений коэффициентов проводимости амидных мостиков в I, II показывает, что они практически совпадают со значением трансмиссионных коэффициентов карбонильных звеньев. Таким образом, возникает предположение об определяющем влиянии на электронную проводимость амидной

группировки карбонильного звена, а низкое значение  $\rho_{\text{отн}}^0$  для группы — CONH — свидетельствует об его изолирующем влиянии. На роль изолятора электронных взаимодействий карбонильной группы указано в работе [7] при изучении реакционной способности гидразидов карбоновых кислот.

Изолирующий эффект карбонильной группы в амидном звене, по-видимому, аналогично [8, 9] можно связать с ее способностью к электроноакцепторному сопряжению с неподеленными электронами гетероатома (азота иминной группы), следствием чего является смещение электронной пары гетероатома в сторону карбонила. Таким образом, создается такое положение, когда способность неподеленных электронов к электроноакцепторному сопряжению с  $\pi$ -электронами бензольного кольца, что является одним из условий проявления ПМЭ, исчерпывается, а влияние заместителя на реакционный центр в молекулярной системе передается преимущественно по индукционному механизму. Аналогичной ситуацией в системах I, II можно объяснить низкие значения реакционных констант и значений коэффициентов проводимости амидных звеньев.

Таким образом, если в двузвенном мостике — CONH — способность гетероатома к сопряжению уменьшена вследствие электроноакцепторного сопряжения с другим фрагментом мостиковой группировки, такой гетероатом не только не увеличивает взаимодействие между заместителем и реакционным центром, но и уменьшает его. Полученные данные свидетельствуют о разной степени сопряжения гетероатома с карбонильной группой в изомерных системах бензанилида, что и находит свое выражение в значениях  $\rho^0$  и  $\rho_{\text{отн}}^0$  для систем I и II.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакций аминопроизводных бензанилида с пикрилхлоридом. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1970, вып. 1, № 46, с. 102—105.
2. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. Про взаємодію віддалених одна від одної атомних груп за результатами дослідження кінетики реакцій похідних феніл-п-амінобензаміду з пікрілхлоридом. — «Вісн. Харьк. ун-ту. Хімія», 1971, вип. 2, № 73, с. 95—98.
3. Гуляева Н. И., Федорова Л. С. К вопросу о реакционной способности аминопроизводных бензофенона по данным реакции с пикрилхлоридом в нитробензоле. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1976, № 139, с. 105—107.
4. Реакционная способность некоторых двуядерных ароматических аминов по данным реакции с пикрилхлоридом в нитробензольном растворе. — «Укр. хим. журн.», 1973, т. 39, с. 184—188. Авт.: Р. С. Чешко, Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Нген-Тхи-Тхань.
5. Литвиненко Л. М., Чешко Р. С. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакций аминопроизводных дифенилксида, дифенилсульфида и дифенилселенида с пикрилхлоридом. — «Журн. орган. химии», 1960, т. 30, с. 3682—3692.
6. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского ун-та, 1966. 56 с.

7. Греков А. П., Шевченко В. В. Строение и реакционная способность производных гидразина. XVII. Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле. — «Реакц. способность орган. соединений», 1968, т. 5, вып. 1, с. 47—58.
8. Литвиненко Л. М., Попова Р. С., Попов А. Ф. Влияние структурных факторов на реакционную способность нитропроизводных дифениламина. — «ДАН СССР», 1970, вып. 193, с. 593—596.
9. Влияние строения некоторых аминопроизводных дифениламина на их основность и ИК-спектры. — «Реакц. способность орган. соединений», 1973, т. 10, вып. 1, с. 95—105. Авт.: А. Ф. Попов, Р. С. Попова, Л. М. Литвиненко и др.

УДК 535.343.32+547.284.4

М. В. ПОДДУБНАЯ, канд. хим. наук

### ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ СОЛЕЙ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах молекул растворителей при растворении в них различных солей широко используются в последнее время для получения информации об ион-молекулярных взаимодействиях в растворе [1—7].

В работе изучены изменения в спектрах молекул ацетона и метилэтилкетона, вызванные взаимодействием молекул растворителей с ионами, образующимися в растворах при диссоциации  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaBPh}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NI}$  и  $\text{NaI}$ . Соли подобраны таким образом, чтобы сопоставление влияния солей с одинаковым катионом, но разными анионами, позволило выявить взаимодействия с растворителем анионов, а при сопоставлении влияния солей с одинаковым анионом и разными катионами — взаимодействия с растворителем катионов.

ИК-спектры ацетона и метилэтилкетона хорошо изучены [8, 9]. Полосы поглощения отдельных связей их молекул удобны для экспериментального наблюдения, поэтому изучение изменений в характеристиках этих полос при добавлении солей позволяет в каждом конкретном случае установить, какие именно атомы растворителя ответственны за его взаимодействие с ионами солей.

ИК-спектры записаны на спектрофотометре ИКС-14 в области валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{O}$  ( $2800\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C—H}$  ( $1650\text{—}1750\text{ см}^{-1}$ ) молекул растворителей. Толщина слоев составляла 5 мк, окошки из  $\text{CaF}_2$ . Условия регистрации спектров подбирались такими, чтобы получить спектры с минимальными временными искажениями и минимальными искажениями за счет конечной ширины щели. Погрешность измерения частот  $\pm 2\text{ см}^{-1}$ . Растворители и соли тщательно очищены и обезвожены. Ацетон и метилэтилкетон очищались по методикам [10]. Контроль степени чистоты осуществлялся по измерениям плотности, показателя преломления и спектроскопически. Соли перекристаллизованы и подвергнуты длительной сушке в вакуумном шкафу.

Измеренные частоты полос валентных колебаний связей С=О и С—Н ацетона и метилэтилкетона в виде чистых жидкостей и в растворах солей представлены в таблице.

Частоты валентных колебаний С=О и С—Н связей ацетона и метилэтилкетона в жидком состоянии и в растворах соответствующих солей

Растворитель	Соль	Концентрация соли, м/л	$\nu_{\text{C=O}}$ (см <sup>-1</sup> )			$\nu_{\text{C-H}}$ (см <sup>-1</sup> )	
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	—	—	1715	3005	2967	2926	
		0,5	1711	3004	2966	2926	
	NaClO <sub>4</sub>	3,0	1710	3005	2967	2926	
	NaBPh <sub>4</sub>	0,1	1712	3005	2967	2925	
		1,0	1711	3005	2967	1926	
	NaI	0,1	1711	3004	2965	2916	
		1,0	1711	3003	2964	2915	
	Bu <sub>4</sub> NI	0,1	1714	300	2965	2921	
		0,3	1715	3005	2964	2920	
CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	1721	2984	2943	2909	2885
	NaClO <sub>4</sub>	0,1	1716	2984	2943	2909	2886
		1,0	1717	2983	2943	2908	2885
	NaBPh <sub>4</sub>	0,1	1716	2984	2942	2909	2885
		1,0	1716	2984	2943	2910	2884
	NaI	0,1	1715	2983	2941	2909	2880
		0,5	1716	2984	2940	2908	2881
	Bu <sub>4</sub> NI	0,1	1721	2984	2941	2909	2880
		0,5	1720	2984	2942	2909	2882

Как видно из таблицы, при добавлении солей, содержащих ион Na<sup>+</sup>, в области поглощения валентных колебаний С=О растворителей наблюдаются полосы, смещенные в низкочастотную область на 4 см<sup>-1</sup> в случае ацетона и на 5 см<sup>-1</sup> в случае метилэтилкетона. Отмеченные здесь изменения в  $\nu_{\text{C=O}}$  ацетона полностью согласуются с описанными в литературе. Как показано в [1, 4—7], смещенные полосы в растворах ацетона обусловлены молекулами ацетона, координированными катионом. Наличие же этих полос указывает на присутствие в растворах двух типов молекул ацетона — невозмущенных и возмущенных катионом, при этом имеют в виду молекулы растворителя, вошедшие в первую сольватную оболочку ионов. Карбонильная полоса метилэтилкетона при добавках натриевых солей обнаруживает полное сходство с поведением  $\nu_{\text{C=O}}$  ацетона, т. е. наблюдаемое здесь смещение  $\nu_{\text{C=O}}$  метилэтилкетона обусловлено также влиянием катиона Na<sup>+</sup>.

Добавка к ацетону и метилэтилкетону соли Bu<sub>4</sub>NI, содержащей большой катион Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> никак не сказывается на положении  $\nu_{\text{C=O}}$  растворителей, что свидетельствует о малой сольватации этого иона.

Добавка же к ацетону и метилэтилкетону NaClO<sub>4</sub> и NaBPh<sub>4</sub>, содержащих большие анионы, не вызывает изменений в положении полос поглощения, обусловленных валентными колебани-

ями связей С—Н растворителей. В то же время появление в растворе солей  $\text{NaI}$  и  $\text{Bu}_4\text{NI}$  приводит к сдвигам в сторону меньших частот полос 2967 и 2926  $\text{см}^{-1}$  (ацетона) и 2943 и 2885  $\text{см}^{-1}$  (метилэтилкетона) валентных колебаний связей С—Н. Наибольшие сдвиги обнаруживает низкочастотная полоса, смещение ее в ацетоне составляет 5—10  $\text{см}^{-1}$ , в метилэтилкетоне — 5  $\text{см}^{-1}$ . Это обстоятельство указывает на то, что взаимодействия анионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  и  $\text{I}^-$  с молекулами растворителей существенно различны. Очевидно, взаимодействия  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BPh}_4^-$  ионов с молекулами растворителей настолько слабы, что они не проявляются в изученных здесь параметрах ИК-спектров растворителей. Анион  $\text{I}^-$  взаимодействует с молекулами ацетона и метилэтилкетона, по-видимому, с образованием водородных связей посредством водорода метильных групп. (Полосы 2943 и 2885  $\text{см}^{-1}$  метилэтилкетона обусловлены колебаниями связи С—Н метильной, а не метиленовой группы).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

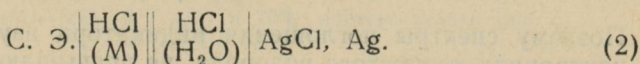
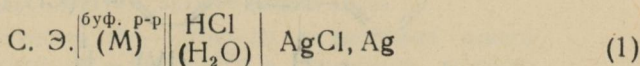
1. Pullin A. D. E., Pollock J. McC. Spectra of solutions of silver and Lithium perchlorates in acetone. — «Trans. Farad. Soc.», 1958, vol. 54, p. 11—18.
2. Перельгин И. С. Инфракрасные спектры некоторых неводных растворов электролитов. — «Укр. фіз. журн.», 1962, т. 7, № 8, с. 910—913.
3. Гаджиев А. З. Влияние ионного поля на параметры ИК полос поглощения дипольных растворителей. — «Журн. прикл. спектроскопии», 1973, т. 18, с. 437—444.
4. Перельгин И. С. Инфракрасные спектры ионных растворов ацетона. — «Оптика и спектроскопия», 1964, т. 16, вып. 1, с. 40—45.
5. Wong M. K., Mc Kinney W. J., Попов А. И. Spectroscopic Studies of Donic solvation. VIII. Alkali Metal. Salts in Aceton Solutions. — «J. Phys. Chem.», 1971, vol. 75, p. 56—58.
6. Перельгин И. С., Климчук М. А. Инфракрасные спектры координированного ацетона. — «Журн. прикл. спектроскопии», 1974, т. 20, с. 907—909.
7. Bogucka J., Sadley J., Kecki Z. The application of the CNDO treatment to the interpretation of the infrared Spectra of electrolyte solutions in acetone. — «Arv. Mol. Relax Processes», 1974, vol. 5, p. 253—259.
8. Francis S. A. Intensities of Some Characteristic Infrared Bands of Ketones and Esters. — «J. Chem. Phys.», 1951, vol. 19, p. 942—948.
9. De Maine P. A. D., Daly L. H., De Maine M. M. Experimental studies of solution processes. VI. Effects of Solvent on infrared absorption spectra. — «Canad. J. Chem.», 1960, vol. 38, p. 1921—1926.
10. Органические растворители. ИЛ, 1958. 120 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНИЗАЦИИ ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В 70% АЦЕТОНОВОДНОЙ СМЕСИ

Диметиламиноазобензол широко используется в качестве рН индикатора и для расчета равновесий в неводных средах. Это обусловлено хорошей разрешимостью спектров его поглощения и сравнительно малым солевым эффектом [1].

В работе поставлена цель изучить спектры поглощения индикатора в растворах хлористого водорода в 70% ацетон-водной смеси, измерить рН этих растворов и рассчитать константы кислотной диссоциации диметиламиноазобензола и хлористого водорода в этом растворителе.

Очистка веществ для эксперимента проводилась по методикам, указанным в работе [2]. Для измерения рН растворов хлористого водорода использованы цепи



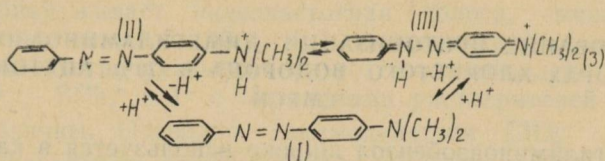
Измерение э. д. с. этих цепей проводили с помощью стеклянного электрода НСТ с усилителем ЛПУ — 01 при температуре  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Концентрации хлористого водорода изменяли в пределах  $1 \cdot 10^{-1}$  —  $6,86 \cdot 10^{-3}$  моль/л и соответствовали таковым в растворах диметиламиноазобензола.

Для калибровки стеклянного электрода в 70% ацетон-водной смеси использовали стандартные буферные растворы, предложенные в работе [3]. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4 при температуре  $25 \pm 1^\circ$ . Область исследуемых концентраций диметиламиноазобензола  $7,9 \cdot 10^{-4}$  —  $7,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л. В серии измерений концентрацию индикатора выдерживали постоянной. Спектры снимали в односантиметровых кварцевых кюветах.

Исследование спектров поглощения диметиламиноазобензола показало, что молекулы данного диазосоединения в изученных растворах находятся в состоянии бензойно-хиноидного равновесия. В чистом растворителе при комнатной температуре молекулы находятся в исключительно бензойной форме (I) и в спектре поглощения характеризуются одной полосой с max при  $\lambda = 415 \text{ нм}$ .

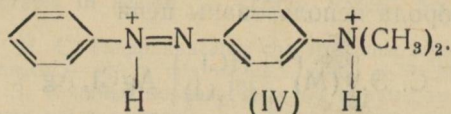
В растворе хлористого водорода в изученной области концентраций помимо молекул (I) присутствует протонированная

форма индикатора, находящаяся в бензоидно-хиноидном таутомерном равновесии:



с макс поглощения при  $\lambda=334$  нм (II) и  $\lambda=515$  нм (III).

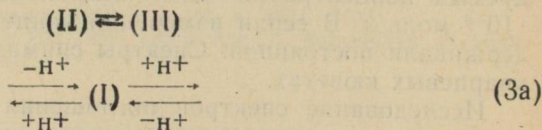
На рис. 1 приведены спектры поглощения диметиламиноазобензола в чистом растворителе и в растворах хлористого водорода с различным значением pH. Из рисунка видно, что кривые светопоглощения имеют две точки пересечения, соответствующие вышеуказанным равновесиям. В сильно кислых растворах возможно появление дважды протонированной формы индикатора (IV), имеющей макс поглощения, близкий к молекулярной форме (4, 5):



Поэтому спектры поглощения индикатора изучались при концентрациях хлористого водорода, не превышающих  $10^{-1}$  моль/л. Неподчинение закону Бера оказалось заметным для концентраций превышающих  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Для молекулярной и протонированной форм индикатора измерены молярные коэффициенты экстинкции (МКЭ). Значения их оказались равными  $\epsilon_I = 3,08 \cdot 10^4 \pm 0,05$ ;  $\epsilon_{IH^+} = 3,40 \cdot 10^4 \pm 0,06$ .

Для подтверждения отсутствия формы (IV) выявлены следующие соотношения. Изменение оптических плотностей в макс поглощения различных форм (I), (II), (III) при увеличении концентрации хлористого водорода обусловлено сдвигом равновесий



Так как суммарная концентрация протонированной (II), (III) и молекулярной (I) форм во всех растворах одинакова, между этими концентрациями должна существовать линейная зависимость.

Для серии растворов с системой равновесий (3) при условии постоянства МКЭ должна существовать также линейная зависимость между  $D$  и  $(C_{I\epsilon I} - D)$ , где  $D$  — оптическая плот-

ность при  $\lambda = 415 \text{ нм}$ ;  $C_I$  — концентрация индикатора,  $\bar{\epsilon}_I = \text{МКЭ}$  молекулярной формы.

Такая зависимость является линейной в изученном интервале концентраций хлористого водорода при коэффициенте корреляции 0,999 (рис. 2).

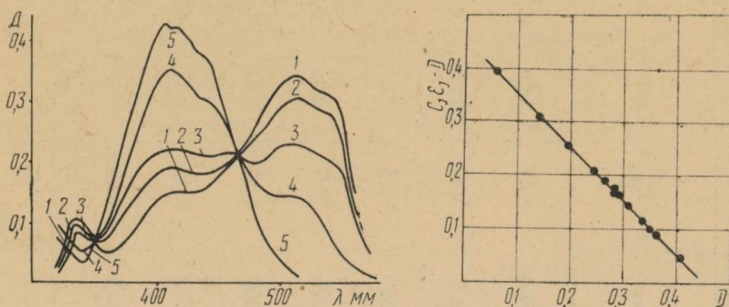


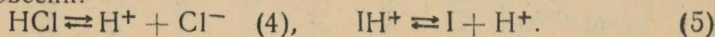
Рис. 1. Спектры поглощения диметиламиноазобензола ( $C_I = 1,58 \cdot 10^{-5}$ ) в интервале молярных концентраций хлористого водорода:

1 —  $11,14 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $8,35 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $5,56 \cdot 10^{-2}$ ; 4 —  $2,06 \cdot 10^{-2}$ ; 5 — 0 в 70% ацетано-водной смеси.

Рис. 2. Зависимость  $D - (C_{HCl} - D)$  в растворах диметиламиноазобензола ( $C_I = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ м/л}$ ) и хлористого водорода ( $11,14 \cdot 10^{-2} \text{ м/л}$  —  $0,68 \cdot 10^{-2} \text{ м/л}$ ) в 70% ацетано-водной смеси ( $\lambda = 415 \text{ нм}$ ).

Таким образом, можно предполагать, что в изученных растворах отсутствует дважды протонированная форма индикатора.

Константы кислотной диссоциации индикатора и хлористого водорода по результатам эксперимента рассчитаны с учетом двух равновесий:



Расчет произведен двумя методами:

I — по результатам измерений оптической плотности и рН исследуемых растворов

$$\text{рК}_I = \text{рН} + \lg \frac{D}{(C_I \bar{\epsilon}_{\text{ИН}^+} - D)} \quad (6), \quad K_{\text{НСл}} = \frac{a_{\text{Н}^+}^2}{(C_{\text{НСл}} - a_{\text{Н}^+})}; \quad (7)$$

II — по результатам только оптических измерений [2].

Судя по приведенным результатам измерений и расчетов (таблица), хлористый водород в 70% ацетано-водной смеси довольно хорошо диссоциирован.

Значения констант кислотной диссоциации индикатора, полученные двумя методами, хорошо согласуются, но значения констант для хлористого водорода имеют большое расхождение. Предпочтение следует отдать константам, рассчитанным по данным электрометрических измерений, так как индикаторный метод в данном случае дает большие ошибки.

Метод I				Метод II								
$C_1 = 1,58 \cdot 10^{-5}$				$C_1 = 1,58 \cdot 10^{-5}$			$C_1 = 1,36 \cdot 10^{-5}$			$C_1 = 1,22 \cdot 10^{-5}$		
$C_{HCl} \cdot 10^{-2}$	E	pH	$D_{515}$	$C_{HCl} \cdot 10^{-2}$	$D_{515}$	$a = \frac{[H^+]}{[I]}$	C $10^{-2}$	$D_{515}$	$a = \frac{[H^+]}{[I]}$	C $10^{-2}$	$D_{415}$	$a = \frac{[H^+]}{[I]}$
4,96	-0,0990	1,46	0,238	11,14	0,342	1,73	30,10	0,390	5,57	54,9	0,060	2,79
4,88	-0,0959	1,50	0,230	8,35	0,305	1,30	22,60	0,375	4,41	22,5	0,080	2,38
4,12	-0,0950	1,52	0,220	5,57	0,249	0,85	15,08	0,350	3,18	8,11	0,152	1,25
3,97	-0,0940	1,54	0,205	4,96	0,238	0,79	11,30	0,325	2,37	4,05	0,214	0,60
3,32	-0,0926	1,56	0,185	4,88	0,230	0,75	9,04	0,300	1,87	3,04	0,240	0,42
2,44	-0,0850	1,70	1,160	4,12	0,220	0,69	7,07	0,272	1,43	2,31	0,258	0,33
0,686	-0,0660	2,02	0,063	3,97	0,205	0,61	4,73	0,223	0,94	—	—	—
$pK_1 = 1,30 \pm 0,01; pK_{HCl} = 1,10 \pm 0,22$				$pK_1 = 1,24 \pm 0,04;$			$pK_{HCl} = 0,08$			—	—	—

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolthoff Z. M. and Bruckenstein S. Acid-Base Equilibria in glacial Acetic Acid. — «I. Amer. Chem. Soc.», 1956, vol. 78, p. 1—9.
2. Александров В. В., Сивцова А. В. Кислотно-основные равновесия в растворах хлористого водорода и диметиламиноазобензола в ацетоне и некоторых ацетон-водных смесях. «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», Вып. 9., 1978, с. 9—12.
3. Нгуен Тхе Хью. Кислотность растворов в смесях ацетона с водой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1966.
4. Порай-Кошиц Б. А. Азокрасители. М., «Химия», 1972. 184 с.
5. Гинзбург О. Ф., Берштейн И. Я. Таутомерное равновесие в кислых растворах п-аминоазосоединений. — «Журн. орган. химии», 1967, т. 3, с. 2032—2034.

УДК 536.7+541.11/12

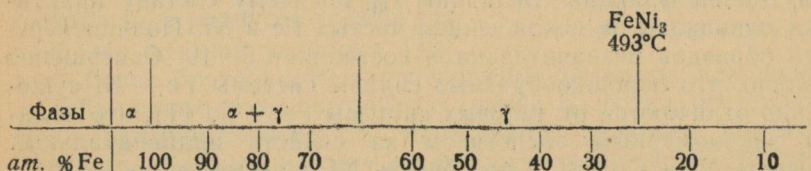
Г. М. КАЛЬЧЕНКО,  
Н. Д. ГОРБАНЬ, канд. хим. наук

### ДИСПЕРСНОСТЬ ПОРОШКООБРАЗНЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ. СООБЩЕНИЕ III

Дисперсность порошков сплавов изучали путем определения гранулометрического состава, удельной поверхности, насыпного веса и веса утряски порошков [1, 2].

Порошки железа, никеля и их сплавов получали из чистых оксалатов и их твердых растворов путем термического разложения в атмосфере азота с последующим восстановлением водородом при 500°C [3].

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe—Ni при 500°C показано ниже [4]:



Полученные порошки не являются равновесными, что следует из метода их получения [5]. Естественно полагать, что фазовый состав порошков различных областей диаграммы состояния будет в известной мере отклоняться от равновесного состава изотермического сечения при 500°C, так как в литературе имеются сведения о расширении областей гетерогенности бинарных порошкообразных сплавов, полученных из солевых твердых растворов, и значительном сужении гомогенных областей [5].

Гранулометрический состав порошков определялся седиментационным анализом с аналитическим построением кривой распределения. Методом, предложенным в работе [6], рассчитаны

радиусы наиболее вероятных  $r_{\text{н}}$ , минимальных  $r_{\text{пр}}$  и максимальных  $r_{\text{м}}$  частиц, а также процентное содержание  $\Delta Q_0$  наиболее вероятных частиц в интервале 10 мкм и минимальных частиц в интервале 10 мкм, степень полидисперсности образцов  $\sigma$ . Зависимость  $r_{\text{н}}$  от состава приведена на рис. 1 (кривая 1). Изменение  $r_{\text{н}}$  в интервале 1,7—6,7 мкм указывает на то, что полученные образцы обладают малой полидисперсностью. Это же подтверждается однотипным плавным характером дифференциальных кривых распределения без острых максимумов для

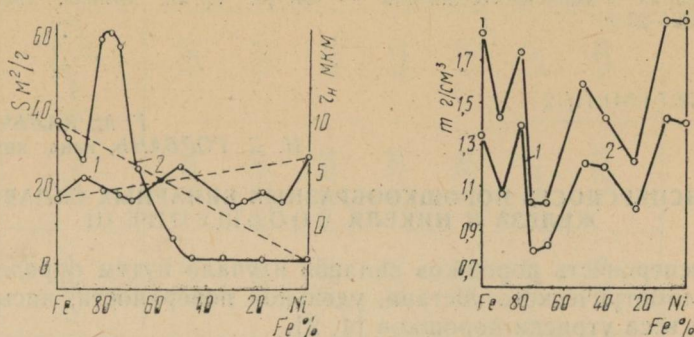


Рис. 1. Зависимость радиусов наиболее вероятных частиц  $r_{\text{н}}$  (кривая 1), удельной поверхности порошков  $S$  (кривая 2) от состава системы Fe—Ni.

Рис. 2. Зависимость величины насыпного веса  $m'$  (кривая 1) и веса утряски порошков  $m''$  (кривая 2) от состава системы Fe—Ni.

всех составов. Фактически изменение величин  $r_{\text{н}}$  лежит в пределах одной фракции. Величины  $r_{\text{пр}}$  по всему составу практически одинаковы за исключением чистых Fe и Ni. Полидисперсность образцов незначительна и составляет 5—10. Совершенно очевидно, что порошкообразные сплавы системы Fe—Ni существенно отличаются от таковых системы Fe—Co [7], что является закономерным следствием из свойств индивидуальных порошков Ni и Co [8]. Способность Ni в процессе его получения значительно быстрее спекаться и залечивать поверхностные дефекты структуры по сравнению с Co, по-видимому, обуславливает резкое различие в гранулометрическом составе сплавов Fe с Ni и Fe с Co.

Удельная поверхность определялась по адсорбции на порошках метиленовой сини из водного раствора, а также по адсорбции паров метанола эксикаторным методом [1]. Оба метода приводят к одинаковому характеру зависимости удельной поверхности от состава порошков. Первая приведена на рис. 1 (кривая 2). Характер зависимости дает кривую с максимумом при общем уменьшении удельной поверхности от Fe к Ni. Максимальные значения удельной поверхности сплавов состава 75—80 ат. % Fe и 20—25 ат. % Ni попадают в двухфазную об-

ласть  $\alpha + \gamma$  с упорядоченной структурой  $Fe_4Ni$ , которая выделена рядом исследователей [4] как соединение Курнакова по изменению его остаточного сопротивления, модуля нормальной упругости, микротвердости, удельной теплоемкости и т. п. Наличие экстремальной точки в этой области концентраций наблюдалось нами ранее на кривой зависимости электродного потенциала от состава системы [9]. Так же, как и в случае системы  $Fe-Co$ , величины удельной поверхности сплавов, богатых  $Fe$  и  $Ni$ , существенно отличаются. Большими удельными поверхностями обладают сплавы порошков, богатых  $Fe$  (20—60  $m^2/g$ ); сплавы с содержанием  $Ni$  более 50 ат. % обладают удельной поверхностью, не превышающей 0,5—1,5  $m^2/g$ .

Тот факт, что удельная поверхность порошков, богатых  $Fe$ , существенно больше, чем богатых  $Ni$  при сравнительно равном гранулометрическом составе, можно объяснить разной скоростью залечивания поверхностных дефектов у  $Fe$  и  $Ni$ . Сплавы, богатые  $Fe$ , при рассмотрении под микроскопом имеют частицы дендритного характера, а богатые  $Ni$  — более правильную форму.

В качестве технических дисперсных характеристик измерены насыпной вес ( $m'$ ), вес утряски ( $m''$ ), кажущийся объем ( $v'$ ). На рис. 2 приведены концентрационные кривые насыпного веса (кривая 1) и веса утряски (кривая 2). В общем обе кривые имеют провисающий характер. Все значения  $m'$  и  $m''$  для сплавов лежат ниже аддитивной, что указывает на возможность более компактной упаковки для сплавов по сравнению с чистыми компонентами. Теоретический расчет соотношения радиусов частиц для наиболее плотной упаковки [10]

дает более благоприятное соотношение радиусов для сплавов.

Обе кривые коррелируются с кривой  $r_n$ -состав, что указывает на прямую зависимость плотнейшей упаковки частиц от радиусов наиболее вероятных частиц для каждого сплава системы.

Соотношение		$r_{пр}/r_n$	$r_n/r_m$	$D/r_m$
Fe	Ni			
1	: 1	0,32	0,33	588
3	: 1	0,31	0,33	625
1	: 0	0,48	0,26	1204

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паничкина В. В. и Уварова И. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. Киев, «Наук. думка», 1973. 184 с.
2. Власюк Р. З., Радомысельский И. Д. Исследование технологических свойств тонкодисперсного железного порошка. — «Порошковая металлургия», 1968, № 2, с. 10—12.
3. Корниенко В. П., Дубровская М. Н., Шаповалова Г. М. Термическое разложение солевых твердых растворов. — «Укр. хим. журн.», 1963, т. 19, с. 271—278.
4. Волл А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М., Физматгиз, 1962, т. 2. 928 с.

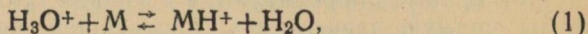
5. Lihl F., Wagner H., Zemsch P. Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Legierungspulvern der System Kobalt-Nickel und Kobalt-Eisen. — «Zeitschrift für Elektrochemie», 1952, vol. 56, N 7, s. 619—624.
6. Михайлов Н. И., Абрамов Ю. А., Маколкин И. А. Седиментационный анализ металлических порошков. — «Порошковая металлургия», 1964, № 3, с. 3—8.
7. Кальченко Г. М., Корниенко В. П., Горбань Н. Д., Воронько Е. И. Дисперсность порошкообразных бинарных сплавов железа и кобальта. — «Вестн. Харьк. ун-та», 1974, в. 5, № 115, с. 43—47.
8. Влияние температуры восстановления на дисперсность порошкообразных никеля и кобальта. — «Вестн. Харьк. ун-та», 1974, в. 5, № 115, с. 39—43. Авт.: Г. М. Кальченко, В. П. Корниенко, Н. Д. Горбань, Т. И. Глекова.
9. Горбань М. Д., Кальченко Г. М., Корниенко В. П., Лебедева О. І. Дослідження електрохімічних властивостей порошкоподібних сплавів системи Fe—Ni. — «Вісн. Харк. ун-ту», 1972, в. 3, № 84, с. 35—37.
10. Живановит Б., Миккнелъ В. Вибрационное уплотнение дисперсионных тепловыделяющих элементов для ядерных реакторов. — «Порошковая металлургия», 1972, № 5, с. 93—99.

УДК 532.77+541.8+541.13

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Определение основности растворителей имеет большое значение при изучении кислотности растворов. Основность характеризуется способностью молекул растворителей присоединять протон. Чаще всего определяют не абсолютную основность (присоединение протона молекулами растворителя в вакууме), а относительную, измеренную по отношению к стандартному растворителю. В качестве стандарта выбрана вода [1], основность которой принята равной 1. Количественно относительная основность может быть охарактеризована с помощью константы реакции обмена протоном между молекулой воды и неводного компонента М в смешанном растворителе



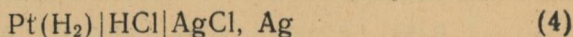
$$K_r = \frac{a_{\text{MH}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} a_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2)$$

Для оценки величины  $K_r$  существуют различные методы: спектрофотометрический, метод электропроводности, кинетический, метод э. д. с. Сущность всех методов заключается в изучении изменения свойств неводных растворов сильных кислот при добавлении к ним небольших количеств воды (массовое содержание примерно равно 2%).

Величины  $K_r$  для реакции обмена протоном между молекулой воды и молекулами ряда одноатомных спиртов и этиленгликоля определены нами методом э. д. с., предложенным в работе [2]:

$$K'_r = \frac{C_{H_2O}}{10^{\frac{E_{0i}^{cm} - E_{0i}}{\theta}} - 1}, \quad (3)$$

где  $E_{0i}$  — стандартная э. д. с. цепи без переноса



в неводном растворителе;

$E_{0i}^{cm}$  — стандартная э. д. с. цепи (4) в смешанном растворителе, содержащем небольшие количества воды;

$$\theta = \frac{2,303RT}{zF}$$

Полученные величины  $K'_r$  для реакции обмена протоном в изученных растворителях приведены в табл. 1.

Возрастание величины  $K'_r$  с ростом температуры указывает на увеличение относительной основности одноатомных спиртов и этиленгликоля и обусловлено повышением активности неводного компонента за счет ослабления связей между его молекулами. На основании полученных нами результатов и имеющихся в литературе данных [3] неводные растворители по способности их молекул присоединять протон можно расположить в следующий ряд:

Таблица 1

$t^\circ C$	$K'_r$			
	этиленгликоль	этиловый спирт	изо-пропиловый спирт	н-амиловый спирт
20	0,449	0,057	0,031	0,023
25	0,480	0,057	0,036	0,025
30	0,510	0,066	0,0355	0,034
35	0,549	0,083	0,0395	0,037
40	0,568	0,090	0,042	0,040
45	0,591	0,097	0,044	0,046
50	0,626	0,108	0,0495	0,056
55	0,649	0,135	0,048	0,060
60	0,687	0,148		0,066
65	0,781	0,151		
70	0,859			
75	0,945			
80	1,030			

вода > этиленгликоль > метанол > этанол > н-пропиловый спирт > изо-пропиловый спирт > н-бутиловый спирт > н-амиловый спирт.

Если исходить из иных предпосылок при определении основности, можно прийти к иным результатам. Так, в курсах теоре-

Таблица 2

Растворитель	Этиленгликоль	Метанол	Этанол	Пропанол-1	Пропанол-2	Бутанол-1	Пентанол-1
$K'_r$	0,480	0,23 [1]	0,057	0,037 [1]	0,036	0,033 [3]	0,025

тической органической химии [4—6] основность растворителей выражается через константы кислотности их сопряженных кислот, т. е. через величины константы диссоциации  $K_a$  данной кислотно-основной системы. В результате получается, что накопление в молекулах многоатомных спиртов гидроксильных групп приводит к повышению кислотности, а следовательно, к снижению основности многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными [7]. Причиной является -I-эффект OH-группы.

Сопоставление значений  $K'_r$  при 25° С (табл. 2), полученных в данной работе для этиленгликоля и одноатомных спиртов, приводит к заключению, что этиленгликоль проявляет большую относительную основность по сравнению с одноатомными спиртами.

Лайтинен [8] при обсуждении различных величин основности растворителей — воды и спиртов, имеющих ассоциатную структуру, высказывает мысль, что такая структура вносит большие трудности в определение основности и что измерение относительных кислотностей и основностей необходимо проводить в третьем растворителе, с минимальной ассоциацией.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конуэй Б. Е. Процессы переноса и сольватации протона в растворах.— В кн.: Современные аспекты электрохимии. М., «Мир», 1967, с. 173.
2. Александров В. В., Измайлов Н. А. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. V. Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в спирто-водных смесях.— «Журн. физ. химии», 1958, т. 37, № 2, с. 404—411.
3. Александров В. В. Термодинамические свойства хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1954. 167 с.
4. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., «Мир», 1973. 1055 с.
5. Физер Л., Физер М. Органическая химия, т. 1. М., «Химия», 1966. 680 с.
6. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., ГОНТИХИМЛИТ, 1962. 948 с.
7. Ву А. Р. Таурку, А. А. Abdel-Hamid and I. Z. Slim. Acidity in Mixed Solvents. II. Hammett's Acidity Function in iso-Propanol- and Ethylene Glycol-Water Mixtures. Z. Phys. Chemie, Leipzig, 1972, 250, s. 61—72.
8. Лайтинен Г. А. Химический анализ. М., «Химия», 1966. 656 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Горбачев С. В. Принцип химического равновесия Бекетова и его значение для возникновения и развития химической термодинамики	3
Хомутов Н. Е. Работы Н. Н. Бекетова и современное учение о химическом средстве	9
Добротин Р. Б. Соотношение объемного и энергетического принципа в творчестве Н. Н. Бекетова	18
Грицан Д. Н. Роль идей Н. Н. Бекетова в формировании основ электродики и современных представлений о механизме электроосаждения металлов	21
Вязовкин В. С. Роль физической химии в построении химической картины природы	27
Кузьменко С. Н. Жизнь и деятельность Н. Н. Бекетова	31
Александров В. В., Зудочкина А. И. О диссоциации салициловой кислоты в смеси 90% диоксана — 10% воды	39
Безпалый Б. Н., Переселко В. Ф. Кислотность стандартных буферных растворов в системе этиленгликоль — вода в единой температурной шкале	42
Александров В. В., Бережная Т. А., Бороденко В. И. Определение кислотности буферных растворов в смеси, содержащей 10% диоксана и 90% изопропилового спирта, с использованием водных стандартов	45
Бондарев Н. В., Лебедь В. И. Константы диссоциации уксусной кислоты в смесях вода — метанол	48
Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. Кажущиеся молярные объемы хлористого натрия в воде, этиленгликоле и их смесях	53
Гнилицкая А. И., Хименко М. Т. Влияние добавок этиленгликоля к воде на поляризуемость $\text{Cl}^-$ -иона	54
Телетов С. Г., Козьякова Т. Н., Калмыков М. А., Чуприна С. Ф. Изучение условий электрофоретического коагулирования коллоидных и суспендированных взвесей гидроокиси железа. Сообщение I	57
Подольяко В. А., Костицына О. В., Ушивец Т. Ю. Физико-химическое исследование системы метанол-тетрагидрофуран при различных температурах	63
Жолновач А. М., Вьюнник И. Н., Засядько Н. М. Исследование физико-химических свойств бинарного растворителя ацетонитрил — хлороформ	69
Левницкая Н. К., Шкодин А. М. Электропроводность растворов нодида натрия в смесях этанола и гексана при различных температурах	74
Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Шурупова Е. Б. Влияние $\text{NO}_3^-$ и $\text{NO}_2^-$ -ионов на растворение алюминия и его сплавов в растворах щелочи	75
Перьков И. Г., Дрозд А. В., Калининко Н. В. Изменение электронных спектров в водных растворах нитробензола и <i>n</i> -нитроанилина в зависимости от концентрации электролитов	79

Калуски З., Орлов В. Д., Боровой И. А., Скшипчак Е. Рентгенографическое исследование $\alpha$ , $\beta$ -непредельных циклических кетонов	82
Верховод В. М., Дзюба В. П., Лаврушин В. Ф. ИК-спектры диметиламино-, нитро- и метоксизамещенных производных 1,3-дифенилпропена и 1,5-дифенилпентадиена	85
Грусевич Н. Д., Лаврушина О. В. Корреляционный анализ зависимости протоноакцепторных свойств от электронной структуры в ряду $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кетонов	89
Верховод В. М., Роберман А. И., Островская Б. И., Лаврушин В. Ф. ИК-спектры и дипольные моменты некоторых аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона	92
Гуляева Н. И., Федорова Л. С. К вопросу об электронной проводимости амидной группы в аминопроизводных бензанилида	96
Поддубная М. В. Изучение сольватации солей в апротонных растворителях методом ИК-спектроскопии	100
Сивцова А. В. Исследование протонизации диметиламиноазобензола в растворах хлористого водорода в 70% ацетон-водной смеси	103
Кальченко Г. М., Горбань Н. Д. Дисперсность порошкообразных бинарных сплавов железа и никеля. Сообщение III.	107
Безпалый Б. Н., Бережная Т. А., Александров В. В. Исследование основности неводных растворителей	110

**ВЕСТНИК  
ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 175

Вопросы физической химии

Редактор *А. Л. Алиева*  
Художественный редактор *А. С. Романова*  
Технический редактор *Л. Т. Момот*  
Корректор *Г. И. Шинкаренко*

Информ. бланк № 2968

Сдано в набор 19.10.77. Подп. в печать 14.09.78.  
БЦ 09261. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типогр. № 3. Лит. гарн. Выс. печать. 7,5 усл. печ. л. 9,6 уч.-изд. л.  
Тираж 1000 экз. Изд. № 583. Зак. 2053. Цена 1 р. 30 к.  
Издательство при Харьковском государственном университете издательского объединения «Вища школа», 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16.  
Харьковская городская типография № 16 Областного управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 310003, Харьков-3, Университетская, 16.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 541.13

**Принцип химического равновесия Бекетова и его значение для возникновения и развития химической термодинамики.** Горбачев С. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 3—9.

Показан вклад Н. Н. Бекетова в учение о химическом равновесии, в частности, на примере вытеснения одних элементов другими. Рассмотрено влияние работ Н. Н. Бекетова на развитие учения о химическом равновесии.

Ил. 1. Список лит.: 11 назв.

УДК 541.13

**Работы Н. Н. Бекетова и современное учение о химическом средстве.** Хо м у т о в Н. Е. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 9—17.

Рассмотрены вклад Н. Н. Бекетова в разработку проблемы химического средства и некоторые вопросы современного состояния теории химического средства на основании периодической системы Д. И. Менделеева и окислительно-восстановительных потенциалов.

Ил. 2. Список лит.: 20 назв.

УДК 541.13

**Соотношение объемного и энергетического принципа в творчестве Н. Н. Бекетова.** Добротин Р. Б. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 18—21.

Кратко представлено творчество Н. Н. Бекетова в аспекте соотношения между двумя подходами к исследованию проблем структуры и реакционной способности вещества. Показано, что творчество Н. Н. Бекетова занимает переходное положение и знаменует переход от упрощенной пространственно-статической системы взглядов к системе, опирающейся на динамические принципы.

Библиогр. ссылка в подстроч. примеч.

УДК 541.13

**Роль идей Н. Н. Бекетова в формировании основ электродики и современных представлений о механизме электроосаждения металлов.** Грицан Д. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии», Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 21—27.

Показан вклад Н. Н. Бекетова в развитие некоторых фундаментальных проблем электрохимии, освещена роль концепции его о связи между химическими процессами, электрохимическими и тепловыми явлениями в формировании основ электродики. Обсуждается правомерность использования результатов и идей Бекетова, изложенных в его докторской диссертации «Исследование явлений вытеснения одних элементов другими» для объяснения механизма катодного выделения металлов в некомпактной форме при предельной и более высоких плотностях тока.

Список лит.: 11 назв.

УДК 541.1

**Роль физической химии в построении химической картины природы.** Вязовский В. С. Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 27—30.

Рассмотрено значение физической химии как фундаментальной отрасли химического знания. Показано, что принципы и законы физической химии играют роль теоретического базиса различных форм систематизации химического знания. Исследуется специфика химической картины природы как предельной формы теоретического знания в химической науке, отмечается особая роль в ее формировании физической химии, которая служит теоретическим фундаментом всей понятийной структуры химической картины природы. Эта функция физической химии прослеживается на уровне отдельных понятий, эмпирических зависимостей и основных теоретических представлений химической картины природы.

Список лит.: 4 назв.

УДК 54(09)

**Жизнь и деятельность Н. Н. Бекетова.** Кузьменко С. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 31—39.

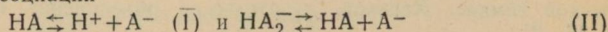
Приведены биографические данные из жизни и деятельности академика Н. Н. Бекетова в период становления физической химии в Харькове, как самостоятельной научной и учебной дисциплины. Рассмотрены основное содержание и значение его научной деятельности и характеристика некоторых его учеников и последователей.

Список лит.: 35 назв.

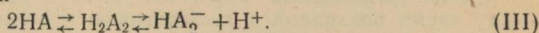
УДК 541.13

**О диссоциации салициловой кислоты в смеси 90% диоксана — 10% воды.** Александров В. В., Зудочкина А. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 39—42.

Проведено исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси диоксан — вода (массовое содержание 90 и 10% соответственно) методом э. д. с. в цепях с переносом.  $p_{aH^+}$  растворов определяли, используя известные стандартные буферные растворы для этой смеси. Вопреки ожиданиям, предполагаемая схема диссоциации



должна быть заменена новой



Показано, что константа равновесия (I) является статистическим нулем. Определенная из экспериментальных данных константа равновесия (III) или ее  $pK = 8,58 \pm 0,23$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что простые ионы  $A^-$  в растворе практически отсутствуют.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 7 назв.

УДК 532.77+541.8+541.13

**Кислотность стандартных буферных растворов в системе этиленгликоль — вода в единой температурной шкале.** Безпальый Б. Н., Переселко В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 42—45.

Приводятся результаты определения кислотности в единой температурной шкале тетраоксалатного, гидротартратного, о-гидрофталатного и фосфатного буферных растворов в этиленгликоле и его смесей с водой, в которых массовое содержание неводного компонента составляет 10, 30, 50, 70, 90 и 95%. Установлены различные изменения обычной и единой температурной кислотности при изменении температуры. Обсуждается вопрос о влиянии различных факторов на величины единой температурной кислотности,

Табл. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 541.13

**Определение кислотности буферных растворов в смеси, содержащей 10% диоксана и 90% изопропилового спирта с использованием водных стандартов.** Александров В. В., Бережная Т. А., Бороденко В. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 45—48.

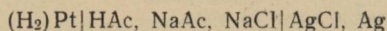
В смеси, весовое содержание диоксана в которой составляет 10%, а изопропилового спирта — 90%, измерены  $p_{a_{H^+}}$  буферных растворов (*n*-толуолсульфонатного, пикратного, салицилатного и ацетатного) в цепях с переносом с использованием водных стандартных буферных растворов. Величина  $\Delta$ , необходимая для расчетов  $p_{a_{H^+}}$ , определена графически из данных об э. д. с. цепи ст. эл-д /HCl/KCl/AgCl, Ag в растворах хлористого водорода в воде и исследуемой смеси. Измерены также величины  $(\Delta p_{a_{H^+}})^{1/2}$ , т. е. изменение  $p_{a_{H^+}}$ , при разбавлении буфера вдвое. Показано, что величины  $p_{a_{H^+}}$  буферных растворов, полученные методом э. д. с. цепей с переносом и цепей без переноса, согласуются между собой.

Табл. 1. Ил. 1. Список лит.: 7 назв.

УДК 541.13

**Константы диссоциации уксусной кислоты в смесях вода — метанол.** Бондарев Н. В., Лебедь В. И. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 48—52.

Измерены э. д. с. цепи с буферным раствором



в смесях метанола (массовое содержание 30, 50, 85, 90 и 100%) с водой при температурах от 10 до 45°C через каждые 5°C в интервале ионных сил 1,0—0,003. Рассчитаны термодинамические константы диссоциации уксусной кислоты, которые аппроксимируются зависимостью

$$pK_{дис} = \frac{A_1}{T} + A_2 + A_3T$$

$A_1 = 1862,41$	$A_2 = -6,9610$	$A_3 = 0,020124$ для 30 масс. % метанола
$A_1 = 1804,38$	$A_2 = -6,3963$	$A_3 = 0,020170$ для 50 масс. % метанола
$A_1 = 335,06$	$A_2 = 4,1343$	$A_3 = 0,005723$ для 85 масс. % метанола
$A_1 = 732,36$	$A_2 = 2,1944$	$A_3 = 0,008894$ для 90 масс. % метанола
$A_1 = 1827,20$	$A_2 = 0,2949$	$A_3 = 0,010140$ для 100 масс. % метанола

На основании теории электролитической диссоциации Н. А. Измайлова показано, что изменение константы диссоциации уксусной кислоты в исследуемых смесях является сложной функцией состава растворителя и температуры.

Табл. 3. Список лит.: 10 назв.

УДК 539.171

**Кажущиеся молярные объемы хлористого натрия в воде, этиленгликоле и их смесях.** Хименко М. Т., Гнилицкая А. И. — Вестн. Харьк. ун-та. № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 53—54.

Определены плотности растворов NaCl в воде, этиленгликоле и их смесях в интервале молярных концентраций (0,05—3).

Показано, что кажущийся молярный объем NaCl растет с добавкой этиленгликоля в смеси. Появление экстремальных точек на зависимостях коэффициентов формулы Мзсона связано с пересольватацией ионов.

Ил. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 539.171

**Влияние добавок этиленгликоля к воде на поляризуемость  $\text{Cl}^-$  иона.** Гнилицкая А. И., Хименко М. Т. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 54—57.

Измерены показатели преломления и плотности растворов  $\text{NaCl}$  в воде, этиленгликоле и их смесях в широком интервале концентрации соли. По методу Беттхера оценены поляризуемости и эффективные радиусы  $\text{Cl}^-$  иона. Показано, что в воде поляризуемость  $\text{Cl}^-$  иона на порядок выше, чем в этиленгликоле, что связано с различным поляризующим действием молекул растворителя.

Ил. 2. Список лит.: 10 назв.

УДК 628.337

**Изучение условий электрофоретического коагулирования коллоидных и суспендированных взвесей гидроокиси железа. Сообщение I.** Телетов С. Г., Козьякова Т. Н., Калмыков М. А., Чуприна С. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 57—63.

Сопоставлены условия электрокоагуляции золя гидроокиси железа и электрической обработки шламов окислов металлов в промышленных стоках с целью интенсификации их осаждения в промышленных отстойниках.

Высокий процент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 75), общность поверхностных свойств и результаты производственных испытаний оправдывают единый подход. Показана возможность применения электрообработки для этих целей и большая эффективность воздействия. Определен выбор этого метода обработки промышленных стоков для систем водооборота.

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 16 назв.

УДК 541.8 : 541.13 : 541.134

**Физико-химическое исследование системы метанол — тетрагидрофуран при различных температурах.** Подолянок В. А., Костицына О. В., Ушивец Т. Ю. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 63—68.

Измерены плотность, вязкость и диэлектрическая проницаемость системы метанол — тетрагидрофуран в широком диапазоне состава растворителя (молярная доля компонентов изменялась от 0 до 1) и температуры (5—45°C).

На основании экспериментальных данных рассчитаны псевдомольный объем, отклонение плотности и псевдомольного объема от аддитивности; энергии активации вязкого течения по Аррениусу, изменение энтальпии, энтропии и свободной энергии вязкого течения Эйринга; средняя энергия межмолекулярного взаимодействия по уравнению Панченкова; поляризация по методу Кирквуда.

Анализ полученных результатов с учетом литературных данных позволяет предположить слабое межмолекулярное взаимодействие в системе метанол — тетрагидрофуран при эквимолярном соотношении компонентов смеси.

Табл. 2. Ил. 3. Список лит.: 11 назв.

УДК 541.13.541.8

**Исследование физико-химических свойств бинарного растворителя ацетонитрил — хлороформ.** Жолновач А. М., Вьюнник И. Н., Засядько Н. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 69—73.

Измерены диэлектрические проницаемости, плотности и вязкости 19 смесей ацетонитрила и хлороформа при 5, 15, 25, 35, 45, 55°C. Из экспериментальных данных рассчитаны кинематическая вязкость, текучесть, отклонение псевдомольного объема от аддитивности, поляризации по Дебаю и по Кирквуду, отклонения экспериментальной от рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия вязкости. Результаты вискозиметрического исследования проанализированы с позиций теории активированного комплекса Эйринга.

Проведенный в системе ацетонитрил — хлороформ физико-химический анализ указывает на структурные изменения в системе, связанные с разрушением ассоциатов ацетонитрила и образованием смешанных ассоциатов  $\text{CH}_3\text{CN} - \text{CHCl}_3$  при соотношении компонентов примерно 1 : 2 за счет водородной связи.

Табл. 4. Ил. 2. Список лит.: 9 назв.

УДК 541.13

**Электропроводность растворов иодида натрия в смесях этанола и гексана при различных температурах.** Левицкая Н. К., Шкодин А. М. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 74—75.

Измерена электропроводность растворов NaI в 14 смесях этанола и гексана в диапазоне диэлектрических проницаемостей от 21,9 до 4,9 при температурах 20, 30, 35 и 40°C. Представлены значения предельных эквивалентных электропроводностей и констант диссоциации NaI во всех системах.

Табл. 1. Список лит.: 2 назв.

УДК 541.13

**Влияние  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов на растворение алюминия и его сплавов в растворах щелочи.** Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Шурупова Е. Б. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 75—79.

Исследовано влияние  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  ионов на скорость растворения алюминиевых сплавов Д16 и В95 в растворах NaOH, содержащих добавки  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ионов.

Установлено, что стимулирующее действие нитрита и нитрата натрия определяется соотношением концентраций NaOH,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , а также температурой раствора.

Табл. 3. Ил. 2. Список лит.: 1 назв.

УДК 543.422

**Изменение электронного спектра водных растворов нитробензола и *n*-нитроанилина и зависимости от концентрации электролитов.** Перьков И. Г., Дрозд А. В., Калинин Н. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 79—82.

Измерено смещение полос поглощения внутримолекулярного переноса заряда в водных растворах нитробензола и *n*-нитроанилина в присутствии LiCl, LiOH, LiClO<sub>4</sub>, NaCl, NaOH, NaClO<sub>4</sub>, KCl, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl в широком интервале их концентраций. Дано объяснение наблюдаемых эффектов изменением гидратационных процессов в растворах с ростом концентрации электролитов.

Ил. 2. Список лит.: 5 назв.

УДК 548.736.547.515

**Рентгенографическое исследование  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных циклических кетонов.** Калуски З., Орлов В. Д., Боровой И. А., Скшипчак Е. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 82—85.

Методом Вайсенберга проведен рентгеноструктурный анализ 2-бензиленинданона-1 (I), 2-бензилидентетралона-1 (II) — дифрактометрический метод, 3-бензилидентхроманона-4 (III) и 2-оксихалкона (IV).

Получены следующие данные: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O (I), *a*6,06, *b*7,84, *c*23,91,  $\beta$ 92°, *Z* = 4, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c; C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O (II), *a*9,03, *b*16,22, *c*8,69,  $\beta$ 102,7°, *Z* = 4, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c; C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (III), *a*8,42, *b*12,57, *c*8,40,  $\alpha$ 115,4°,  $\beta$ 78,4°,  $\gamma$ 132,4°, *Z* = 2, пр. гр. P1 или P1; C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (IV), *a*12,85, *b*22,51, *c*3,99, *Z* = 4, пр. гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

Список лит.: 8 назв.

УДК 541.65

**ИК-спектры диметиламино-, нитро- и метоксизамещенных производных 1, 3-дифенилпропена и 1,5-дифенилпентадиена.** Верховод В. М., Дзюба В. П., Лаврушин В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 85—88.

Измерены ИК-спектры поглощения 13  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов, производных халкона и пентадиена, содержащих в 4-положении бензольного кольца в качестве постоянного заместителя диметиламиногруппу. Установлено, что введение диметиламиногруппы в молекулу исследуемых соединений приводит к значительному смещению (до 24  $\text{см}^{-1}$ ) частоты карбонильной группы. На основании полученных данных сделан вывод о том, что исследованные кетона являются *транс*-изомерами, а по относительному расположению двойной связи и карбонильной группы — *s-цис*-конформерами.

Табл. 1. Список лит.: 11 назв.

УДК 535.343.32 : 541.123.31 : 543.422.5.6 : 547.572.6

**Корреляционный анализ зависимости протоноакцепторных свойств от электронной структуры в ряду  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов.** Трусевич Н. Д., Лаврушина О. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 89—91.

Проведен корреляционный анализ констант равновесия реакции образования водородной связи  $n$ ,  $n'$ -замещенных дифенилпентадиенов с фенолом. Экспериментальные данные обрабатывались по уравнениям Гаммета — Тафта, Юкава — Цуно, Свена — Лаптона. Сделан вывод о том, что константы равновесия определяются эффектом сопряжения, индукционным, полевым и прямого полярного сопряжения. Наилучшая корреляция получается при учете перекрестных членов в соответствии с принципом полилинейности.

Табл. 1. Список лит.: 8 назв.

УДК 547.0+541.65+541.67

**ИК-спектры и дипольные моменты некоторых аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона.** Верховод В. М., Роберман А. И., Островская Б. И., Лаврушин В. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 92—96.

Измерены ИК-спектры поглощения семи аминопроизводных тиофеновых аналогов халкона в области 650—1800  $\text{см}^{-1}$  и 3000—3600  $\text{см}^{-1}$  в таблетках из бромистого калия и в четыреххлористом углероде, а также и дипольные моменты в диоксане. Произведено отнесение наблюдаемых частот к определенным типам колебаний и сделаны выводы о пространственном строении изучаемых молекул.

Табл. 2. Список лит.: 14 назв.

УДК 547.582.4 : 543.87

**К вопросу об электронной проводимости амидной группы в аминопроизводных бензанилида.** Гуляева Н. И., Федорова Л. С. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 96—100.

Проведено обсуждение результатов по изучению реакционной способности изомерных аминопроизводных бензанилида с пикрилхлоридом в нитробензоле при 25°C с целью определения участия мостикового амидного звена в передаче влияния заместителей. Величину трансмиссионного фактора использовали в качестве меры количественной оценки проводимости мостиковых групп с целью определить вклад каждого из двух звеньев мостиковой амидной группы. Показано, что мостиковая группировка, состоящая из звеньев, которые в отдельности обладают проводимостью, теряет способность проводить электронные эффекты заместителей. Отмечено, что изолирующую роль при этом играет карбонильная группа. Анизотропия электронной проводимости амидного мостика связана с различной степенью сопряжения электронов атома азота амидной группировки с соседними атомными фрагментами молекулы.

Табл. 1. Список лит.: 9 назв.

УДК 535.343.32+547.284.4

Изучение сольватации солей в апротонных растворителях методом ИК-спектроскопии. Поддубная М. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 100—102.

Исследованы ИК-спектры молекул ацетона и метилэтилкетона в растворах  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBPh}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NI}$ . Изучены валентные колебания связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{H}$  растворителей. Обнаружено, что ионы  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  не влияют на положение изученных полос растворителей. Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{I}^-$  приводят к смещению полос растворителей в сторону меньших частот, что указывает на наличие сольватации этих ионов молекулами ацетона и метилэтилкетона.

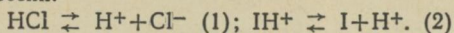
Табл. 1. Список лит.: 10 назв.

УДК 541.8; 541.13

Исследование протонизации диметиламиноазобензола в растворах хлористого водорода в 70% ацетоно-водной смеси. Сивцова А. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 103—107.

В широком интервале длин волн 320—600 нм изучены спектры поглощения диметиламиноазобензола в растворах хлористого водорода в 70% ацетоно-водной смеси.

В изученных растворах с различным значением рН установлено наличие бензоидно-хиноидного равновесия различных форм индикатора. По экспериментальным данным двумя методами (I, II) рассчитаны константы кислотной диссоциации диметиламиноазобензола и хлористого водорода при учете двух равновесий:



Значения полученных констант следующие: I  $pK_1=1,30 \pm 0,01$ ; II  $pK_1=1,24 \pm 0,04$ ;  $pK_{\text{HCl}}=1,10 \pm 0,02$ ;  $pK_{\text{HCl}}=0,08$ .

Табл. 1. Ил. 2. Список лит.: 5 назв.

УДК 536.7+541.11/12

Дисперсность порошкообразных бинарных сплавов железа и никеля. Кальченко Г. М., Горбань Н. Д. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978, с. 107—110.

Изучена зависимость дисперсности порошкообразных бинарных сплавов системы железо — никель, полученных восстановительным термоллизом оксидных твердых растворов, от их состава методом седиментационного анализа, адсорбционным методом расчета удельной поверхности, определением насыпного веса и веса утряски.

Ил. 2. Список лит.: 10 назв.

УДК 532.77+541.8+541.13

Исследование основности неводных растворителей. Безпалый Б. Н., Бережная Т. А., Александров В. В. — Вестн. Харьк. ун-та, № 175, «Вопросы физической химии». Харьков, издательское объединение «Вища школа», 1978 с. 110—112.

Определены константы реакции обмена протоном между молекулами воды и молекулами этиленгликоля, этилового, *изо*-пропилового, *n*-амилового спиртов при различных температурах методом э. д. с. цепей без переноса. На основании полученных при одинаковой температуре констант реакции обмена протоном установлено, что этиленгликоль проявляет большую относительную основность по сравнению с одноатомными спиртами. Приведен ряд неводных растворителей, составленный по способности их молекул присоединять протон. Повышение температуры приводит к возрастанию констант, что указывает на увеличение относительной основности исследуемых растворителей. Этот факт объяснен повышением активности неводного компонента за счет ослабления связей между его молекулами.

Табл. 2. Список лит. 8 назв.