

же до $\sim 300^{\circ}\text{C}$ не спостерігається будь-яких значних теплових ефектів. Для полімерів же, котрі поглинули хлороформ, крива нагрівання має зовсім інший вигляд. При температурі, близькій до 60°C , тобто майже при температурі кипіння хлороформу, помічається незначний мінімум на диференційній кривій нагрівання, який вказує на вилучення вільного хлороформу. Значніший мінімум спостерігається близько 80°C : він відбиває вилучення більш «зв'язаного» розчинника. Вага сухого сополімеру, встановлена за методикою динамічного зважування [2], не змінюється майже до температури 300°C , в той час як вага сополімеру, який увібрав розчинник, змінюється. Основна частина розчинника відділяється до температури 60°C , залишок (10—15%) — при дальшому нагріванні. Це, очевидно, і є частина «зв'язаного» розчинника.

Наведені факти свідчать: зв'язок хлороформу з сополімером існує. Експериментальні дані показали, що крива зміни ваги не має значних зламів за температур, що відповідають мінімумам на термограмах, тоді як у подібних дослідженнях з іонітами, котрі увібрали воду, такі злами були дуже помітні [3]. Це свідчить, що зв'язок хлороформу з сополімером слабший, ніж води з іонітом. Для підтвердження цього знімали інфрачервоні спектри сухого сополімеру, а також його зразків, що мають у зернах хлороформ. Порівняння одержаних спектрів дає можливість зробити висновок, що будь-яких значних взаємодій між хлороформом і сополімером не існує.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. Д. Чміль, Ю. В. Шостенко. Зб. «Молекулярная хроматография». М., 1964, стор. 73.
2. М. В. Эриш. «Изв. вузов». Химия и хим. технология, 4, 775 (1961).
3. А. Т. Давыдов, Ю. И. Игнатов. Зб. «Ионообменные материалы в науке и технике». М., 1969, стор. 108.

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ ОБМІНУ ІОНІВ (НАТРІЙ—КАЛІЙ) У ЗМІШАНИХ РОЗЧИННИКАХ¹

О. Т. Давидов, Ю. І. Ігнатов

Під впливом неводних розчинників значно змінюються властивості розчинених електролітів та іонітів. Попередніми нашими дослідженнями було показано, що внаслідок цього у неводних розчинниках змінюється селективність сорбції [1, 2]. Отже, можна використати неводні розчинники для підтримування рівноваги при обміні іонів. Змішані розчинники мають пере-

¹ У практичній частині роботи брали участь студенти Т. Й. Бершадська, І. Е. Ошурок.

вагу над чистими неводними, бо суміш двох чи більше з них може дати якісно новий розчинник, який своїми фізико-хімічними властивостями значно відрізняється від окремих компонентів. Особливі перспективи мають суміші чистих неводних розчинників, тому що з цих компонентів ми можемо приготувати різноманітніші суміші, ніж з води і неводних розчинників, бо вода з багатьма розчинниками має обмежене розчинення.

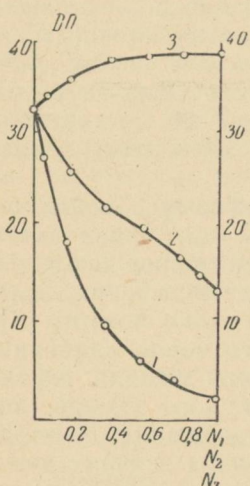


Рис. 1. Залежність значення діелектричної сталості (ДС) розчину від його складу, дані для сумішей:

1 — метанол-бензол, 2 — метанол-гексанол, 3 — метанол-диметилформамід, N_2 -мольна частина гексанолу, N_1 -мольна частина бензолу, N_3 -мольна частина диметилформаміду.

що метанол і бензол є розчинниками різної природи. Метанол має значно більшу полярність, ніж бензол. Міжмолекулярні водневі зв'язки молекул метанолу зумовлюють велике значення ДС цього розчинника. Бензол же — розчинник з зовсім протилежними властивостями. Тому присутність його навіть у незначних кількостях пов'язана з руйнуванням структури метанолу як розчинника та й значною зміною його властивостей. На прикладі суміші метанолу з гексиловим спиртом також помічається відхилення від адитивного значення зміни ДС від складу розчину. Метанол і гексанол — розчинники однієї природи, але струк-

Поданий у цьому повідомленні матеріал відбиває експериментальні дані, одержані внаслідок дослідження впливу неводних розчинників на селективність катіоніту КУ-2 в натрієвій формі відносно іона калію. Досліджували суміші метанолу з бензолом, метанолу з гексиловим спиртом та метанолу з диметилформамідом.

Відомо, що фізико-хімічні параметри змішаних розчинників не відповідають їх адитивним значенням. У деяких випадках, особливо в суміші розчинників різної природи відхилення від адитивності буває дуже значним. Це, безумовно, має впливати і на властивості іонітів та їх селективність. Деякі фізико-хімічні властивості розчинників відносно їх складу викладені у попередньому повідомленні [3]. На рис. 1 показана залежність ДС від складу окремих компонентів змішаних розчинників. Вимірювання ДС було зроблено за допомогою установки Е 12-1А.

Як і слід було чекати, у всіх випадках зміна значення ДС відповідно до кількості одного з компонентів суміші відхиляється від адитивної закономірності. Відносно значні відхилення зафіксовані у сумішах метанолу з бензолом. Відомо,

тура їх відрізняється. При змішуванні цих двох компонентів, очевидно, структура їх руйнується і вказана вище закономірність зміни ДС графічно набуває S-подібного вигляду. На прикладі суміші метанолу з диметилформамідом навіть невеликі домішки останнього компонента значно збільшують ДС розчину, а потім значення ДС залишається практично постійним. Підвищення ДС цієї суміші пояснюється, очевидно, посиленням зв'язку між молекулами метанолу і диметилформаміду за ра-

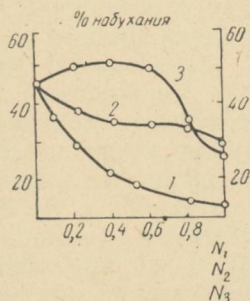


Рис. 2. Залежність ступеня набування катіоніту КУ-2 в натрієвій формі від складу розчину. Позначення такі ж, як і на попередньому рисунку.

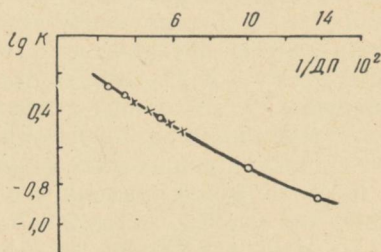


Рис. 3. Залежність $\lg K$ рівноваги при обміні в системі натрій—калій від значення $1/\text{ДС}$ розчинника:

— дані для суміші метанол—бензол, \times — дані для суміші метанол—гексанол.

хунок утворення водневих зв'язків. Завдяки цьому змінюється структура змішаного розчинника.

Специфічна поведінка досліджених змішаних розчинників повинна впливати на фізико-хімічні властивості іоніту. На рис. 2 відбито вплив указаних розчинників на ступінь набування катіоніту КУ-2 у натрієвій формі. З наведеного прикладу видно, що суміш метанолу з бензолом і метанолу з гексанолом змінює ступінь набування іоніту залежно від складу розчину подібно до того, як змінюється значення ДС за таких самих умов. Для суміші метанолу з диметилформамідом незалежно від постійного значення ДС розчинника при великих домішках останнього компонента ступінь набування значно знижується. Така поведінка розчину зумовлена природою диметилформаміду. Набування іоніту знижується внаслідок зменшення іон-дипольної взаємодії молекул метанолу з іоногенними групами сорбенту. Зменшення ступеня набування іонітів повинно посилювати асоціацію антиіонів у фазі іоніту і, таким чином, змінювати селективність сорбції.

Відомо, що у водних розчинах рівновага в системі $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ зрушена в бік більшої сорбції іонів калію, бо вони менш гідра-

товані. Раніше було показано [4], що невеликі домішки метанолу до води не впливають на властивості іоніту і при цьому селективність останнього збільшується відносно іона калію при зниженні ДС розчину. Однак у чистому метанолі, внаслідок незначного набухання іоніту, іони у цій фазі не мають можливості бути повністю сольватованими. На прикладі системи $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ можна простежити, як це впливає на більш інтенсивну асоціацію іонів натрію з іоногенними групами сорбенту і селективність іоніту змінюється. При збільшенні кількості бензолу, гексанолу та диметилформаміду в їх сумішах з метанолом набухання іоніту поступово зменшується, а завдяки цьому і асоціація іонів натрію посилюється. Внаслідок цього зростає селективність іоніту КУ-2 відносно іонів натрію. Як показали наші дослідження, у статичних умовах, з поступовим додаванням бензолу, гексанолу та диметилформаміду до метанолу селективність іоніту підвищується відносно іона калію. На рис. 3 подана залежність $\lg K$ рівноваги від $1/\text{ДС}$ розчинників. Як бачимо, дані для суміші метанол—бензол і метанол—гексанол лягають на одну криву, яка до значення ДС 8—10 має лінійний вигляд, що не спостерігається при розгляді системи обміну зазначених катіонів у змішаних розчинниках метанолу з диметилформамідом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Ю. И. Игнатов. Зб. «Ионообменная технология», М., 1964, стор. 26.
2. Ю. И. Игнатов, Н. А. Измайлов. «ЖФХ», 34, № 10, 2482 (1965).
3. И. И. Игнатов, Ю. И. Игнатов. Тезисы докладов межведомственной конференции молодых ученых химической промышленности, Харьков, 1970, стор. 50.
4. Ю. И. Игнатов, И. Г. Муратов. «ЖФХ», 37, № 3, 521 (1967).

ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА ПОЛЯРИЗОВАНИХ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

ПОВІДОМЛЕННЯ IV

*Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін,
Е. М. Златопольська, В. В. Джелалі*

Дослідження локальної температури при проходженні струму через окислювально-відновний електрод $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ показало, що в розчинах $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($C \geq 0,1 \text{ M}$) з малими анодними струмами спостерігаються негативні температурні ефекти ($\Delta T_a < 0$). Якщо додати в розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в еквімолярних кількостях $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, різниця між температурою біля поверхні аноду і в об'ємі розчину зменшується, а негативні

значення ΔT_a спостерігаються лише при концентраціях $C_{ox} = C_{red} \geq 0,25$ моль/л. Подібний вплив на ΔT_a справляють NaOH, H_2SO_4 та інші електроліти.

Температурні ефекти на катоді ΔT_k під час електролізу розчинів $K_3[Fe(CN)_6]$ за тих же умов — позитивні, причому величина ΔT_k тим вища, чим більша концентрація $K_3[Fe(CN)_6]$. При введенні в розчин $K_3[Fe(CN)_6]$ зростаючих кількостей

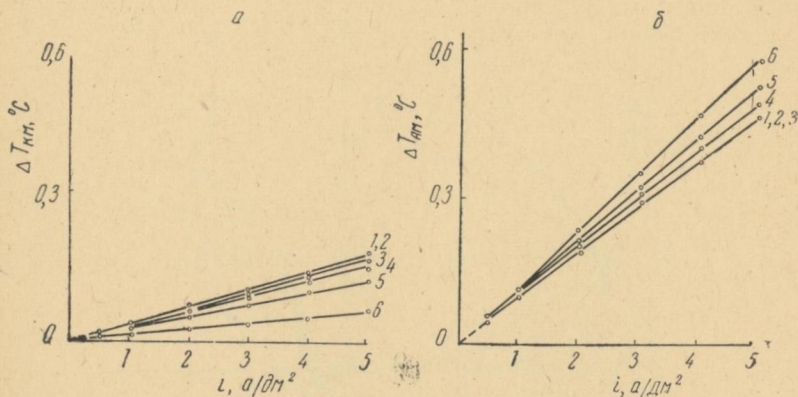


Рис. 1. Вплив концентрації KF (M):
 1 — 0,001; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,05; 5 — 0,1;
 6 — 0,5 — на $\Delta T_{км}$ і $\Delta T_{ам}$ при електролізі розчину
 $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,01 M) + $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,01 M).

$K_4[Fe(CN)_6]$ спостерігається зменшення ΔT_k . Аналогічно впливають на ΔT_k й інші електроліти.

Результати цих дослідів не дають однозначної відповіді на питання, чим обумовлено вплив $K_4[Fe(CN)_6]$ на ΔT_k при катодному відновленні $Fe(CN)_6^{3-}$ та вплив $K_3[Fe(CN)_6]$ на ΔT_a при анодному окисненні $Fe(CN)_6^{4-}$. Роль їх може бути подвійною. По-перше, в процесі електролізу змінюються потенціали електродів внаслідок зміни співвідношення активностей окисленої та відновленої форм; по-друге, згаданий вище вплив солей, які додавались, може бути аналогічним дії сторонніх електролітів.

З метою перевірки цього було досліджено вплив індиферентного електроліту (KF) і потенціалу ΔT на Pt-електродах при електролізі розчинів $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$ та їх еквімолярних сумішей. Методика вимірювання була такою, як в [1, 2].

На рис. 1 показано вплив KF (0,001 ÷ 0,5 M) на ΔT_a і ΔT_k . При введенні KF у розчини $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, як видно з рис. 1, спостерігається помітне зниження температурного ефекту на катоді, в той час як на аноді він вищий, ніж у розчинах, які не містять KF. Вплив індиферентного електроліту

тим більший, чим вища густина струму i та концентрація KF і чим менша концентрація гексаціанофератів. Із збільшенням концентрації останніх вплив KF виявляється тільки в області малих i (рис. 2).

Становило інтерес порівняння результатів електротермографічних досліджень з даними поляризаційних вимірювань, які провадились за методикою, описаною в [3].

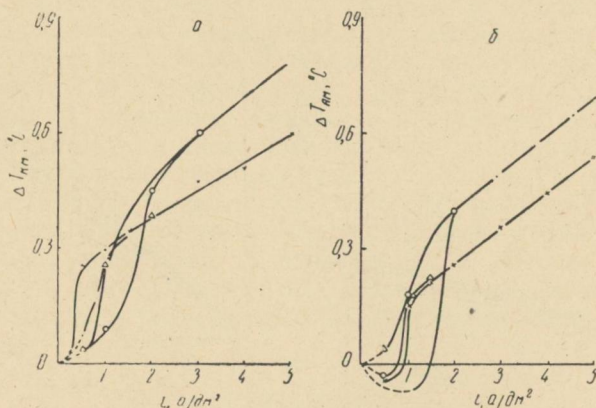


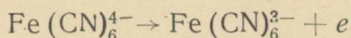
Рис. 2. Температурні ефекти $\Delta T_{\text{км}}$ і $\Delta T_{\text{ам}}$ при електролізі розчинів:

× — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,25 M) + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,25 M);
 △ — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,25 M) + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,25 M) + KF (0,001 ÷ 0,5 M);
 · — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 M) + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 M);
 ○ — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 M) + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 M) + KF (0,001 ÷ 0,05 M).

Як показують вимірювання поляризації, характер ϕ - i -кривих істотно не змінюється при введенні KF. Якщо вміст KF становить не більше 0,5 M, величина граничного струму практично не змінюється.

На рис. 3 показана залежність ΔT_a від потенціалу при електролізі розчинів $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ різної концентрації. Знімання ΔT , ϕ -кривих у потенціостатичному режимі здійснювалось на установці, описаній в [3], і потенціостаті П-5827.

Рис. 3 показує, що при високих концентраціях електрохімічно активних частинок анодна реакція



відбувається в значній області потенціалів з охолодженням електрода. Коли негативні значення ΔT розглядати як ознаку оборотності електродного процесу, то можна зробити висновок, що в цьому інтервалі потенціалів у хімічну енергію обо-

ротно перетворюється не тільки електрична енергія, а й певна кількість тепла з навколишнього простору біля анода. З цього випливає, що у присутності як індиферентного електроліту (KF), так і $K_3[Fe(CN)_6]$, а також при зменшенні концентрації $K_4[Fe(CN)_6]$ кількість оборотно перетвореного тепла зменшується, а точка перетину ΔT_a — φ -кривих з віссю абсцис є практичною межею цього перетворення (в цій точці відбувається перехід до необоротного протікання реакції (1)). Слід відзначи-

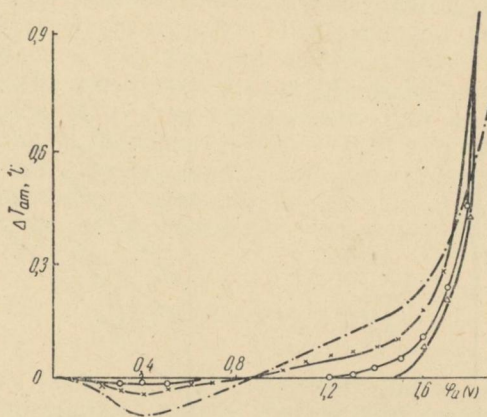


Рис. 3. Залежність $\Delta T_{ам}$ від потенціалу анода (відносно насиченого каломельного електрода) при електролізі розчинів $K_4[Fe(CN)_6]$ різної концентрації (М):
 Δ — 0,05; \circ — 0,1; \times — 0,25 · — 0,5.

ти також, що мінімум на цій кривій відповідає потенціалові нульового заряду платини.

ЛІТЕРАТУРА

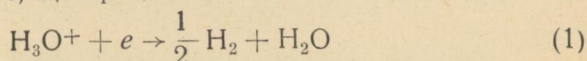
1. Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларин, В. В. Джелали, Э. М. Златопольская. «Вестник Харьковского ун-та», серия химическая, вып. 1, 51, 1970.
2. Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларин, Л. Проїчова. «Вісник Харківського ун-ту», серия хімічна, вип. 2, 1971.
3. Л. Г. Шатровський. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1967.

ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА ПОЛЯРИЗОВАНИХ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

ПОВІДОМЛЕННЯ V

Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларин

Враховуючи особливу важливість реакції катодного виділення водню, а також те, що процес



є одним з найбільш вивчених, ми провели електротермографічне дослідження локальних температур на водневому електроді при проходженні катодного струму різної густини, вивчали вплив потенціалу та природи металу на ΔT_k ¹. Одержані нами дані становлять частину фактичного матеріалу, необхідного для в'яснення природи температурних ефектів, які виникають на окислювально-відновних та інших електродах.

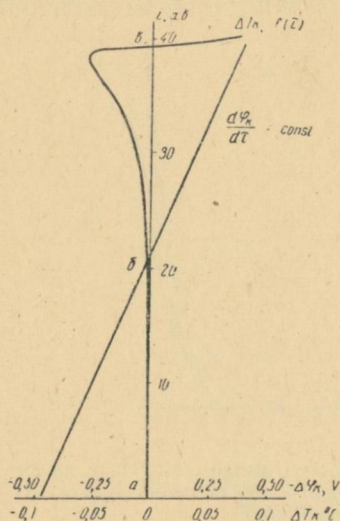


Рис. 1. Характерна електротермограма процесу електролізу в системі Pt|H₂SO₄ (1 M)|Pt.

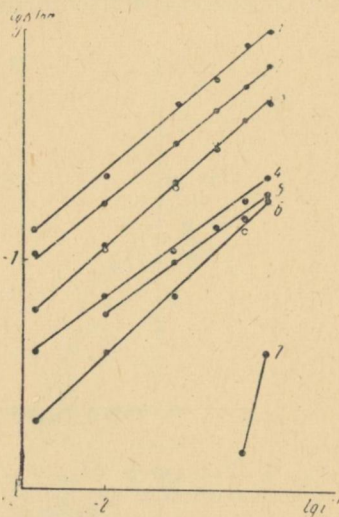


Рис. 2. Залежність $\lg \Delta T_{km} - \lg i$ при електролізі систем: Me|H₂SO₄ (1 M)|Pt, де Me — 1 — Cd, 2 — Ag, 3 — Pb, Sn, 4 — Cu, 5 — Hg, 6 — Ni, 7 — Pt.

Вимірювались температурні ефекти на катоді (ΔT_k) і на аноді (ΔT_a) під час електролізу 1 M H₂SO₄ при різних густинах струму. Катодом були диски з робочою поверхнею близько 1 см², виготовлені з Pt, Ni, Cu, Sn, Pb, Ag, Cd; анод — таких же розмірів платиновий диск. Початкова температура електроліту була 20° С. Електротермограми $\Delta T - \tau$ знімалися на установці Інституту хімії Харківського університету [1] по раніш описаній методиці [2].

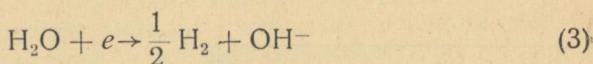
На рис. 1 представлена типова електротермограма $\Delta T_k - \tau$ для різних (вказаних на графіку) потенціалів, які встановлювались за допомогою потенціостату П-5827 ($\frac{d\phi_k}{d\tau} = 0,2$ в/сек). Із

¹ У виконанні експериментальної частини брав участь М. М. Федоров.

приведеної електротермограми видно, що в електролітичній ячейці



локальна температура біля поверхні катода практично не змінюється ($\Delta T_k \approx 0$) в інтервалі потенціалів приблизно від 0,48 до 0,05 в (н. к. е.). Ця ділянка електротермограми (рис. 1 а, б) характеризується невеликим катодним струмом ($3 \div 10$ мка), який, мабуть, обумовлений реакцією катодного відновлення кисню, розчиненого в електроліті. При зміщенні потенціалу в негативнішу область, незважаючи на збільшення катодної поляризації, помічено зниження локальної температури біля поверхні катода, тобто ΔT_k стає негативним (рис. 1, б, в). У цій області потенціалів (близько $+0,05 \div 0,38$ в н. к. е.) спостерігається зростання струму, який відповідає катодній реакції (1). Внаслідок підвищення катодної поляризації ΔT_k стає більшим 0, зростає струм, який відповідає процесові (3), що проходить одночасно з (1):



Як бачимо, величина ΔT_k залежить від природи електродної реакції, потенціалу катода та густини струму. Хоч всі ці три змінні, які визначають ΔT_k , взаємопов'язані, можна припустити, що кожна з них самостійно впливає на температурний ефект. Врахувати вплив кожного з названих факторів окремо неможливо, проте ми прагнули вивчити залежність температурних ефектів від густини струму для реакції (1).

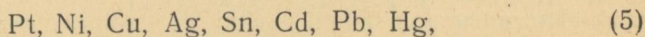
Досліди у гальваностатичному режимі провадилися на різних металах. Одержані $\Delta T_{\text{км}}$ — і-криві мають експоненціальний характер. На рис. 2 ці дані представлені в логарифмічній шкалі і характеризуються лінійною залежністю.

За цих же умов знімалися поляризаційні η —і-криві (рис. 3).

Було встановлено, що у широкому інтервалі густин струму для всіх досліджених металів, у згоді з літературними даними [3], спостерігається тафелевська лінійна залежність перенапруги η від $\lg i$:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (4)$$

Якщо зіставити результати цих двох серій дослідів, то можна помітити, що $\lg \Delta T_{\text{км}} \sim \eta$. Проте послідовність розташування металів в ряду за їх впливом на перенапругу водню η_{H_2} та $\Delta T_{\text{км}}$ не збігається. Досліджені метали розташовуються в ряди: за збільшенням η_{H_2} —



а за зростанням їх впливу на $\Delta T_{\text{км}}$ —

Pt, Ni, Hg, Cu, Sn, Pb, Ag, Cd. (6)

Така невідповідність послідовності розміщення металів в рядах (5) та (6) показує, що величина $\Delta T_{\text{км}}$ визначається не тіль-

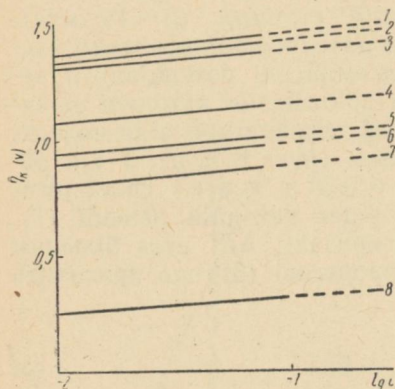


Рис. 3. Поляризаційні криві $\eta_{\text{к}} - \lg i$ для систем:

$\text{Me} | \text{H}_2\text{SO}_4 (1 \text{ M}) | \text{Pt}$, де Me — 1 — Pb, 2 — Hg, 3 — Cd, 4 — Sn, 5 — Ag, 6 — Ni, 7 — Cu, 8 — Pt.

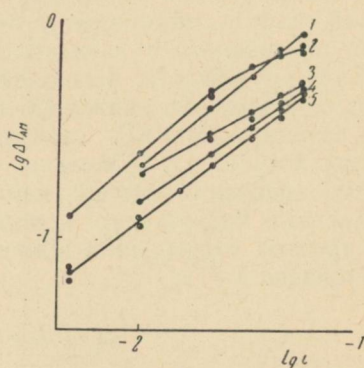


Рис. 4. Залежність $\lg \Delta T_{\text{ам}} - \lg i$ при електролізі систем:

$\text{Me} | \text{H}_2\text{SO}_4 (1 \text{ M}) | \text{Pt}$, де Me — 1 — Pt, 2 — Hg, Cd, 3 — Ag, Ni, 4 — Pb, 5 — Sn, Cu, Pt.

ки теплою поляризації, котра входить як додаток до сумарного теплового ефекту біля поверхні катоду, а й іншими тепловими ефектами. Звідси впливає, що вимірювання температурних ефектів дає більш повну характеристику енергетики електродного процесу, ніж вимірювання поляризації $\Delta \phi$.

Результати вимірювань температурних ефектів на аноді та $\eta - i$ -криві анодного процесу представлені відповідно на рис. 4 і 5.

Інтересно відзначити, що як $\Delta T_{\text{км}}$, так і перенапряга на аноді (платиновий електрод) залежать від матеріалу катоду. Пояснити це, мабуть, можна зміною стрибка потенціалу

на аноді в залежності від пари метал—платина, яка викликає різну протиелектроорушійну силу, котра виникає в ланцюгу при замкненні електролітичної ячейки на джерело струму.

ЛІТЕРАТУРА

1. Н. П. Галушко, Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский. Зб. «Исследования и производственные рекомендации в области электроосаждения металлов», Изд-во ХГУ, Харьков, 1964, стор. 69.
2. Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, «Ж. физ. хим.», 39, № 11, 2840 (1965).
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. «Кинетика электродных процессов», Изд-во Московск. ун-та, 1952.

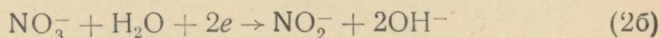
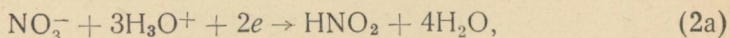
ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЛЬМУЮЧОЇ ДІЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ НЬ НА КАТОДНЕ ВІДНОВЛЕННЯ NO_3^- -ІОНІВ НА КАДМІЇ

Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, В. Д. Калугін, Л. Д. Грицан

Водні розчини нітратів, незважаючи на ряд цінних властивостей, досі не застосовувалися як електроліти в практиці електроосадження металів. Вияснення можливості електролітичного виділення щільних осадів металів з нітратних розчинів, має не тільки практичне значення, а й становить теоретичний інтерес.

У цьому повідомленні наводяться результати вивчення деяких особливостей електроосадження кадмію із розчинів сульфату, що містить NO_3^- -іони, і можливості усунення їх погіршуючої дії за допомогою поверхнево-активних речовин.

Аналіз всієї сукупності одержаних в цьому дослідженні даних дозволяє припустити, що неможливість одержання щільних компактних шарів кадмію обумовлюється тим, що при електролізі розчинів солі кадмію, які містять NO_3^- -іони, одночасно з розрядом Cd^{2+} -іонів іде реакція відновлення NO_3^- -іонів. В результаті одночасного проходження реакцій (1) і (2)



порушуються нормальні умови процесу електрокристалізації, внаслідок чого утворюються рихлі, некомпактні осад.

З метою перевірки цього припущення було вивчено кінетику катодного відновлення NO_3^- -іона на кадмії в розчинах, куди не вводились попередньо Cd^{2+} -іони.

Досліди проводилися в Н-подібній скляній посудині з діафрагмою. Діафрагма готувалася спіканням високодисперсного порошку термостійкого скла. Як аноліт застосовувався 0,5 н $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Катодом був кадмієвий диск з робочою поверхнею 1 см^2 . Анод — платинова сітка з поверхнею 100 см^2 . Електролітична ячейка термостатувалася при $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

На рис. 1 представлені осцилограми зміни потенціалу поляризованого кадмієвого катода φ з часом t , зняті в гальваностатичному режимі компенсаційно-осцилографічним методом при електролізі розчинів KNO_3 різної концентрації на фоні $0,5 M K_2SO_4$. З осцилограм видно, що в перший момент після включення струму спостерігається різкий стрибок катодної поляри-

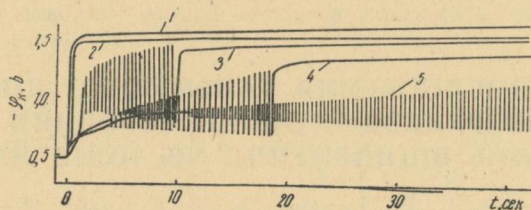


Рис. 1. Зміна потенціалу катода з часом. Катод — моль/л:
 $[K_2SO_4]=0,50$; $[H_2SO_4]=0,025$; $[KNO_3]$: 1 — 0;
 2 — 0,05; 3 — 0,10; 4 — 0,15; 5 — 0,20; $i_k = 70 \text{ ма/см}^2$; $n=700 \text{ об/хв}$.

зації, після чого встановлюється постійне, практично незмінне з часом значення $\Delta\varphi_k$. Найбільш високих значень досягає потенціал катода в розчинах, які не вміщують NO_3^- -іонів. При введенні в розчин вже невеликих кількостей KNO_3 спостерігається помітне зниження поляризації. Із збільшенням концентрації NO_3^- -іона відбувається подальше закономірне зниження $\Delta\varphi_k$. При концентраціях KNO_3 $0,1 M$ і вище спостерігаються характерні спонтанні коливання потенціалу катода.

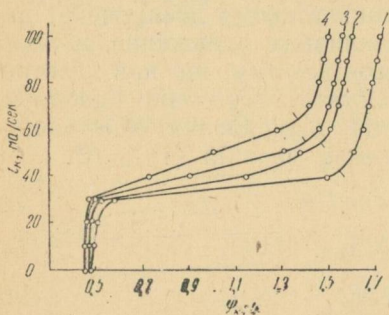


Рис. 2. Поляризаційні криві. Катод — моль/л:
 $[K_2SO_4]=0,50$; $[H_2SO_4]=0,025$; $[KNO_3]$:
 1 — 0,05; 2 — 0,10; 3 — 0,15; 4 — 0,20.

Побудовані на основі φ , t -кривих поляризаційні криві для різних концентрацій KNO_3 , зняті при швидкості обертання катода 700 об/хв , характеризуються наявністю граничного струму (рис. 2).

Було вивчено вплив швидкості обертання катода, стороннього електроліту і величини рН на хід поляризаційних кривих. Результати цих дослідів представлені на рис. 3.

На рис. 3а i , φ -криві показують, що із збільшенням кількості обертів катода граничний струм (i_{rp}) росте, що вказує на його дифузійний характер.

Різке зниження граничного струму, яке спостерігається в наших дослідах у присутності стороннього електроліту (рис. 3 б, крива 2), дозволяє стверджувати, що відновлювані на катоді частинки мають позитивний заряд.

У ролі таких електрохімічно активних частинок можуть виступати Cd^{2+} -іони або моногідрооксокомплекс CdOH^+ , які

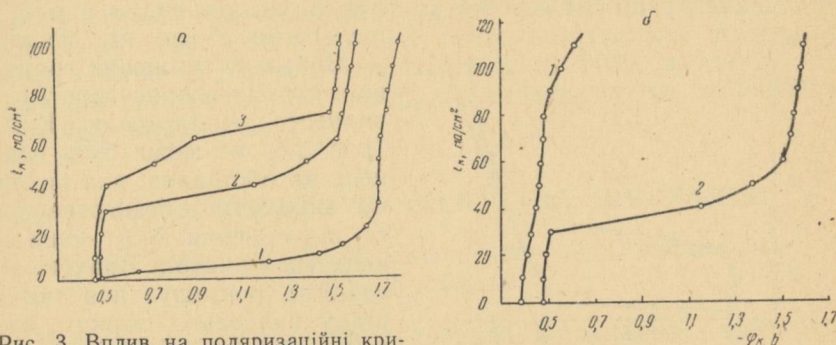
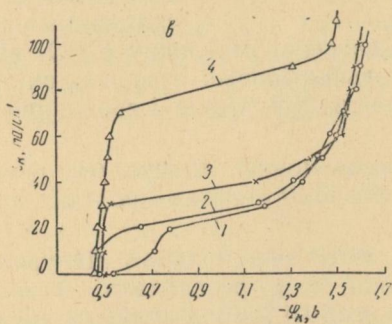


Рис. 3. Вплив на поляризаційні криві:

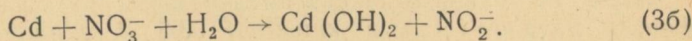
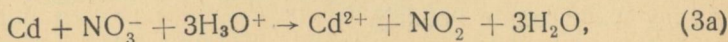
а) швидкості обертання (об/хв):
1 — 0; 2 — 700; 3 — 1400. Катодит.—моль/л: $[\text{K}_2\text{SO}_4]=0,50$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,025$; $[\text{KNO}_3]=0,10$;

б) індиферентного електроліту.
Катодит — моль/л: $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,025$; $[\text{KNO}_3]=0,10$; $[\text{K}_2\text{SO}_4]$: 1 — 0; 2 — 0,50; $n=700$ об/хв;



в) кислотності електроліту: 1, 2, 3, 4 — pH=5,00; 2,55; 2,20; 1,75 відповідно. Катодит — моль/л: $[\text{K}_2\text{SO}_4]=0,50$; $[\text{KNO}_3]=0,10$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0 \div 0,05$; $n=700$ об/хв.

утворюються в результаті взаємодії кадмію з NO_3^- -іонами за рівнянням (3):



Це підтверджується зростанням $i_{гр}$ із зменшенням величини рН (рис. 3 в). Кількість утворюваних при цьому частинок залежить від швидкості взаємодії, а остання, в свою чергу, залежить від кислотності розчину.

Якщо виходити з цього припущення, то швидкість реакції утворення електрохімічно активних частинок повинна залежати від концентрації NO_3^- -іонів у розчині. Це, як видно з рис. 2,

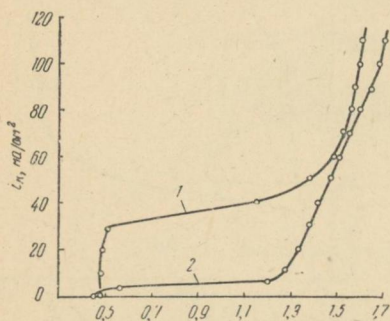


Рис. 4. Вплив дибутилнафталісульфонату натрію (НБ) на хід поляризаційних кривих. Католіт — моль/л: $[\text{K}_2\text{SO}_4]=0,50$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,025$; $[\text{KNO}_3]=0,10$; $[\text{НБ}]=1$ — 0; 2 — 0,05; $n=700$ об/хв.

із NO_3^- -іонів при введенні надлишку K_2SO_4 відбувається витіснення останніх сульфат-іонами і внаслідок цього знижується швидкість відновлення NO_3^- -іонів і граничний струм для даної реакції.

Виходячи з цього, можна припустити, що в досліджуваній системі на межі розподілу метал—розчин йдуть процеси (1), (2) і (3).

Незалежно від того, яким шляхом відбувається відновлення NO_3^- -іона, ці реакції слід розглядати як заважаючі, побічні, що порушують нормальні умови процесу електрокристалізації. Небажаність їх при електроосажденні кадмію обумовлена перш за все тим, що при їх проходженні значно зростає рН прикатодного шару аж до утворення малорозчинних гідроксополудкадмію.

Шкідливий вплив реакції відновлення NO_3^- -іона на електроосаждення кадмію можна усунути введенням до електроліту поверхнево-активних речовин, які, адсорбуючись на межі метал—розчин, будуть перешкоджати входженню NO_3^- -іонів у зону електродної реакції.

З рис. 4 видно, що введення добавок дибутилнафталісульфонату натрію (НБ) в кількості 0,05 М знижує граничний

струм у 8—9 разів, що свідчить про сильну гальмуючу дію добавок як на катодний процес (2), так і на реакцію (3).

Такий же ефективний вплив ця поверхнево-активна речовина робить на електроосадження кадмію з розчинів сульфату, які вміщують NO_3^- -іони: осад стає дрібнокристалічним, щільним, набуває сріблястого блиску, рівномірно розподіляється на поверхні катода. Найменші добавки НБ знижують практично до нуля вміст NO_2^- -іона в розчині після електролізу. Катодний вихід кадмію за струмом підвищується до 90%, анодний стає близьким до 100%, рН електроліту практично не змінюється в процесі електролізу.

ЩОДО НОВОГО РЕАГЕНТУ НА ІОН КАЛІЮ

*О. М. Антошина, П. Ц. Зільберман, Л. П. Адамович,
М. С. Кравченко*

Кількість реагентів для виявлення іона калію невелика. Відомості про реагенти, запропоновані для виявлення K^+ , наведено в таблиці.

Як видно з таблиці, більшість реагентів малочутлива і неспецифічна в присутності іонів Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} — звичайних супутників K^+ -іона.

В даній роботі була випробувана натрієва сіль кроконової кислоти як новий реагент на іон натрію. Метод полягає в тому, що кристалогідрат калій — натрійкроконату, що має блідо-жовтий колір, при дегідратації набуває яскраво-червоного забарвлення.

Для визначення чутливості пропонованої реакції застосували об'єктивний метод, розроблений Н. П. Комарем [6]. Синтез та очистка реагенту описані раніше [7].

Методика виконання реакції була такою: у склянці готували суміш рівних об'ємів досліджуваного розчину і розчину реагенту ($\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$). Краплю суміші (0,02 мл) з допомогою піпетки опускали на дно фарфорової чашки і випарювали на водяній бані досуха. Колір сухого залишку порівнювали з кольором сухого залишку, котрий одержували таким же чином, але щоб останній не містив виявлених іонів.

Як початкова речовина для одержання іонів калію використовувався х. ч. хлористий калій. Головний розчин містив 0,1 г/л K^+ . З нього шляхом послідовних розведень одержували розчини, що містили 0,01, 0,001, 0,0001 г/л K^+ . Розводили в прокаліброваному вимірювальному посуді двічі перегнаною водою. Оптимальна концентрація реагенту встановлена дослідним шляхом і дорівнює 0,02 мол/л. Було встановлено, що область ненадійної реакції для K^+ (0,014—0,018) г/л K^+ . На основі 443

Реагент	Зовнішній ефект	Формула осаду	Гранична концентрація	Іони, що заважають
1. Гідротартрат натрію [1]	білий осад	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1 : 1056	NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , щ. з.
2. Натрій-1-аміно-2-нафтол-сульфокислота [2]	те ж	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2\text{OHSO}_3\text{K}$	1 : 1080	Co^{3+} , Ni^{2+}
3. Гексафторокремнієва кислота [1]	те ж	K_2SiF_6	1 : 1020	Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}
4. Кобальтонітрид натрію [1]	жовтий осад	$\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	1 : 2700	NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}
5. Фосфоровольфрамат натрію [1]	білий осад	$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$	1 : 2814	NH_4^+ , Pb^{2+}
6. Цирконій-сульфат [2]	те ж	$\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4\text{K}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1 : 6000	Rb^+ , Cs^+
7. На-6-хлор-5-нітротолуол-сульфонат [3]	те ж	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{ClNO}_2\text{SO}_3\text{K}$	1 : 25 000	NH_4^+
8. Нафтол жовтий — S	те ж	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{SO}_3\text{OK}_2$	1 : 25 000	
9. 5-нітробарбітурова кислота [4]		$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{H}_3\text{K}$	1 : 50 000	NH_4^+ , Rb^+ , Mg^{2+}
10. Натрій-вісмут-сульфат [5]	лимонно-жовтий осад	$\text{BiK}_3(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{H}_4\text{O}$	1 : 37 000	Rb^+ , Cs^+

незалежних спостережень знайдено середній виявлюваний мінімум (\bar{C}) та імовірне відхилення (r).

Для розрахування \bar{C} та r були використані два нормальних рівняння, складених з допомогою метода найменших квадратів на підставі даних спостережень:

$$\begin{aligned}\sum C_i &= \bar{C}n + r\sum\beta_i, \\ \sum C_i\beta_i &= \bar{C}\sum\beta_i + r\sum\beta_i^2,\end{aligned}$$

де C_i — концентрація K^+ , а n — загальне число серій дослідів (число досліджених концентрацій).

У числових коефіцієнтах рівняння мали такий вигляд:

$$\begin{aligned}0,15750 &= 10\bar{C} - 1,3944r, \\ -0,0043 &= -1,3944\bar{C} + 17,8056r.\end{aligned}$$

Їх рішення дало $\bar{C}=0,016$ г/л K^+ , $r=0,016$ г/л K^+ . Враховуючи, що концентрацію $C=\bar{C}+4r=0,016+4,10^{-3}=0,02$ г/л K^+ , «середній» спостерігач повинен виявляти з надійністю 99,7%, концентрацію 0,02 г/л K^+ можна назвати впевнено виявлюваною концентрацією. Вона відповідає граничній концентрації 1 : 50 000. Видно, що чутливість реакції з кроконатом натрію дорівнює чутливості кращих реагентів на K^+ . Встановлено також, що виконанню реакції не заважає Mg^{2+} (70-кратна кількість), Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ (80—100-кратна кількість). Велика кількість присутніх іонів зменшує інтенсивність червоного забарвлення значною масою білого залишку.

ЛІТЕРАТУРА

1. O. Lutz. «Z. analyt. Chem.», **59**, 145 (1920).
2. W. Fresenius, G. Jander. Handbuch der analytischen Chemie, 13, 1a, Berlin, 1944.
3. H. Davies, W. Davies. «J. Chem. Soc. Japan», **123**, 2976 (1923).
4. H. Frenholm. «Z. analyt. Chem.», **104**, 400 (1936).
5. T. Solomon-Lengauer. «C. R. Acad. Sci.», **243**, 1325 (1956).
6. Н. П. Комарь. «Труды научно-исследов. ин-та химии Харьковского ун-та», т. 8, 1951.
7. Л. П. Адамович, М. С. Кравченко. «Ж. аналит. химии», **24**, 782, (1969).

Чутливість деяких методів визначення нікелю

Реагент	Робоча довжина хвилі	Чутливість $\gamma \text{Ni}^{2+}/\text{см}^2$ при $\lg I/I_0 = 0,001$
4-(5-сульфо-2-тіазоліл-азо)-2-нітрорезорцин	510 н	0,00092
Диметилглюксим в лужному середовищі	445 нм, 406 нм	0,0042
Диметилглюксим (екстракція хлороформом)	375 нм, 325 нм	0,017, 0,012
α -фурилдіоксिम (екстракція хлороформом)	475 нм	0,004
Гептаоксिम (екстракція хлороформом)	377 нм	0,013
Діетилдитіокарбамат екстракція ізоаміловим спиртом	390 нм	0,01
екстракція ізоаміловим спиртом	325 нм	0,0018
екстракція хлороформом	325 нм	0,0019

Таблиця 2

Результати спектрофотометричного визначення нікелю в нікелі хлористому: 1 — 4-(5-сульфо-2-тіазолілазо)-2-нітрорезорцином, 2-диметилглюксимом.

Метод визначення	Кількість визначень	Взято для визначення, мкг	Найдено в середньому	Дисперсія	Похибка, %, $\alpha = 0,95$
1	13	4,975	4,974	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,5$
2	5		4,977	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,4$

Пропонований метод ми порівняли з класичним методом визначення нікелю диметилглюксимом у лужному середовищі в присутності окислювачів, детальний опис якого є в [7].

Як видно з табл. 1, чутливість пропонованого методу перевершує чутливість як диметилглюксиматного, так і деяких інших методів [8], зв'язаних з екстракцією.

Висновок про високу чутливість пропонованого методу підтверджується калібровочними графіками, які мають рівняння:

$$\Delta D = 0,116C \text{ для пропонованого методу,}$$

$$\Delta D = 0,028C \text{ для диметилглюксиматного.}$$

За допомогою цих двох графіків було проведено фотометричне визначення нікелю в одному і тому ж розчині як пропонованим, так і диметилглюксиматними методами. Результати цих

аналізів подано в табл. 2. Видно, що запропонований метод перевершує метод порівняння також і за точністю.

Щоб застосувати згадану реакцію до складніших систем, ніж солі нікелю, треба додатково дослідити її специфічність.

ЛІТЕРАТУРА

1. Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник. «Вісник Харківського ун-ту», серія хімічна, вип. 2 (1971).
2. А. А. Олейник, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, «Вестник Харьковск. ун-та, серия химическая», 1, 77 (1970).
3. Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, А. А. Олейник, Н. М. Шкабара. «Ж. аналитич. химии», 26, 549 (1971).
4. Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник. «Вісник Харківськ. ун-ту», серія хімічна, вип. 3 (1972).
5. Л. П. Адамович. Рациональные приемы составления аналитической прописи. Изд-во Харьковск. ун-та, Харьков, 1966.
6. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, G. Sillén. Stability constants of Metall-ion complexes with Solubility Products of Inorganic Substances (1957).
7. В. М. Пешкова, М. И. Громова. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. Изд-во Московск. ун-та, 1965.
8. Е. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964.

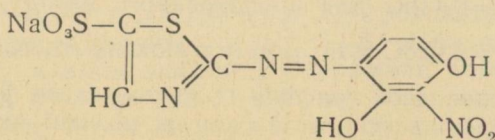
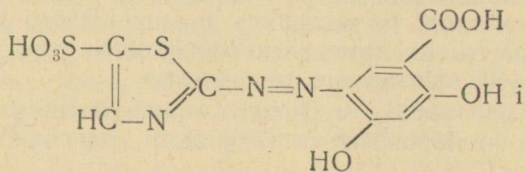
ЩОДО КОМПЛЕКСІВ НІКЕЛЮ, ПАЛАДІЮ, ЦИНКУ І КАДМІЮ В РЯДУ ПОХІДНИХ 4-(2-ТІАЗОЛІАЗО)-РЕЗОРЦИНУ

ПОВІДОМЛЕННЯ 2

СПОЛУКИ НІКЕЛЮ, ПАЛАДІЮ, ЦИНКУ І КАДМІЮ З 5-(5-СУЛЬФО-2-ТІАЗОЛІАЗО)-2,4-ДІОКСИБЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ І 4-(5-СУЛЬФО-2-ТІАЗОЛІАЗО)-2-НІТРОРЕЗОРЦИНОМ

Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник

Синтезовані нами 5-(5-сульфо-2-тіазоліазо)-2,4-діоксibenзойна кислота і 4-(5-сульфо-2-тіазоліазо)-2-нітрорезорцин



є структурні аналоги 4-(2-тіазоліазо)-резорцину. Далі скоро-

чено їх позначатимемо S-TAKP і S-TANP відповідно. Методика синтезу і деякі фізико-хімічні характеристики цих сполук наведено в роботі [1, 2].

У даній статті висвітлюються наслідки вивчення спектрофотометричним методом деяких фізико-хімічних властивостей комплексних сполук нікелю, паладію, цинку і кадмію, які утворюються в системах, і робляться деякі висновки про механізм комплексоутворення.

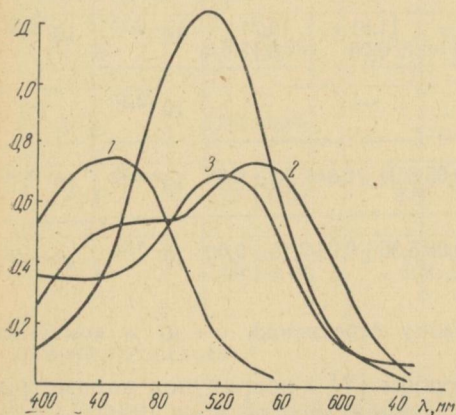


Рис. 1. Криві світлопоглинання комплексів нікелю з S-TAKP при $C_R = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{Ni^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

1. S-TAKP — pH 5,7; 2. S-TAKP — pH 9,1; 3. S-TAKP + Ni^{2+} — pH 5,7; 4. S-TAKP + Ni^{2+} — pH 9,1.

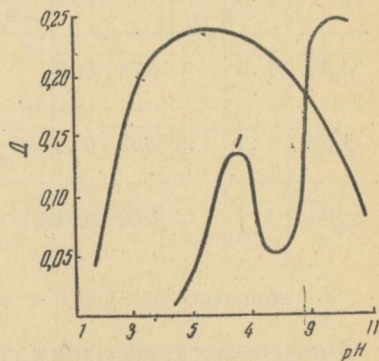


Рис. 2. Залежність виходу комплексів Ni^{2+} + S-TAKP (1): $C_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C = 10^{-5} \text{ M}$ і Ni^{2+} + S-TANP (2), $C_R = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{Ni^{2+}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ при $\lambda = 460 \text{ нм}$.

Умови роботи і апаратура описані в [2, 9, 3, 4]. Уже попередні спроби показали, що незважаючи на схожість згаданих лігандів S-TAKP може утворювати два комплекси з одним і тим же металоіоном. Згадані комплекси існують за різних значень pH. S-TANP утворює лише один комплекс. Цей факт ілюструється рисунками 1 і 2, які відносяться до систем, що складаються з іонів Ni^{2+} і S-TAKP, Ni^{2+} і S-TANP. Аналогічна картина спостерігається для систем з Zn^{2+} і Cd^{2+} -іонами. Дещо осторонь стоїть паладій, який з двома реагентами у вивченому інтервалі pH (2—8) утворює тільки по одному комплексу.

Склад сполук, які утворюються в розчинах, визначався за методом Остромисленського—Жоба [5] при декількох довжинах хвиль. Результати цих експериментів відбиті в таблиці, з якої видно, що Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} -іони з названими реагентами утворюють комплекси складу $Me : R = 1 : 1$, а Ni^{2+} — $1 : 2$. Додаткова перевірка складу комплексів за методами Гарвея-Менінга [6],

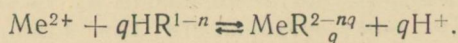
Мета- ло- іон	S-TAKP							
	Склад Me : R		pK _{умов.}		pK _{конц.}		Z = $\sum_{i=0}^{n-1} \text{Me}(\text{OH})_i$	
	a	б	a	б	a	б	a	б
Ni ²⁺	1 : 2	1 : 2	9,10 ± 0,06	11,36 ± 0,17	11,81 ± 0,06	14,71 ± 0,17	10 ^{-3,57}	10 ^{-4,33}
Pd ²⁺	1 : 1	—	5,74 ± 0,09	—	—	—	10 ^{-3,37}	—
Zn ²⁺	1 : 1	1 : 1	4,85 ± 0,04	4,88 ± 0,05	6,24 ± 0,04	7,52 ± 0,05	10 ^{-2,93}	10 ^{-2,94}
Cd ²⁺	1 : 1	1 : 1	4,00 ± 0,04	4,17 ± 0,06	5,36 ± 0,04	7,15 ± 0,06	10 ^{-2,50}	10 ^{-2,59}

a — комплекси з S-TAKP в кислому середовищі, б — ці ж комплекси

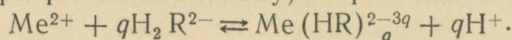
обмежено-логарифмічним способом [7] і розрахунок параметрів кривих насичення [8] дають ідентичні результати.

Важливою характеристикою комплексних сполук є константа несталості, встановлення якої зв'язано з визначенням конкретного виду частинок, які становлять комплекс. Щоб розв'язати це питання, було використано прийоми, описані в повідомленні [9].

Виявилось, що при взаємодії з S-TAKP і S-TAKP (в лужній області) виникають комплекси складу $\text{MeR}^{2-\frac{nq}{q}}$ при оптимальному для комплексоутворення рН за рівнянням:



Реагент S-TAKP у кислої області утворює комплекси типу $\text{Me}(\text{HR})^{2-\frac{3q}{q}}$ (при рН оптимальному) за рівнянням:



Аналогічних поглядів на будову комплексів з іншими похідними 4-(2-тіазолілазо)-резорцину дотримуються О. І. Бусев [10], С. І. Гусев [11] та інші.

Розрахунки почали з обчислення умовних констант комплексоутворення:

$$K_{\text{умов}} = \frac{(C_R - qx)^q \cdot (C_{\text{Me}} - x)}{x}, \text{ де } x \text{ — вихід комплексу.}$$

несталості комплексів та їх склад при $i=0,2$

S-TАНР

Склад Me : R	$pK_{\text{умов.}}$	$pK_{\text{конц.}}$	$Z = \sum_{i=0}^{n-1} \text{Me}(\text{OH})_i$
1 : 2	$9,52 \pm 0,05$	$14,52 \pm 0,05$	$10^{-3,70}$
1 : 1	$7,09 \pm 0,34$		$10^{-4,04}$
1 : 1	$4,87 \pm 0,02$	$6,59 \pm 0,02$	$10^{-2,93}$
1 : 1	$4,66 \pm 0,10$	$6,36 \pm 0,10$	$10^{-2,83}$

в лужному середовищі.

Від умовної константи несталості можна перейти до концентраційної методами, описаними раніше [9]. Значення умовних констант і концентраційних констант несталості відбиті в таблиці. Таблиця вміщує колонку $Z = \sum_{i=0}^{n-1} \text{Me}(\text{OH})_i$. Z показує концентрацію нез'язаного в комплекс металу [9]. Порівняння величин Z , наведених у таблиці, свідчить, що комплекси нікелю і паладію (перехідних металів) міцніші, ніж комплекси цинку і кадмію, в яких відсутня стабілізуюча дія поля лігандів. Це відповідає сучасним уявленням про будову комплексних сполук. Порівняно значна величина $\Delta\epsilon$ для сполуки Ni^{2+} і S-TАНР $6,51 \cdot 10^4$ при $\lambda = 510 \text{ нм}$ — умова для аналітичного використання її у фотометрії нікелю.

Наявність двох комплексів при реагенті S-TАКР пояснюється додатковою «саліцилатною» групою, яка відсутня в S-TАНР.

ЛІТЕРАТУРА

1. Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник. «Вісник Харківськ. ун-ту», серія хімічна, вип. 2 (1971).
2. А. А. Олейник, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс. «Вестник Харьковск. ун-та», серія химическая, вып. 1, 77 (1970).
3. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. Изд-во иностр. л-ры. М., 1960, стр. 336.
4. Г. Шарло. Методы аналитической химии. «Химия», М., 1969, ч. 2, стр. 916.

5. И. И. Остромысленский. «Вег.», 44, 268 (1911).
6. A. Harvey, D. Manning. «I. Am. Chem. Soc.», 72, 4448 (1950).
7. H. Bent, C. French. «I. Am. Chem. Soc.», 63; 569. (1941).
8. Л. П. Адамович. «Ж. неорган. химии», 9, 437 (1964).
9. Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, А. А. Олейник, Н. Н. Шкабара. «Ж. аналитич. химии», 26, 549 (1971).
10. А. И. Бусев, Ж. И. Немцева, В. М. Иванов. «Ж. аналит. химии.» 24, 1376 (1969).
11. С. И. Гусов, Г. А. Курепа, Л. В. Поплевина, Г. Г. Шаламова, Л. П. Шурова, А. С. Песис. «Ж. аналит. химии», 24, 1319 (1969).

СИНТЕЗ ЕПОКСИХАЛКОНІВ АРОМАТИЧНОГО ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНОГО РЯДУ

С. О. Коротков, В. Д. Орлов, В. Ф. Лаврушин

Продовжуючи дослідження похідних α , β -ненасичених кетонів, ми синтезували ряд 4- та 4'-епоксихалконів, їх фуранових, тіофенових та інших гетероциклічних аналогів, про які у літературі є лише обмежені відомості [1—5].

Відомі два найбільш важливих методи одержання цих сполук— безпосереднє окислення ненасичених кетонів перекисними сполуками та реакція Дарзана (взаємодія галогенацильних сполук з альдегідами). Оскільки другий метод пов'язаний з утворенням у ряді випадків суміші продуктів, то синтези ми проводили переважно першим методом, частково окисленням з допомогою перекису водню у луговому спирто-водному середовищі. Синтезовані сполуки наведено у таблиці.

Для кетонів ароматичного ряду спостерігаються помітні зміни швидкості реакції залежно від електронного характеру введеного замісника. Якісне обстеження показало, що в ряду Cl, Br, NO₂, H, CH₃, C₆H₅, OCH₃, N(CH₃)₂-похідних халкону швидкість реакції знижується. Звідси випливає, що зменшення електроноакцепторних властивостей замісника утруднює реакцію окислення. Дещо аномальна поведінка нітро-халконів, мабуть, обумовлена їх недостатньою розчинністю.

Було встановлено також, що електронодонорні замісники, які утруднюють реакцію, мають найбільший ефект, коли вони знаходяться в 4-положенні молекули халкону. В ряді випадків це робило неможливою реакцію окислення, наприклад, синтезувати 4-диметиламіно-епоксихалкон окисленням не вдалось: багаторазове здійснення реакції в різних умовах викликало розклад вихідних речовин або їх виділення. Разом з тим одержати цю сполуку за реакцією Дарзана також не змогли; при цьому завжди виділяється речовина з т. пл. 160°, яка дає позитивну реакцію на епоксигрупу. За даними елементарного аналізу, вона являє собою епоксид XVII, ідентичний речовині, одержаній раніше [6] за інших умов. Ці спостереження відповідають

Епоксикетони загальної формули $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$

№	R, R'	Вихід, %	Т. пл. (експ.)	Т. пл. (літер.)	Посилан- ня	Дані елементарного аналізу				$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ см ⁻¹	
						% розраховано		знайдено		сим.	асим.
I	H, H	89	89°	89°	1	—	—	—	—	1243	898
II	CH ₃ , H	88	78	78	4	—	—	—	—	1242	892
III	H, CH ₃	95	85	85	3	—	—	—	—	1244	895
IV	OCH ₃ , H	68	86	86	4	—	—	—	—	1269	935
V	H, OCH ₃	75	81	82	1	—	—	—	—	1268	890
VI	Cl, H	92	80	80	2	—	—	—	—	1234	895
VII	H, Cl	96	122	123	3	—	—	—	—	1237	890
VIII	Br, H	90	78	—	—	C	59,01	59,15	59,30	1244	895
						H	3,61	3,60	3,58		
IX	H, Br	93	124	—	—	C	59,01	59,22	59,30	1237	889
						H	3,61	3,70	3,72		
X	NO ₂ , H	82	150	148	2	—	—	—	—	1238	889
XI	H, NO ₂	76	123	126	4	—	—	—	—	1232	895
XII	C ₆ H ₅ , H	80	132	—	—	C	80,00	80,12	80,14	1247	896
						H	5,33	5,28	5,20		

№	R, R'	Вихід, %	Т. пл. (експ.)	Т. пл. (літер.)	Посилан- ня	Дані елементарного аналізу				$\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C}^{\text{см}^{-1}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	
						% розраховано	знайдено		сим.	асим.	
XIII	H, C ₆ H ₅	82	136	—	—	C	80,00	80,22	80,24	1244	895
XIV	H, N(CH ₃) ₂	74	127	—	—	H	5,33	5,40	5,51		
XV	NO ₂ , OCH ₃	85	204	—	—	N	5,24	5,41	5,38	1268	894
XVI	OCH ₃ , NO ₂	71	142	—	—	N	4,91	4,81	4,87	1245	868
XVII	H, H, β-CH ₂ Br	92	160	163	7	N	4,91	5,22	5,18	1232	863
						—	—	—	—	1232	926
та $\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$											
XVIII	C ₄ H ₃ O, C ₆ H ₅	62	56	59	5	—	—	—	—	1242	882
XIX	C ₆ H ₅ , C ₄ H ₃ O	88	47	—	—	C	72,89	72,96	72,88	1265	897
						H	5,14	5,18	5,20		
XX	C ₄ H ₃ S, C ₆ H ₅	76	88	—	—	C	67,82	67,84	67,92	1243	883
						H	4,78	4,90	4,85		
XXI	C ₆ H ₅ , C ₄ H ₃ S	82	53	—	—	C	67,82	67,80	67,72	1251	892
						H	4,78	4,80	4,84		
XXII	C ₄ H ₃ Se, C ₆ H ₅	73	145	—	—	C	56,31	56,52	56,50	1230	925
						H	3,93	4,02	4,08		
XXIII	C ₆ H ₅ , C ₄ H ₃ Se	81	69	—	—	C	56,31	56,40	56,38	1298	890
						H	3,93	4,00	4,00		
XXIV	C ₆ H ₅ , C ₅ H ₄ N	90	83	—	—	N	5,95	6,00	6,12	1232	892
XXV	C ₉ H ₆ N, C ₆ H ₅	80	98	—	—	N	5,08	5,10	5,16	1237	878

даним Ротта та Шварца [5], які встановили, що при реакції заміщених альдегідів, які містять сильні електронодонорні групи (ОН, NH₂, N(CH₃)₂), з галогенацилами утворюються не відповідні епоксикетони, а відбувається власна конденсація останніх з виділенням епоксигалоїддипнонів.

У літературі повідомлялось [7] про синтез 4-етокси-4'-нітро-епоксихалкона окисленням пергідролем відповідного кетона, але одержати його нижчий гомолог (4-ОСН₃, кетон XVI) в аналогічних умовах не вдалось. Цю сполуку діставали за методом Дарзана.

Як було встановлено [8], 2-фурил, 2-тієніл і 2-селенієніл в α , β -ненасичених кетонах виявляють електронодонорні властивості. Це підтвердилось і при дослідженні умов синтезу відповідних епоксидів, зокрема виявилось неможливим одержати епоксикетони XVIII, XX та XXII при безпосередньому окисленні 1-(фурил-2)-3-фенілпропена-3 та його тіофенового і селенофенового аналогів. В той же час ізомерні їм сполуки XIX, XXI та XXIII, в яких гетероциклічний радикал знаходиться поряд з карбонільною групою, вдалось окислити. Очевидно, це пояснюється тим, що карбонільна група, яка є лише частковим провідником спряження, послаблює взаємодію гетероциклу з стирильною частиною молекул. Ненасичені кетони, котрі містять 2-піридил або 2-хіноліл, епоксидуються порівняно легко, що відповідає електроноакцепторному характерові цих радикалів.

Усі одержані нами епоксихалкони дають якісну реакцію на епоксигрупу (буре забарвлення з КJ у крижаній оцтовій кислоті). Наявність епоксигрупи також підтверджується ІЧ спектрами цих сполук, в яких завжди чітко виражені смуги симетричних та асиметричних валентних коливань тричленного циклу в області 1300—1230 cm^{-1} та 935—860 cm^{-1} ; відповідно (див. табл.). Ці сполуки — тверді, безбарвні (за винятком XII, який забарвлений в жовтий колір) речовини, які добре кристалізуються, розчиняються у спирті, бензолі, діоксані та інших органічних розчинниках. Більшість сполук достатньо стабільні, винятком є епоксиди XVIII, XX, XXII та XXIV; відповідні їм ненасичені кетони також недостатньо стійкі.

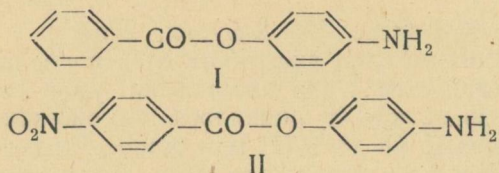
ЛІТЕРАТУРА

1. O. Widman. «Ann.», 400, 86 (1913).
2. S. Bodforss. «Ber.», 49, 2795 (1916).
3. H. Jorlander. «Ber.», 50, 406 (1917).
4. H. O. House, G. D. Pyerson. «J. Am. Chem. Soc.», 83, 979 (1960).
5. H. I. Roth, M. Schwarz. «Arch. Pharm.», 234, 478 (1961).
6. H. Wasserman, N. Aubrey. «J. Am. Chem. Soc.», 77, 590 (1955).
7. В. Ф. Беляев, Н. М. Яцевич. ХГС, 584 (1968).
8. С. В. Цукерман, В. Д. Орлов, В. Ф. Лаврушин, В. М. Никитченко, Ю. С. Розум, Ю. К. Юрьев. «Теор. и эксп. химия». 2, 399 (1966).

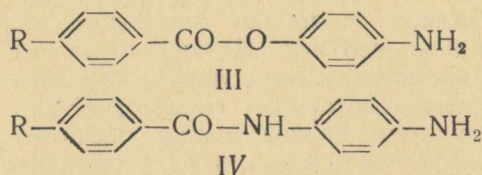
ПРО РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ АРОМАТИЧНИХ АМІНІВ, ПОХІДНИХ ФЕНІЛБЕНЗОАТУ

Н. І. Титаренко, Л. С. Федорова

У попередньому повідомленні [1] висвітлювався вплив нітро-групи на аміногрупу в молекулі п-амінофенілбензоату за результатами дослідження кінетики реакції амінів I і II з пікрил-хлоридом в нітробензолі при 25°:



Метою даної роботи є порівняння електронної провідності молекулярної системи фенілбензоату III та бензаніліду IV за допомогою рівняння Гаммета [2].



Експериментальна частина. Приготування та очистка речовин. Пікрилхлорид та нітробензол були приготовлені як і в [1], а п-амінофеніл-п-диметиламінобензоат одержали відновленням відповідного нітропродукту за методикою [3]. Після трикратної перекристалізації білого кольору амін має т. пл. 199—202°.

Знайдено %: NH₂ 6,24. C₁₄H₁₁NO₂NH₂. Вираховано %: NH₂ 6,25.

Методика фізико-хімічних вимірювань. Методика проведення кінетичних вимірювань та обчислення констант швидкості реакції ацилювання амінів описана в [1]. Одержані дані відбиті в табл. 1, 2, 3, де прийнято такі позначення: t_i — відрізки часу вимірювання; k_i — середні значення констант швидкостей для даного t_i при числі вимірювань n_i і k — середні значення їх для всіх Σn_i вимірювань. В таблицях наведено середні виходи реакції для вимірювань n_i .

Табл. 1, 2, 3, показують, що константа швидкості з розведенням практично не змінюється. Вони оброблені за рівнянням Гаммета з використанням констант σ° [1,2,4]. Електронна провідність місткового ланцюга —COO— оцінювалась, як і в [1], коефіцієнтом $\rho_m^0, \rho_{\text{ст.}}^0, \rho_{\text{відн.}}^0$, де $\rho_m^0, \rho_{\text{ст.}}^0, \rho_{\text{відн.}}^0$ — постійні реакції

Таблиця 1

Кінетика реакції ацилювання 4-амінофенілбензоату пікрілхлоридом в нітробензолі при 25°

$a = 0,00125, b = 0,0025$ моль/л				$a = 0,0025, b = 0,005$ моль/л			
$t_i, \text{хв}$	Вихід, %	$k_i,$ л/моль·сек	n_i	$t_i, \text{хв}$	Вихід, %	$k_i,$ л/моль·сек	n_i
13	26,4	0,184	2	5	21,5	0,183	3
26	41,1	0,179	2	10	35,8	0,186	3
49	56,1	0,174	2	14	42,2	0,182	2
				20	51,8	0,177	3
$k = 0,179 \pm 0,006$				$k = 0,182 \pm 0,003$			
$k_{\text{середн.}} = 0,181 \pm 0,002$							

Таблиця 2

Кінетика реакції ацилювання 4-амінофеніл-4'-нітробензоату пікрілхлоридом в нітробензолі при 25°

$a = 0,005, b = 0,01$ моль/л				$a = 0,00125, b = 0,005$ моль/л			
$t_i, \text{хв}$	Вихід, %	$k_i,$ л/моль·сек	n_i	$t_i, \text{хв}$	Вихід, %	$k_i,$ л/моль·сек	n_i
7	32,8	0,116	2	5	17,8	0,144	2
11	44,5	0,121	2	11	31,6	0,140	2
16	54,7	0,125	2	17	41,9	0,141	2
25	66,4	0,131	2	26	49,2	0,124	2
				40	57,5	0,113	2
$k = 0,124 \pm 0,005$				$k = 0,132 \pm 0,009$			
$k_{\text{середн.}} = 0,129 \pm 0,005$							

Таблиця 3

Кінетика реакції ацилювання 4-амінофеніл-4'-диметиламінобензоату пікрілхлоридом в нітробензолі при 25°

$a = 0,0025, b = 0,005$ моль/л				$a = 0,00125, b = 0,0025$ моль/л			
$t_i, \text{хв}$	Вихід, %	$k_i,$ л/моль·сек	n_i	$t_i, \text{хв}$	Вихід, %	$k_i,$ л/моль·сек	n_i
2	14,8	0,291	2	4	15,4	0,305	2
5	30,0	0,287	2	10	29,8	0,284	2
8	40,4	0,283	2	16	39,8	0,277	2
10	44,8	0,270	2	36	58,2	0,258	2
18	58,4	0,261	2				
$k = 0,278 \pm 0,008$				$k = 0,28 \pm 0,01$			
$k_{\text{середн.}} = 0,279 \pm 0,007$							

місткової та стандартної серій відповідно. В ролі останньої була використана реакційна серія 4' — замічених 4 — амінодіфенілу. Значення $\rho_{\text{м}}^0, \rho_{\text{ст}}^0, \rho_{\text{відн}}^0$ наведено в табл. 4.

Значення ρ°_M , $\rho^{\circ}_{ст}$, $\rho^{\circ}_{відн}$, обчислені для III та IV

Молекулярна система	Значення ρ°_M	Значення $\rho^{\circ}_{ст}$	$\rho^{\circ}_{відн}$
$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	-0,26	-1,5	0,17
$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	-0,37	—	0,24

Аналіз результатів. З таблиць 1, 2, 3 виходить, що реакційна здатність досліджуваних амінів визначається природою введеного замісника.

Раніше ми показали, що ланки COO та CONH в молекулах амінопохідних фенілбензоату та бензаніліду дуже слабо проводять електронні впливи замісників в одному ароматичному кільці на аміногрупу, зв'язану з другим ароматичним кільцем [1, 4]. Це відбилось на величині $\rho^{\circ}_{відн}$, яка для молекулярних систем фенілбензоату та бензаніліду становить відповідно 0,17 та 0,24. Низька електронна провідність місткових груп COO та CONH пояснюється тим, що карбонільна група відтягує неподілену електронну пару місткової ланки і цим самим виключає ці електрони із спряження з ароматичним кільцем, зв'язаним з реакційним центром.

Низька електронна провідність досліджуваних молекулярних систем є, очевидно, наслідком передачі здебільшого індуктивних впливів. Але не можна заперечувати впливу спряження в цих системах. Електронна провідність названих молекулярних систем узгоджується з особливостями будови валентної оболонки гетероатомів, що забезпечує різний ступінь спряження неподілених p -електронів гетероатому з π -електронною системою бензольних ядер. Так, з двох сусідів по періоду в системі Менделєєва (N та O) азот здатен краще вступати в спряження з ароматичною системою, ніж кисень [5], про що свідчать значення $\rho^{\circ}_{відн}$ для досліджуваних молекулярних систем.

ЛІТЕРАТУРА

1. Л. С. Федорова, Май тхи Тхао, Н. И. Титаренко. «Вестник Харьковск. ун-та», серия химическая, вып. 2 (1971).
2. Л. М. Литвиненко. «Изв. АН СССР», ОХН, 1737 (1962).
3. F. Forster, Soc., 91, 866.
4. Н. И. Титаренко, Л. С. Федорова. «Вестник Харьковск. ун-та», серия химическая, вып. 1, 102 (1970).
5. К. К. Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений. Изд-во иностр. л-ры, М., 1959, стр. 607.

ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ГІДРАЗИДУ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ З СОЛЯМИ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ

Л. А. Ломако, І. К. Іщенко, В. М. Толмачов

Гідрази́ди поліметакрилової кислоти лінійної та сітчастої будови мають групу — CONHNH_2 , здатну утворювати комплекси з металами.

Раніш нами була досліджена взаємодія розчинного у воді гідразиду поліметакрилової кислоти з двовалентними іонами

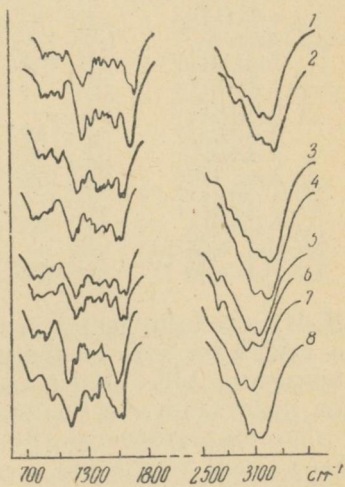
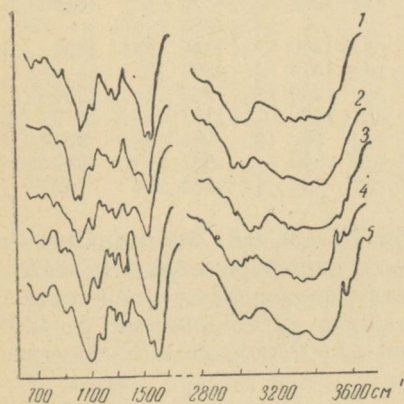


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання продуктів взаємодії лінійного гідразиду поліметакрилової кислоти:

- 1) ПГ-I;
- 2) ПГ-I · Zn^{2+} ;
- 3) ПГ-I · Cd^{2+} ;
- 4) ПГ-I · Co^{2+} ;
- 5) ПГ-I · Ni^{2+} .

Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання продуктів взаємодії зшитого гідразиду поліметакрилової кислоти:

- 1) ПГ-II;
- 2) ПГ-II · Cd^{2+} ;
- 3) ПГ-II · Mn^{2+} ;
- 4) ПГ-II · Ni^{2+} ;
- 5) ПГ-II · Co^{2+} ;
- 6) ПГ-II · Cd^{2+} ;
- 7) ПГ-II · Cu^{2+} ;
- 8) ПГ-II · Zn^{2+} .

Ca , Sr , Ba , Zn , Cd , Co , Ni , Mn [1, 2], а також вивчено поглинання іонів Cu , Ni , Co , Zn , Cd гідразидом поліметакрилової кислоти, зшитими дивінілбензолом [3]. У даній роботі за допомогою ІЧ-спектроскопії зроблена спроба визначити характер координації іонів металів з гідразидними групами у фазі полімера.

В літературі є дані про інфрачервоні спектри поглинання гідразидів низькомолекулярних карбонових кислот [4, 5]. Однак немає даних про ІЧ спектри гідразидів полікислот.

У даній роботі наводяться результати вимірювань ІЧ-спектрів поглинання сполук, утворених гідразидом поліметакрилової кислоти, розчинним у воді (ПГ-I) і зшитим дивінілбензолом

Віднесення	Максимуми основних смуг				
	ПГ-I	ПГ-I·Co ²⁺	ПГ-I·Cd ²⁺	ПГ-I·Ni ²⁺	ПГ-I·Zn ²⁺
ν (ОН)	3509	3576	3517	3576	3480
ν (NH)	3338	3362	3335	3370	3312
ν (NH)	3224	3291	3259	3212	3180
γ (CH)	3087	2991	3066	3079	2982
ν (CH)	2983	2956	2940	2956	2942
ν (NH ₃ ⁺)	—	—	—	—	—
Амід I	1718	1720	1718	1723	1720
Амід II	1659	1649	—	1649	1660
δ (NH ₂)	—	—	1528	1570	1614
δ (CH ₂)	—	1472	—	1472	—
δ (CH ₂)	1436	1438	1440	1440	1431
δ (CH ₂)	1374	1380	1374	1377	—
Амід III	1236	1242	1242	1242	1238
δ (NH ₂)	1140	1149	1130	1151	1142
δ (CH ₂)	962	956	962	961	954
γ (CH ₂), δ (NH ₂)	—	843	840	827	832
γ (CH ₂), амід IV	740	748	738	754	742

(ПГ-II) з солями деяких металів: Cu, Ni, Co, Cd, Zn і Ca. Спектри одержані на двопроменевому спекрофотометрі ІЧС-14А з призмиами LiF і NaCl. Зразки для зйомки ІЧ-спектрів готували пресуванням з бромистим калієм у співвідношенні 1:100 за відомою методикою [6]. На рис. 1 і 2 показані ІЧ-спектри ПГ-I і ПГ-II відповідно.

Як видно з рисунків, у інфрачервоних спектрах вивчених сполук є смуги поглинання, характерні для групи низькомолекулярних гідразидів. Однак спектри полімерних об'єктів складніші; а характеристичні частоти зсунуті.

У таблиці вказано дані про основні смуги поглинання досліджуваних сполук. Числові значення максимумів цих смуг здебільшого відповідають літературним даним для низькомолекулярних сполук [4, 5].

Спектри сполук ПГ-I·Me і ПГ-II·Me лише незначною мірою відрізняються від спектра самого полігідразиду. Мабуть, основний ланцюг полімера залишається без змін і всі функціональні групи, характерні для полігідразиду, знаходяться і в його сполуках з солями металів.

На призми LiF в області 3330—3420 cm^{-1} можна виділити смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням NH-груп [7]. В інтервалі 2950—3000 cm^{-1} знаходяться смуги поглинання зв'язку C—H. Картина спектра в області призми LiF ускладнена в результаті накладання на характеристичні коли-

ПГ—I	ПГ—II·CO ²⁺	IIГ—II·Cd ²⁺	ПГ=II·Ni ²⁺	ПГ—II·Zn ²⁺	ПГ—II·Cd ²⁺	ПГ—II·Mn ²⁺	ПГ—II·Cu ²⁺
—	—	—	—	—	—	—	—
3205	3276	3289	3152	3205	3285	3205	3256
2906	2942	2962	2962	2926	2953	2926	2926
—	—	—	—	—	—	—	—
2624	2430	2599	2624	2590	2595	2590	2624
1700	1708	1716	1708	1717	1710	1708	1706
1657	1662	1667	1651	1665	1655	1667	—
1540	1545	1615	1534	1558	1547	1551	1556
1450	1476	1472	1462	1465	1477	1470	—
—	1443	1442	1440	1447	1443	1450	—
1387	1389	1388	1394	3282	1380	1342	—
1278	1289	1264	1246	1239	1277	1251	1250
1146	1176	1170	1158	1153	1175	1171	1167
963	963	964	959	950	951	964	887
824	839	844	839	824	837	844	839
767	762	747	762	748	757	762	768

вання коливань кристалізаційної і координаційної води, про наявність якої свідчать смуги поглинання в інтервалі 3600—3570 см^{-1} , не зникаючи навіть після ретельного сушіння досліджуваних речовин. Крім того, для зшитого ПГ були знайдені валентні коливання NH_3^+ -іона в області 2430—2634 см^{-1} .

В межах призми NaCl найбільш характерною є інтенсивна смуга поглинання з максимумом 1718—1723 см^{-1} для зразків ПГ-I в інтервалі 1700—1717 см^{-1} для зразків ПГ-II, що має відношення до валентних коливань карбонільної групи в амідах та гідроксидах. Слід також відзначити смугу поглинання деформаційних коливань гідрозинової групи поблизу 1660 см^{-1} у лінійного і зшитого полігідрозинів. В порівнянні із зшитим ПГ, смуги валентних коливань NH — і CO — груп лінійного ПГ знаходяться в області більш високих частот. Це пояснюється, мабуть, тим що у лінійного ПГ водневі зв'язки слабкіші, бо їх утворенню заважає можливість появи скрученої конформації макромолекул. В області валентних коливань CO для ПГ-I і ПГ-II при взаємодії з солями металів змін не помічено. Це може свідчити про те, що карбонільна група не бере участі в утворенні зв'язку з іонами металів. Через складність спектра цих зразків в межах валентних коливань — NH важливо встановити зміни. В області ж деформаційних коливань спостерігаються деякі зміни (див. таблицю). Так, для зразків зшитого ПГ виявлено збільшення частоти, а для лінійного ПГ смуга амід — II розщеп-

люється і з'являється додаткова смуга в області більш низьких частот. На нашу думку, це можна пояснити утворенням координаційного зв'язку Me—N, який виконується за рахунок групи —NH₂; NH— група, найімовірніше, участі в утворенні зв'язку не бере через її «бар'єрну роль» [8—10].

ЛІТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. А. Гурская. «Высокомолек. соед.», 5, 512, (1963).
2. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. В. Мирошник. «Высокомолек. соед.», Б 10, 12, (1965).
3. Н. Толмачев, Л. А. Ломако. «Укр. хим. ж.», 37, 11, 1141 (1971).
4. А. П. Греков. Органическая химия гидразина, «Техника», К., 1966.
5. Mashima Mitsuo. «Bull. Chem. Soc. Japan», 35, 332, 338, 423, 1182, 2020 (1962); 36, № 2, 210 (1963).
6. А. А. Болдин, Р. Ф. Васильев. «Заводская лаборатория», 7, 819, (1961).
7. С. И. Чекушин, Е. В. Титов. «Оптика и спектроскопия», 28, № 4, 817, (1970).
8. Е. В. Титов, Л. М. Капкан, В. И. Рыбаченко, И. Г. Корженевская. «Реакционная способность органических соединений», 5, вып. 3, 1968.
9. В. А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. «Химия», М., 1967.
10. В. И. Рыбаченко. Автореферат канд. дисс. Донецк, 1970.

ВПЛИВ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КАДМІЮ З РОЗЧИНІВ НІТРАТУ

*Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. П. Керн,
Л. Б. Юхимчук*

У повідомленні наведено результати вивчення впливу добавок аніонних ПАР — дибутилнафталінсульфонату натрію (змочувач НБ), натрієвої солі динафтилметандисульфокислоти (лейканоль), суміші нафтових сульфокислот (контакт Петрова), а також для порівняння неіогенної ПАР — поліоксietenіленового ефіру дитретинного бутілфенолу (змочувач ДБ) на електроосадження кадмію з розчинів Cd(NO₃)₂.

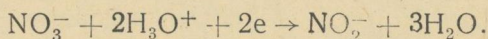
Електроосадження кадмію проводилось в однокамерному циліндричному електролізері, а також у двокамерній Н-подібній посудині з розділеними електродними просторами, з підкислених азотною кислотою 0,25 ÷ 0,5 н розчинів Cd(NO₃)₂ при 18—25° С. Об'єм розчину 100 мл. Катод — пластинки з міді, кадмію або платини. Анод — таких же розмірів пластинки з кадмію або платини. Кількість NO₂⁻ іона визначали спектрофотометрично на СФ-4А з реактивом Грісса¹.

¹ Г. Шарло. Методы аналитической химии. «Химия», М., 1969.

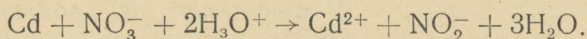
При електролізі розчинів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ спостерігалось різке збільшення величини рН. Залежно від умов електролізу (густина струму, об'єму розчину електроліту, величини поверхні електродів, інтенсивності перемішування, тривалості електролізу та інше) рН розчину може змінюватись в процесі електроосадження кадмію на 4—6 одиниць.

У двокамерній посудині також спостерігалось збільшення рН як католіту, так і аноліту. Проте швидке зростання рН було у катодному просторі. Після годинного електролізу швидкості зростання рН вирівнюються, а при тривалішому електролізі рН аноліту стає вищим, ніж рН католіту.

Пояснюється це, очевидно, тим, що на початку електролізу, коли склад аноліту і католіту однаковий ($0,5 \text{ н } \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 0,05 \text{ н } \text{HNO}_3$), H_3O^+ -іони витрачаються у катодному просторі більше, ніж в анодному завдяки інтенсивному проходженню реакції (1):



Далі в міру зростання рН католіту швидкість реакції (1) сповільнюється, знижується також і швидкість реакції (2):

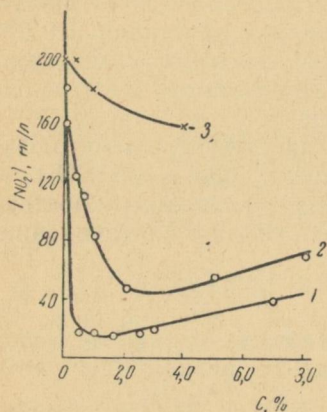


Це пояснюється зростанням рН, а також захисною дією катодної поляризації. В той же час на аноді реакція саморозчинення (2) відбувається ще з помітною швидкістю. Сказане підтверджується результатами вимірювання виходів за струмом кадмію: $\text{VC}_{k,\text{cd}}$ практично досягає 100%, $\text{VC}_{a,\text{cd}} > 100\%$. Підтвердженням такого припущення може бути і те, що в дослідах з платиновим анодом в аноліті не вдається виявити присутності NO_2^- -іона, в той час, коли при використанні кадмієвого анода значна кількість іонів NO_2^- утворюється внаслідок корозії кадмію.

Як і в однокамерній ячeyці, при електроосадженні кадмію з розчинів, котрі містять ПАР НБ, не спостерігається таке швидке зростання рН ні в катодному, ні в анодному відділеннях, як у випадку електролізу розчинів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ без добавок. Припущення про інгібіруючу дію змочувача НБ щодо процесу (2), а також реакції (1) підтверджується зниженням приросту концентрації кадмію у аноліті в процесі електролізу і величинами VC кадмію.

Через це несподіваним здається деяке зниження $\text{VC}_{k,\text{cd}}$ у присутності ПАР НБ. Його можна пояснити, мабуть, не зменшенням справжнього катодного виходу за струмом кадмію в присутності добавки, а дещо завищеними результатами визначення $\text{VC}_{k,\text{cd}}$ у розчинах, які не містять НБ. Труднощі точних вимірів $\text{VC}_{k,\text{cd}}$ обумовлені включенням у пухкий катодний осад кадмію труднорозчинних гідроксосполук, утворених внаслідок гідролізу Cd^{2+} .

іонів, бо $BC_{k,Cd} > 100\%$. Наявність у розчині ПАР НБ перешкоджає швидкому зростанню рН і утворенню гідроокису. Крім того, здатність адсорбувати і захоплювати сторонні домішки істотно знижується тому, що за цих умов кадмій виділяється у вигляді щільного шару. Щільні дрібнокристалічні осад кадмію можна виділити також при використанні добавки контакту Петрова.



Залежність кількості NO_2 -іонів, які утворюються при електролізі, від концентрації ПАР: 1 — змочувач НБ; 2 — контакт Петрова, 3 — лейканоль.

неоднорідне, плямисте, на окремих ділянках кадмій виділяється у вигляді темного порошку. В таблиці наведено результати, які характеризують вплив природи добавки і її концентрації на зовнішній вигляд осаду і зміну рН у процесі електролізу. З наведених даних видно, що досліджені сульфонати неоднаково впливають на якість осадів і деякі показники електролізу. Особливо сильно вони відрізняються своєю здатністю гальмувати електровідновлення NO_3^- -іона і стабілізувати рН у процесі електролізу (див. рис., таблицю).

За ступенем поліпшувального впливу на електролітичні осад кадмію їх можна розташувати в ряд: НБ > контакт Петрова > лейканоль. З усіх досліджених добавок змочувач НБ найбільше гальмує реакцію відновлення NO_3^- -іона. Мабуть, з цим пов'язаний і ефективніший вплив його на електрокристалізацію кадмію в розчинах азотнокислої солі. Модифікуюча дія ПАР НБ, як і кількість NO_2^- -іона, який утворюється, залежать від концентрації цієї добавки в розчині.

¹ При введенні контакту Петрова в розчин $Cd(NO_3)_2$ випадає осад, кількість якого зменшується із збільшенням концентрації контакту Петрова.

² У таблиці ці досліді позначені індексом Φ .

Вплив добавок ПАР на характер осаду кадмію, ВС і зміни рН при електролізі $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0,25н) + HNO_3 (0,05н)

Добавка, %	Густина струму a/dm^2	рН		ВС, %		Характер осаду
		до елек- тролізу	після	ка- тод- ний	анод- ний	
Контакт Петрова						
0,2	0,8	1,0	—	—	—	Нерівномірний, тонкий, щільний, сірий
0,5	0,8	1,0	—	—	—	Тонкий, сірий, рівномірний
2,0	0,8	1,0	—	—	—	Світло-сірий, дуже тонкий
5,0	1,5	1,0	—	—	—	Теж саме
0,4 ф	1,8	1,21	4,0	71,0	112,5	Темно-сірий, тонкий
0,8 ф	1,8	1,20	3,34	50,6	107,2	Світло-сірий, рівномірний, дрібнокристалічний
2,0 ф	1,8	1,11	1,60	27,3	115,8	Теж саме
8,0 ф	1,8	0,80	1,0	11,28	124,8	Темно-сірий наліт порошку, дендрити
ДБ 0,2—1,3	0,8	1,35	7,02	82,1	173,2	Чорний, пухкий, порошокоподібний
Лейканоль 0,25	0,8	—	—	—	—	Майже вся поверхня покрита порошком, в центрі світлий осад
0,45	0,8	1,31	7,52	71,9	155,1	Світло-сірий, однорідний з плямою темного порошку
1,0	0,8	1,31	7,59	76,0	178,5	Те саме, розмір плями збільшується
НБ 0,30	0,8	1,24	1,50	77,1	117,2	Щільний, сірий, нерівномірний
1,70	0,8	1,31	1,72	71,2	123,2	Щільний, світло-сірий, однорідний, дрібнокристалічний
2,6	0,8	1,32	1,62	67,3	112,5	Теж саме
2,6	0,8	1,30	1,87	70,6	106,9	Теж саме

Криві, наведені на рисунку, показують, що найбільш уповільнюється швидкість процесу відновлення NO_3^- -іона при електроосадженні кадмію з розчинів нітрату в присутності НБ. У цьому випадку бувають також найкращі осади.

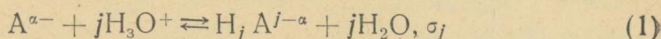
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОНІЗАЦІЇ СУБЕРИНАТ-ІОНА

В. В. Мельник, М. П. Комар, Л. Л. Лукацька

У науковій літературі відсутні дані, які характеризують рівноваги у водно-сольових розчинах суберинової кислоти. Роз-

роблений раніше метод [1] дозволяє вивчити процеси протонізації суберинат-іона і одержати необхідні параметри для наукових розрахунків.

Застосовуючи до рівноваг



закони діючих мас і матеріального балансу, одержимо систему лінійних рівнянь

$$\sum_{j=0}^{\alpha} (\alpha - j - \bar{n}_i) (\varphi_{H_j A} f_A \sigma_j) h_i^j = 0, \quad (2)$$

в яких невідомими постійними величинами при даній іонній силі є добутки

$$\sigma_1^* = (\sigma_1 \varphi_{HA} f_A)_i, \quad (3)$$

$$\sigma_2^* = (\sigma_2 \varphi_{H_2A} f_A)_i.$$

Розв'язуючи систему (2) за СНК, знаходимо $\lg \sigma_j^*$. Термодинамічні значення $\lg \sigma_j$ були одержані як $\lim_{i \rightarrow 0} \lg \sigma_j^*$. Вони відповідають даним, вказаним у [2,3].

Величини, обернені коефіцієнтам активності молекул φ_{H_2A} , визначалися методом розчинності. Підставляючи σ_j і φ_{H_2A} в (3), одержуємо величини φ_{HA} і $f_A = \varphi_A^{-1}$.

Апаратура та реагенти. Методи вимірювання детально описані в [1, 4, 5]. Суберинову кислоту очищали за допомогою екстракції з діетилового ефіру та багаторазової перекристалізації з води, поки розчинність не залишалася постійною.

Розрахунки велись як в [1] на ЕЦВМ М-20. Результати вимірювання $\lg \sigma_j^*$, їх дисперсії S^2 , число вимірювань n , $\lg \varphi_{H_2A}$ та $\lg \varphi_{HA}$, $\lg \varphi_A^{2-}$ на фоні NaCl наведено в таблиці.

Знайдені величини добре описуються за допомогою рівнянь

$$\lg \sigma_1^* = (5,395 \pm 0,006) - \frac{1,152\sqrt{I}}{1 + 1,362\sqrt{I}} + 0,0069 I, \quad (4)$$

$$\lg \sigma_2^* = (9,923 \mp 0,004) - \frac{2,046\sqrt{I}}{1 + 1,978\sqrt{I}} - 0,0425 I, \quad (5)$$

$$\lg \varphi_{H_2A} = -0,2878 I + 0,0881 I^2 - 0,0183 I^3. \quad (6)$$

I	$lg\sigma_1^*$	$S^2 \cdot 10^6$	$lg\sigma_2^*$	$S^2 \cdot 10^6$	n	$-lg \varphi_{H_2A}$	$S^2 \cdot 10^6$	n	$lg \varphi_{HA}$	$lg \varphi_A$
0,00	5,395	9,33	9,923	3,50	38					
0,10	5,142	7,47	9,520	8,31	26	0,043	1,5	4	0,109	0,369
0,20	5,077	6,20	9,429	3,62	21	0,071	0,9	4	0,107	0,432
0,30	5,037	5,19	9,372	3,65	28	0,090	0,5	4	0,105	0,470
0,40	5,008	9,51	9,331	7,53	40	0,108	2,7	4	0,099	0,493
0,50	4,985	9,44	9,298	8,11	40	0,125	1,3	4	0,092	0,509
0,60	4,967	5,30	9,271	5,13	37	0,144	1,8	4	0,082	0,517
0,70	4,952	3,15	9,248	4,28	39	0,161	1,1	4	0,073	0,523
0,80	4,939	8,88	9,228	6,17	30	0,179	0,6	4	0,062	0,525
0,90	4,927	6,42	9,210	6,23	37	0,198	0,8	4	0,049	0,524
1,00	4,917	6,17	9,193	6,41	26	0,215	1,3	4	0,039	0,524
1,20	4,900	5,01	9,163	6,43	40	0,244	1,1	4	0,033	0,535
1,30	4,893	4,88	9,150	3,32	27	0,262	1,0	4	0,011	0,520
1,50	4,881	2,90	9,127	6,32	31	0,291	2,2	4	-0,007	0,514
1,80	4,866	4,18	9,095	5,88	33	0,340	1,0	4	-0,039	0,497
2,00	4,857	7,39	9,076	5,39	38	0,372	1,0	4	-0,061	0,484
2,10	4,854	8,18	9,067	6,22	24	0,389	1,0	4	-0,072	0,474
2,30	4,847	2,00	9,049	7,11	26	0,427	1,8	4	-0,089	0,464
2,50	4,841	2,00	9,033	3,35	26	0,466	2,1	4	-0,128	0,433
2,80	4,833	3,20	9,018	4,83	23	0,518	2,3	4	-0,156	0,413
3,00	4,829	1,70	8,994	6,18	40	0,555	1,7	4	-0,190	0,383

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Комарь, О. С. Мусаилов и Ты Вьет Шанг. Ж. аналит. химии», 22, 7 (1967).
2. R. Gane, C. K. Ingold. «J. Chem. Soc.», 2153, (1931).
3. B. Adell. «Z. Physik. Chem.», A185, 161 (1940).
4. Нгуен Тинь Зунг. Протонизация аммиака, пиридина и α -пиколина. Автореф канд. дисс., Харьков, (1965).
5. О. С. Мусаилов. Протонизация тригликолят, о-фталат- и бензоат-ионов в солевых растворах. Автореферат канд. дисс., Харьков, (1967).

З М І С Т

	Стор.
Т. А. Бережна, В. В. Александров. Дослідження електро- рушійних сил ланцюга $Pt(H_2) HCl AgCl, Ag$ в н-аміловому спирті в інтервалі 20—70°С	3
Н. Ф. Гриньова, В. В. Александров. Стандартні е. р. с. ланцюга $Pt(H_2) HCl AgCl, Ag$ і сольватація хлористого водню в су- мішах діоксану з водою	6
К. Ф. Іванова, В. М. Фесенко. Розчинність та енергія соль- ватації броміду калію в змішаних розчинниках вода — мурашина кислота при 25°С	10
В. В. Александров, Г. О. Ізмайлова. Температурна залежність термодинамічних властивостей йодистого натрію в сумішах диметилформаміду з водою	12
В. В. Александров, Г. О. Ізмайлова. Коефіцієнти актив- ності йодистого натрію в сумішах диметилформаміду з водою при 25°С	16
М. Т. Хименко. Концентраційна залежність рефракції та її складових частин для деяких солей у воді й метанолі	18
О. М. Шкодін, П. Я. Галушков, І. М. В'юнник. Темпе- ратурна залежність діелектричної проникності в аліфатичних спиртах	20
І. О. Сергеева, Н. О. Рой, О. М. Шкодін. Дослідження дисоціації розчинів перхлорату натрію в сумішах ацетону з діоксаном	22
І. О. Сергеева, Т. О. Ткаченко, О. М. Шкодін. Дослід- ження електропровідності розчинів йодистого натрію в сумішах мета- нолу і гептанолу	24
Н. Д. Волкова, О. М. Шкодін. Електропровідність літєвих солей органічних кислот в аліфатичних спиртах	27
О. М. Шкодін, Н. Д. Волкова. Аномальні властивості елект- ролітів в аліфатичних спиртах	30
Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодін. До- слідження електропровідності розчинів йодистого тетрабутиламонію в ізодіелектричних сумішах діоксану з полярним компонентом	31
М. С. Новаковський, М. Г. Мушкіна, О. А. Борищак. Визначення третьої константи іонізації 2,5-сульфосаліцилової кислоти при різних іонних силах	33
М. Д. Горбань, Г. М. Кальченко, В. П. Корнієнко, О. І. Лебедева. Дослідження електрохімічних властивостей порош- коподібних сплавів системи Fe—Ni	35
В. М. Колесников, В. В. Козинець, В. П. Корнієнко. Вплив низькотемпературного відпалу на електричний опір пресовок з порошоків міді	37
В. М. Колесников, В. П. Корнієнко. Структура та рекри- сталізація високодисперсної міді в пресовках	39
О. Т. Давидов, Л. І. Поніровська. Дослідження сорбції сульфокислот на катіонітах та аніонітах	42

О. Т. Давидов, Н. О. Нагорна. Вплив розчинника на силу основності аніонів	45
О. Т. Давидов, Ю. І. Ігнатів. Дослідження фізико-хімічних властивостей сополімеру стиролу з дивінілбензолом у неводних розчинниках	47
О. Т. Давидов, Ю. І. Ігнатів. Дослідження рівноваги обміну іонів (натрій—калій) у змішаних розчинниках	49
Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін, Е. М. Златопольська, В. В. Джелалі. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення IV	52
Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення V	55
Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, В. Д. Калугін, Л. Д. Грицан. Дослідження гальмуючої дії поверхнево-активної речовини НВ на катодне відновлення NO_3^- -іонів на кадмії	59
О. М. Антошина, П. Ц. Зільберман, Л. П. Адамович, М. С. Кравченко. Щодо нового реагенту на іон калію	63
Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник, Л. І. Дегтярьова. Спектрофотометричне визначення Ni^{2+} -іонів за допомогою 4-(5-сульфо-2-тіазолілазо)-2-нітрорезорцину	66
Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, О. О. Олійник. Щодо комплексів нікелю, паладію, цинку і кадмію в ряду похідних 4-(2-тіазолілазо)-резорцину. Повідомлення 2.	68
С. О. Коротков, В. Д. Орлов, В. Ф. Лаврушин. Синтез епоксихалконів ароматичного та гетероциклічного ряду	72
Н. І. Титаренко, Л. С. Федорова. Про реакційну здатність ароматичних амінів, похідних фенілбензоату	76
Л. А. Ломако, І. К. Іщенко, В. М. Толмачов. Інфрачервоні спектри продуктів взаємодії гідразиду поліметакрилової кислоти з солями деяких металів	79
Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. П. Керн, Л. Б. Юхимчук. Вплив аніонних поверхнево-активних речовин на електроосадження кадмію з розчинів нітрату	82
В. В. Мельник, М. П. Комар, Л. Л. Лукацька. Дослідження протонізації суберинат-іона	85

ИИВ-4

23 4-1

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

66 коп.