

УДК 544.65 : 544.4 : 661

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИОНИЗАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2000 Т.С.Лукашук, В.И.Ларин, О.М.Бакуменко

Исследована кинетика анодного окисления алюминия в водных растворах гидроксида натрия. Показано, что с повышением температуры резко возрастает скорость химического растворения, в результате чего анодная поляризация практически не влияет на скорость изучаемого процесса. Установлено, что увеличение концентрации NaOH, введение в раствор нитрат- и перхлорат-ионов ведет к интенсификации анодного окисления алюминия. Предложен механизм ионизации алюминия в водных растворах гидроксида натрия. Обнаружено, что в зависимости от условий (прежде всего – от концентрации гидроксида) лимитирующими могут быть разные стадии анодной реакции. Влияние диффузионных ограничений значительным образом сказывается для растворов с концентрацией $C_{\text{NaOH}} < 0.05$ моль/л. В более концентрированных растворах процесс описывается смешанной кинетикой.

Механизму растворения алюминия и его сплавов в щелочных растворах посвящено большое число работ, критический анализ которых дан в обзоре [1]. Кинетика и механизм ионизации обсуждались нами ранее [2]. С целью уточнения лимитирующей стадии ионизации алюминия, выяснения влияния отдельных факторов на кинетику изучаемого процесса были проведены дополнительные исследования поляризационных характеристик алюминия, локальных температурных эффектов на границе металл-раствор. В настоящей работе предпринята попытка обобщить полученные результаты с тем, чтобы наиболее полно представить механизм ионизации алюминия в водных растворах гидроксида натрия.

Измерение локальных температурных эффектов на границе металл-раствор производилось на усовершенствованной установке [3], позволяющей одновременно регистрировать температурные эффекты и вольтамперные характеристики изучаемых процессов в стационарном и динамическом режимах. В качестве температурных датчиков использовались керамические конденсаторы, включенные в схему преобразования выходных параметров в регистрируемый сигнал (преобразующий емкость в частоту) и дающий разность выходных параметров опорного и рабочего датчиков, соответствующую разности $\Delta T = \Delta T_M - \Delta T_p$, где ΔT_M и ΔT_p – изменение температур металла и раствора соответственно. Для поляризационных исследований использовался «игольчатый» электрод длиной 1 см, площадь поверхности которого составляла 0.48 см². Подготовка поверхности рабочих электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в растворе NaOH (5 моль/л), обработку в разбавленном растворе HNO₃ с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции. Методика остальных экспериментов подробно описана ранее [2, 4].

Во всех исследованных растворах NaOH с момента погружения предварительно подготовленного алюминиевого образца стационарный потенциал смещается в область отрицательных значений, что свидетельствует о разрушении присутствующей на поверхности естественной оксидной пленки.

На рис.1 (кривая 1') представлена зависимость скорости растворения алюминия (I) от концентрации NaOH. Как видно из представленных данных, в области концентраций 1.0–6.0 моль/л скорость растворения металла монотонно возрастает, в интервале (6.0–8.0) моль/л – остается практически постоянной, затем незначительно снижается.

На рис. 1 приведены также зависимости $T - C_{\text{NaOH}}$, из которых следует, что процесс растворения алюминия и его сплавов в отсутствие внешней поляризации сопровождается экзотермическим эффектом.

С ростом концентрации щелочи температурный градиент увеличивается, причем величина его для алюминия и сплавов (Д-16, В-95) различна. Температурные эффекты для сплавов (рис.1, кривые 2, 3) имеют более высокие значения по сравнению с чистым алюминием (рис.1, кривая 1), что связано не только с усилением действия микрогальванопар на поверхности сплавов в процессе растворения, но и с формированием оксидного слоя,

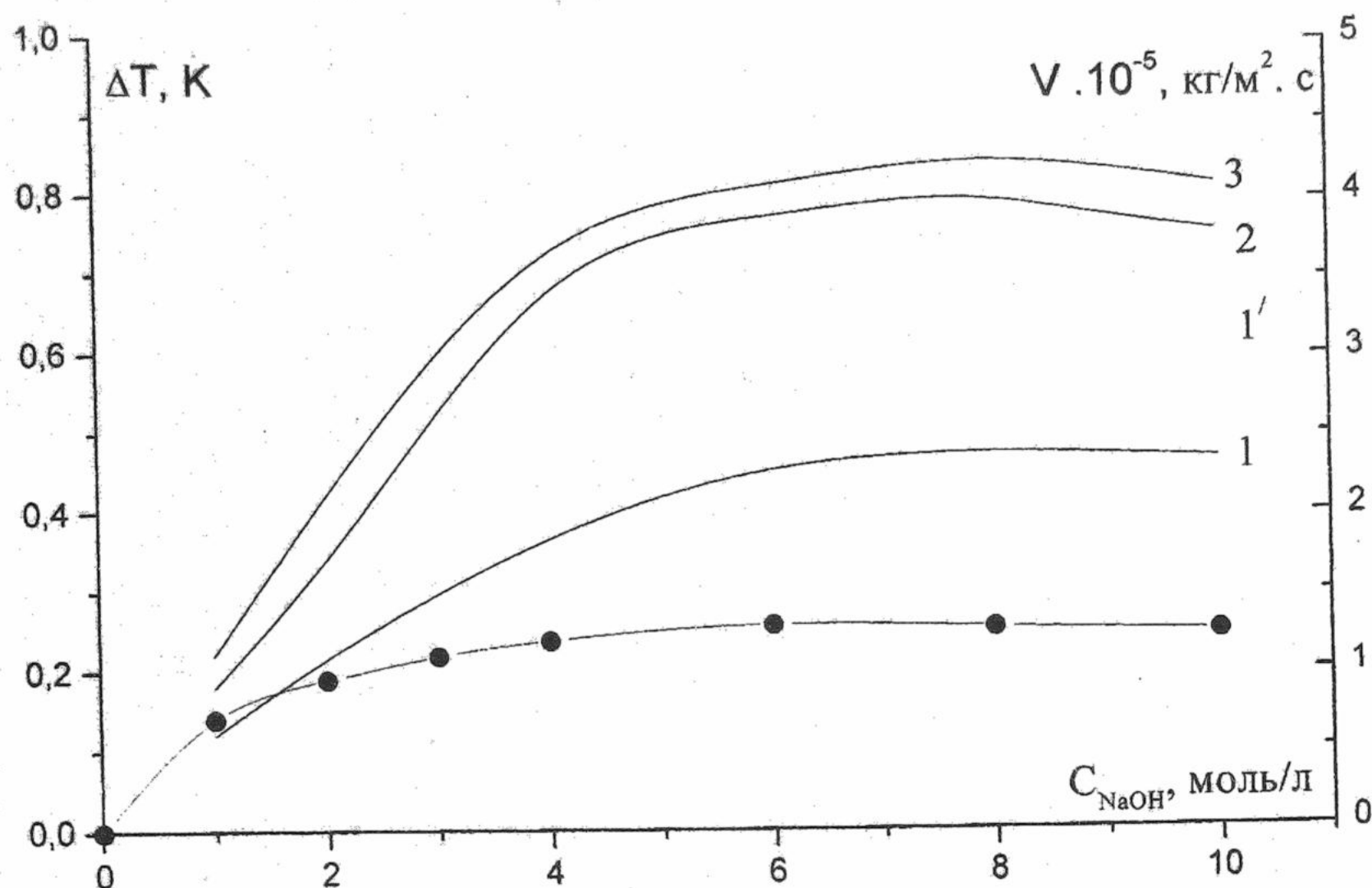


Рис.1. Зависимости $\Delta T - C_{\text{NaOH}}$ и $V - C_{\text{NaOH}}$ при растворении алюминия и его сплавов: 1, 1' – Al-00; 2 – В-95; 3 – Д-16, $T = \text{const} = 298 \text{ K}$.

обладающего большим омическим сопротивлением, в результате чего происходит диссипация энергии в виде тепла.

При возрастании температуры раствора гидроксида натрия от 303 К до 353 К температурный градиент, например, для сплава Д-16, возрастает примерно в 25 раз, что объясняется увеличением скорости растворения сплава.

Сравнивая зависимости $T - C_{\text{NaOH}}$ (рис.1, кривые 1-3) и $V - C_{\text{NaOH}}$ (рис.1, кривая 1') следует отметить, что характер их в общем аналогичен: также как и скорость растворения алюминия, температурный эффект на границе металл-раствор сначала резко возрастает, затем замедляется и в интервале $8.0 \text{ моль/л} > C_{\text{NaOH}} > 6.0 \text{ моль/л}$ остается практически постоянным, а при $C_{\text{NaOH}} > 8.0 \text{ моль/л}$ наблюдается уменьшение T . Такой ход кривых объясняется сложностью процесса, протекающего ступенчато в несколько стадий.

Проведены исследования по определению количества растворившегося алюминия при химическом и электрохимическом травлении. Установлено, что при температуре 293 К количество растворенного металла за счет электролиза при плотности тока 400 и 800 А/м² больше, чем при химическом растворении и совпадает с теоретически рассчитанными. При повышении температуры до 313 К (при тех же плотностях тока) доминирует химическое растворение алюминия и наложение анодной поляризации не ускоряет данный процесс. Однако увеличение плотности тока (до 1200 – 2000 А/м²) приводит к интенсификации процесса ионизации алюминия, причем убыль веса образца за счет электролиза совпадает с теоретически рассчитанной. С повышением температуры резко возрастает скорость химического растворения, в результате чего анодная поляризация даже при 3000 А/м² практически не влияет на скорость изучаемого процесса.

На рис.2 представлены кривые анодной поляризации алюминия в растворах гидроксида натрия различной концентрации в координатах $\lg j - \epsilon$. Как известно, в зависимости от природы лимитирующей стадии связь между скоростью процесса (j) и электродным потенциалом (ϵ) выражается одним из следующих уравнений [5]:

– для концентрационной поляризации

$$j = j_{np} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{zF}{RT}(\epsilon - \epsilon_0)\right)}{c}; \quad (1)$$

– для затруднений на стадии разряда

$$j = z \cdot F \cdot k_1 c \cdot \exp\left(-\frac{\alpha z F \epsilon}{RT}\right); \quad (2)$$

– для смешанной кинетики

$$j = z \cdot F \cdot k_1 \cdot c \cdot 1 - \frac{j}{j_{np}} \exp \frac{-\alpha z F \varepsilon}{RT} \quad (3)$$

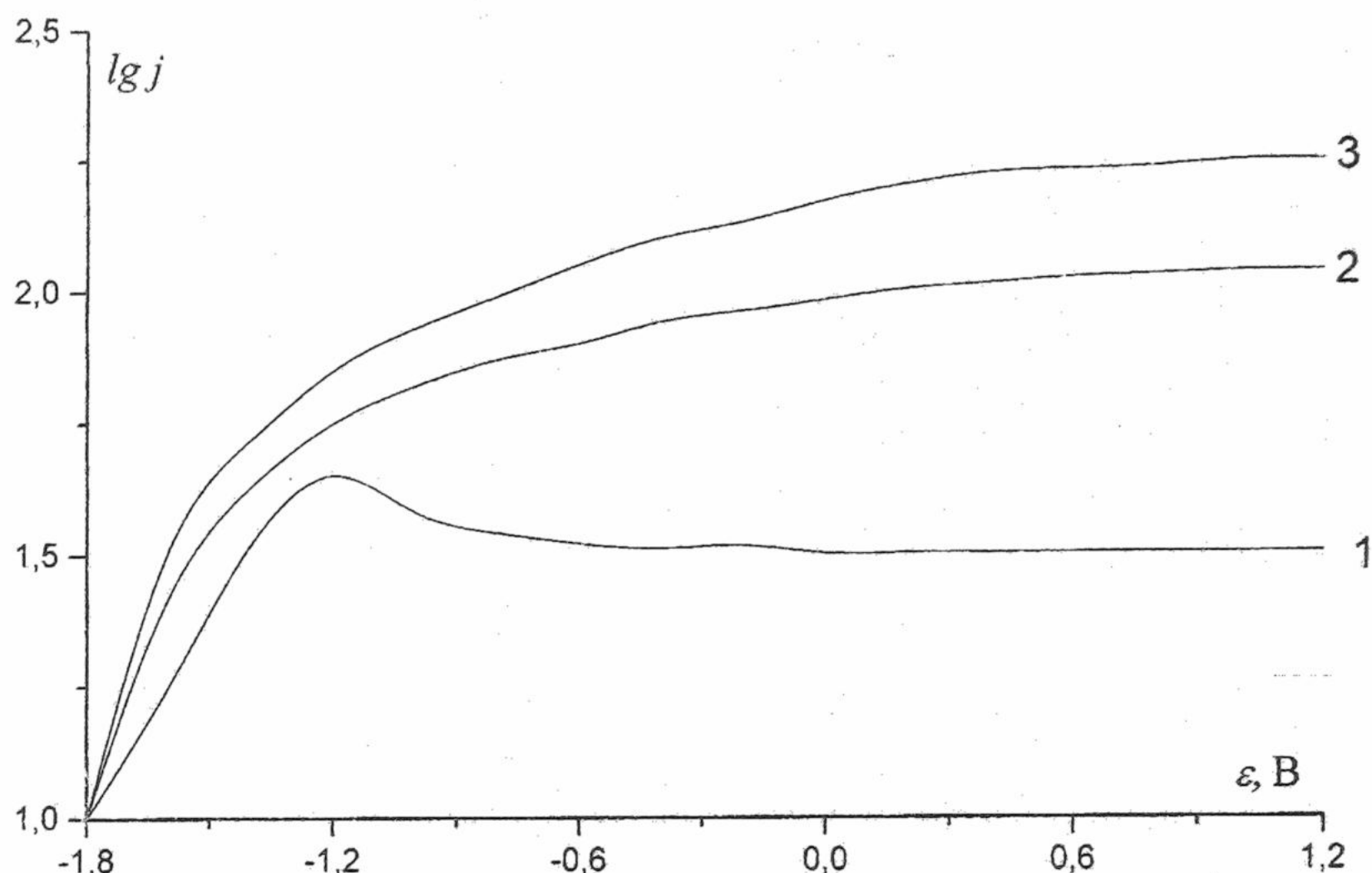


Рис. 2. Зависимость $\lg j - \varepsilon$ для Al в растворе гидроксида натрия различной концентрации (моль/л): 1 – 0.05; 2 – 3.0; 3 – 5.0. $T = 293 \text{ K}$; $V = 4 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$.

Криволинейный характер представленных зависимостей (рис. 2) позволяет сделать вывод, что в данном случае рассматриваемый процесс не может быть лимитирован чисто электрохимическим контролем. Обработка данных в координатах смешанной кинетики показала, что для растворов гидроксида натрия с концентрацией 3.0 и 5.0 моль/л поляризационные кривые в координатах $\varepsilon - \lg \frac{j \cdot j_{np}}{j_{np} - j}$ линейризуются и практически уклады-

ваются одна на другую. Следовательно, в концентрированных растворах щелочи процесс описывается смешанной кинетикой. Коэффициент переноса, определяемый из тангенса наклона прямой, составляет $\beta = 1.62$. Плотность тока обмена j_0 для реакции ионизации алюминия равна 9 А/м^2 . При условии, что $n = 3$, отношение кажущихся анодного и катодного коэффициентов переноса $\beta/\alpha > 1$. Все это позволяет высказать предположение о стадийном механизме процесса на алюминиевом электроде.

Поляризационная кривая для 0.05 М раствора NaOH в координатах смешанной кинетики не линейризуется. Таким образом, можно предположить, что при уменьшении концентрации NaOH имеет место смена лимитирующей стадии. Это предположение подтверждается данными по энергии активации процесса E_a . Расчет энергии активации производился на основании поляризационных кривых анодного процесса ионизации алюминия при различных температурах по формуле:

$$E_a = -2.303 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; $\text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямых в координатах, равный отношению $\Delta \lg j / \Delta(1/T)$.

Для 0.05 М NaOH вычисленные значения энергии активации процесса растворения алюминия составляют $E_a = 26 \text{ кДж/моль}$. Очевидно, что при низких концентрациях щелочи (менее 0.05 моль/л) процесс лимитируется, вероятнее всего, доставкой гидроксид-ионов в зону реакции. Для 5 М раствора NaOH при $\varepsilon = -0.5$; $+1.0$ и $+1.5 \text{ В}$ $E_a = 46, 37$ и 30 кДж/моль , соответственно. Согласно температурно-кинетическому методу величины энергии активации $[(50 - 80)] \text{ кДж/моль}$, уменьшающиеся с ростом электродной по-

ляризации, указывают на контроль по стадиям переноса или образования новой фазы. Полученные нами значения энергий активации ниже теоретических, что указывает на смешанный контроль в концентрированных растворах щелочи.

Анализ литературных источников и полученных нами результатов позволил прийти к выводу, что наиболее вероятным является следующий механизм анодной реакции при растворении Al в щелочных растворах:

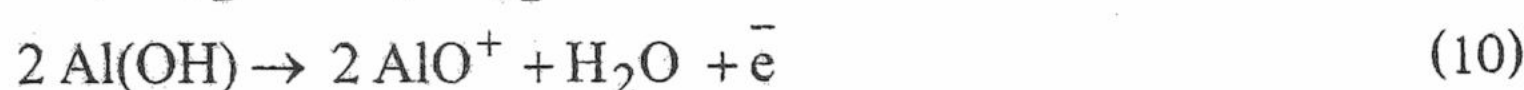
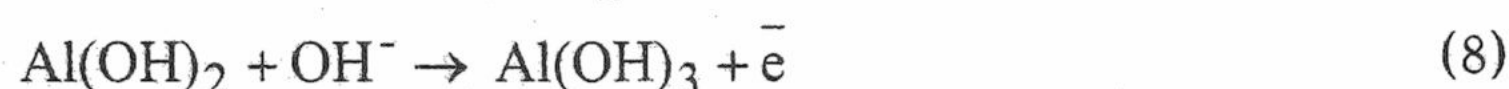
I. Диффузия OH^- к поверхности электрода.

II. Растворение естественной оксидной пленки:



III. Окисление алюминия.

Вероятность одновременного удаления 3-х электронов от атома алюминия мала (потенциалы ионизации алюминия (в эВ): 1-го электрона – 6; 2-го – 18.8; 3-го – 28.4 [6]), следовательно, стадия окисления состоит из нескольких последовательных реакций:



IV. Переход Al(III) в раствор можно представить в виде следующих параллельных реакций:



В зависимости от условий (прежде всего – концентрации гидроксида) лимитирующими могут быть разные стадии анодной реакции. Влияние диффузионных ограничений значительным образом сказывается для растворов с концентрацией $C_{\text{NaOH}} < 0.05$ моль/л. В более концентрированных растворах процесс описывается смешанной кинетикой.

Литература:

1. Ларин В.И., Бакуменко О.М. Укр. хим. журн. 1988. Т.64. №1-2. С.102-111.
2. Ларин В.И., Бакуменко О.М. Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. Т.5. №1. С.32-37.
3. А.С. №1348888 (СССР). Устройство для определения температурных эффектов на границе электрод-раствор. В.И.Ларин, С.В.Поливанцев, Д.Н.Грицан, Баранов С.Н., Чекалин Г.Н. Оpubл. в Б.И., 1987. №40.
4. Ларин В.И., Лукашук Т.С., Бакуменко О.М., Боярчук Т.П. Журн. прикл. химии. 1989. Т.62. №7. С.1649-1651.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
6. Байрачный Б.И., Андрущенко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов. К.-Х.: Изд-во при Харьк. ун-те, 1985. 144 с.

Поступила в редакцию 16 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. №477. Chemical Series. Issue 5(28). T.S.Lukaschuk, V.I.Larin, O.M.Bakumenko. Investigation of mechanism of aluminium ionization in water solutions of NaOH.

The kinetics of anodic oxidation of aluminium in aqueous solutions of sodium hydroxide have been investigated. The velocity of chemical dissolution has been shown to grow sharply with the temperature increase. As a result the influence of the anodic polarization on the velocity of the process is practically negligible. It has been established, that the increase in NaOH concentration as well as the introduction of the nitrate or perchlorate ions into solution leads to the intensification of aluminium anodic oxidation.

The mechanism of aluminium ionization in aqueous solutions of sodium hydroxide has been proposed. Depending on conditions, first of all the hydroxide concentration, various stages of anodic reaction can be limitative. The diffusion restrictions are significant mainly for the solutions with $C_{\text{NaOH}} < 0.05 \text{ mol/l}$. In more concentrated solutions the dissolving process is described by mixed kinetics.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.821.3

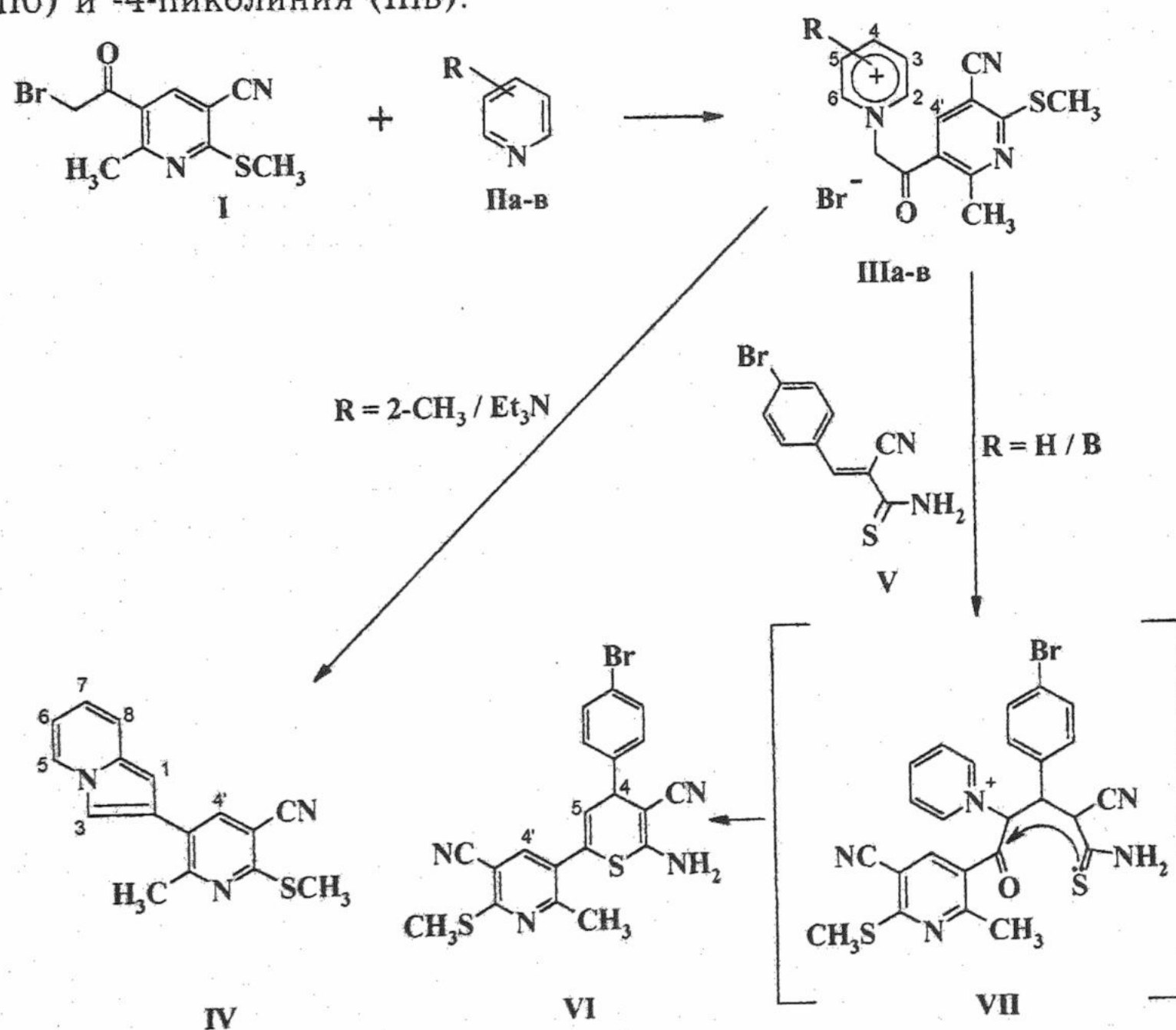
5-БРОМАЦЕТИЛ-6-МЕТИЛ-2-МЕТИЛТИО-3-ЦИАНОПИРИДИН
В СИНТЕЗЕ КВАТЕРНИЗИРОВАННЫХ АЗИНОВ, ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОЛИЗИНА
И ТИОПИРАНА

© 2000 Я.Ю. Якунин*, В.Д.Дяченко*

Взаимодействие 5-бромацетил-6-метил-2-метилтио-3-цианопиридина с пиридином и 2- и 4-пиколинами приводит к соответствующим кватернизированным азинам. Внутримолекулярной циклизацией полученной таким образом 2-пиколиниевой соли синтезирован 2-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)индолизин, а взаимодействием пиридиновой соли с 4-бромбензилиденцианотиоацетамидом - 2-амино-4-(4-бромфенил)-6-пиридин-5-ил-3-циано-4Н-тиопиран, ранее в реакциях такого типа не выделявшийся.

Из анализа литературы, посвященной общим вопросам генерирования, строения и физико-химическим свойствам илидов пиридиния [1] следует, что в реакциях кватернизации азинов галогенпроизводные замещенных пиридинтионов не использовались. Учитывая широкий спектр биологической активности производных пиридинхалькогенонов [2] и значительные препаративные возможности илидов пиридиния [3], в настоящей работе мы синтезировали новые пиридиновые соли, содержащие метилтиопиридинильный фрагмент, и изучили их синтетический потенциал.

Так, взаимодействием 5-бромацетил-6-метил-2-метилтио-3-цианопиридина (I) с пиридином и 2- и 4-пиколинами (IIa-в) в ацетоне при непродолжительном нагревании получены бромиды N-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)карбонилметилпиридиния (IIIa), -2-пиколиния (IIIб) и -4-пиколиния (IIIв).



II, III: а R = H, б R=2-CH₃, в R = 4-CH₃.
B = N-метилморфолин.

* Луганский государственный педагогический университет им. Тараса Шевченко, 91011, Луганск, Оборонная-2, E-mail: kgb@lgpi.lugansk.ua

При изучении реакционной способности полученных соединений найдено, что бромид IIIб под действием эквимолярного количества триэтиламина в метаноле по известному пути [4] легко циклизуется в 2-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)-индолизин (IV).

Реакцией соли IIIа с 4-бромбензилиденцианотиоацетамидом (V) в присутствии N-метилморфолина в этаноле получен 2-амино-4-(4-бромфенил)-6-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)-3-циано-4Н-тиопиран (VI). Вероятно, генерирующийся под действием основания илид пиридиния атакует электрофильный центр функционально замещенного олефина V с образованием аддукта Михаэля VII, который затем внутримолекулярно циклизуется в указанный тиопиран VI. Ранее описанные циклизации аддуктов такого типа протекали с участием аминогруппы, что приводило к образованию пиридинового цикла [5].

Характеристики соединений, а также данные ЯМР ^1H спектров, подтверждающие их строение, представлены в экспериментальной части.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H соединений IIIа-в, IV и VI регистрировали на приборе "Gemini-200" (199.975 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт - Me_4Si . Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ (Silufol UV-254, ацетон-гептан 3:5, проявитель - пары йода).

Бромид N-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)карбонилметилпиридиния (IIIа)

Раствор 6 г (2.1 ммоль) бромида I и 1.7 мл (2.1 ммоль) пиридина в 80 мл ацетона доводят до кипения. После остывания реакционной смеси отфильтровывают 6.5 г (85%) соединения IIIа с т. пл. 243-245°C. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.71 (3H, с, CH_3); 2.77 (3H, с, SCH_3); 6.52 (2H, с, CH_2); 8.29 (2H, т, 3-Н и 5-Н, J = 7.3); 8.76 (1H, т, 4-Н, J = 7.7); 8.92 (1H, с, 4'-Н); 9.12 (2H, д, 2-Н и 6-Н, J = 5.6).

Бромид N-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)карбонилметил-2-пиколиния (IIIб)

Раствор 5 г (1.8 ммоль) бромида I и 1.72 мл (1.8 ммоль) 2-пиколина IIб в 50 мл ацетона доводят до кипения, выдерживают при комнатной температуре 5 суток и отфильтровывают 5.6 г (84%) соединения IIIб с т. пл. 247-249°C. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.70 (3H, с, CH_3); 2.73 (6H, с, SCH_3 и 2- CH_3); 6.49 (2H, с, CH_2); 8.10 (1H, т, 5-Н, J = 6.8); 8.18 (1H, д, 3-Н, J = 8.1); 8.63 (1H, т, 4-Н, J = 7.7); 8.96 (1H, д, 6-Н, J = 6.2); 9.00 (1H, с, 4'-Н).

Бромид N-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)карбонилметил-4-пиколиния (IIIв)

Аналогично соли IIIб, используя 4-пиколин IIв, получают 5.4 г (81%) соединения IIIв с т.пл. 240-242°C. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.70 (3H, с, CH_3); 2.76 (3H, с, SCH_3); 2.78 (3H, с, 4- CH_3); 6.49 (2H, с, CH_2); 8.09 (2H, д, 3-Н и 5-Н, J = 6.6); 8.92 (1H, с, 4'-Н); 8.98 (2H, д, 2-Н и 6-Н, J = 10).

2-(6-Метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)индолизин (IV)

К раствору 1 г (0.26 ммоль) соли IIIб в 10 мл метанола при перемешивании добавляют 0.37 мл (0.26 ммоль) триэтиламина. Через 0.5 ч отфильтровывают 0.55 г (74%) соединения IV с т. пл. 138-140°C (из уксусной кислоты). ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.64 (3H, с, CH_3); 2.75 (3H, с, SCH_3); 6.52 (2H, м, 1-Н и 6-Н); 6.70 (1H, т, 7-Н, J = 8.7); 7.35 (1H, д, 8-Н, J = 9.1); 7.75 (1H, с, 3-Н); 8.04 (1H, с, 4'-Н); 8.17 (1H, д, 5-Н, J = 6.7).

2-Амино-4-(4-бромфенил)-6-(6-метил-2-метилтио-3-цианопиридин-5-ил)-3-циано-4Н-тиопиран (VI)

К смеси 1 г (0.27 ммоль) соли IIIа и 0.73 г (0.27 ммоль) олефина V в 30 мл этанола при перемешивании добавляют 0.31 мл (0.27 ммоль) N-метилморфолина. Через 4 ч отфильтровывают, промывают этанолом 0.86 г (69%) соединения VI с т. пл. 270-272°C (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.66 (3H, с, CH_3); 2.72 (3H, с, SCH_3); 4.71 (1H, д, 5-Н, J = 2.7); 5.20 (1H, д, 4-Н, J = 2.7); 7.01 (2H, уш. с, NH_2); 7.32 и 7.49 (по 2H, оба д, C_6H_4 , J = 8.3); 8.57 (1H, с, 4'-Н).

Литература

1. Литвинов В.П. Журн. орг. химии. 1993. Т.29. Вып.10. С.2070-2162.
2. Litvinov V.P., Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A., Shestopalov A.M., Senning A. Sulfur Reports. 1992. Vol.13. P.1-155.
3. Sliwa W. Химия гетероцикл. соед. 1994. № 2. С.147-172.

4. Общая органическая химия / Под ред. Д.Бартон и У.Д.Оллиса. Т.8. М.: Химия. 1985. С.83.

5. Шестопалов А.М., Литвинов В.П., Родиновская Л.А., Шаранин Ю.А. Изв. АН. Сер. хим. 1991. № 1. С.146-155.

Поступила в редакцию 6 июня 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). Ya.Yu.Yakunin, V.D.Dyachenko. 5-Bromoacetyl-6-methyl-2-methylthio-3-cyanopyridine in synthesis of quaternized azines and substituted indolizine and thiopyrane.

Several quaternized azines were synthesized by reactions of 5-bromoacetyl-6-methyl-2-methylthio-3-cyanopyridine with pyridine and 2- or 4-methylpyridines. The 2-(6-methyl-2-methylthio-3-cyanopyridine-5-yl)-indolizine was synthesized by intramolecular cyclization of 2-methylpyridinium salt with triethylamine. The interaction of the pyridinium salt and 4-bromobenzilidencyanothioacetamide lead to 2-amino-4-(4-bromophenyl)-6-pyridin-5-yl-3-cyano-4H-thiopyrane.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ РОДАНИДА АММОНИЯ В АЦЕТОНЕ

© 2000 П.В.Ефимов, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник, А.М.Жолновач, Л.Н. Лымарь

Исследование неводных растворов электролитов вызывает несомненный интерес. На современном этапе теоретические представления не позволяют адекватно описывать свойства неводных электролитных растворов. В особенности это касается систем, где значительно выражена ассоциация электролита. Для таких систем единственным надежным источником информации о поведении электролита в растворе является эксперимент. Данная работа посвящена определению параметров ассоциации и электрической проводимости растворов роданида аммония в ацетоне. Ацетон является апротонным растворителем с относительно низкой диэлектрической проницаемостью, что обуславливает значительную ассоциацию в растворах неорганических электролитов. Роданид — одна из немногих хорошо растворимых в ацетоне солей аммония. Исследование свойств неводных растворов солей аммония, в частности, в ацетоне, и сопоставление их со свойствами щелочных металлов представляется перспективным.

Роданид аммония квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из водного раствора и сушили до постоянной массы. Чистоту дважды перегнанного ацетона (квалификации ч.д.а.) контролировали по величине удельной электрической проводимости ($5 \cdot 10^{-6}$ См/м (25°C)). Физико-химические свойства (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость) ацетона рассчитаны по литературным данным [1,2]. Методика эксперимента и математическая обработка описаны ранее [2].

Таблица 1. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости NH_4SCN в ($\text{C} \cdot 10^4$ (моль/л), $\Lambda \cdot 10^4$ (См·м²/моль))

278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ	С	Λ	С	Λ
0.4031	94.97	0.3974	103.05	0.3918	107.03	0.3861	116.89	0.3803	124.38
0.6517	83.60	0.6426	91.31	0.6336	98.12	0.6242	104.77	0.6148	110.90
1.0541	70.84	1.0393	77.36	1.0246	83.17	1.0096	88.75	0.9944	93.83
1.4899	62.13	1.4690	67.84	1.4481	72.91	1.4269	77.77	1.4055	82.11

Таблица 1. Продолжение

278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ	С	Λ	С	Λ
2.0216	55.42	1.9934	60.38	1.9651	64.93	1.9363	69.16	1.9073	72.98
2.5791	50.34	2.5430	54.92	2.5070	58.95	2.4702	63.01	2.4335	66.23
3.2540	45.95	3.2085	50.11	3.1630	53.87	3.1167	56.77	3.0700	59.34
4.0449	42.10	3.9883	45.78	3.9317	49.13	3.8741	52.30	3.8160	55.13
4.8670	39.46	4.7989	42.94	4.7309	46.17	4.6616	49.03	4.5917	51.67
5.7394	36.42	5.6592	39.70	5.5789	42.72	5.4972	45.39	5.4148	47.89
6.7410	34.00	6.6468	37.03	6.5525	39.83	6.4265	42.38	6.3598	44.71
7.5169	32.54	7.4118	35.41	7.3067	38.19	7.1997	40.45	7.0918	42.70

Из экспериментальных данных определены предельные молярные электрические проводимости Λ_0 и константы ассоциации K_A роданида аммония в ацетоне. Рассчитаны термодинамические параметры ассоциации и эффективное межйонные расстояния R в ионной паре по теории Эбелинга [3].

Таблица 2. Зависимость константы ассоциации и предельной молярной электрической проводимости и термодинамические параметры ассоциации от температуры для NH_4SCN в ацетоне

T, K	$K_A \cdot 10^3$, л/моль	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	$-T\Delta S$, кДж/моль	R , Å	$\Lambda_0 \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$)
278.15	4.71 ± 0.05	-19.6	3.9	-23.5	1.94	186.8 ± 0.8
288.15	4.86 ± 0.06	-20.3	3.9	-24.3	1.96	205.4 ± 0.9
298.15	5.20 ± 0.06	-21.2	3.9	-25.1	1.99	224.9 ± 1.1
308.15	5.32 ± 0.14	-22.0	3.9	-25.9	2.03	240.7 ± 2.6
315.15	5.80 ± 0.10	-22.7	3.9	-26.6	2.07	260.9 ± 1.9

В свободную энергию Гиббса основной вклад вносит энтропийная составляющая. Эффективное расстояние R значительно меньше суммы ионных радиусов. Сравнение констант ассоциации и параметров R для систем с общими ионами (перхлората аммония $K_A = 134$ [4], $R = 4.27$ Å, роданида калия $K_A = 289$ [5], $R = 3.24$ Å) свидетельствует о значительном вкладе межйонных близкодействующих некулоновских взаимодействий в процесс ассоциации роданида аммония в ацетоне.

Сопоставление с литературными данными (ссылки даны в уравнениях) возможно только для предельной молярной электрической проводимости. Рассчитанные по уравнениям:

$$\Lambda_{\text{NH}_4\text{SCN}}^0 = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 [6] + \lambda_{\text{SCN}^-}^0 [6] = 210.8 \quad (1)$$

$$\Lambda_{\text{NH}_4\text{SCN}}^0 = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 [1] + \lambda_{\text{SCN}^-}^0 [1] = 216.4 \quad (2)$$

$$\Lambda_{\text{NH}_4\text{SCN}}^0 = \Lambda_{\text{NH}_4\text{ClO}_4}^0 [4] + \Lambda_{\text{NaSCN}}^0 [7] - \Lambda_{\text{NaClO}_4}^0 [4] = 228.9 \quad (3)$$

$$\Lambda_{\text{NH}_4\text{SCN}}^0 = \Lambda_{\text{NH}_4\text{ClO}_4}^0 [4] + \Lambda_{\text{KSCN}}^0 [5] - \Lambda_{\text{KClO}_4}^0 [4] = 242.2 \quad (4)$$

величины предельной молярной электрической проводимости $\Lambda_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) весьма противоречивы.

Литература

1. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
2. Ефимов П.В., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Жолновач А.М. Вестник Харьковского университета. 1999. №437. Химия. Вып. 3(26) С.129-132.
3. Ebeling W., Z. phys. Chem.(DDR). 1968. V.238. N 5/6. P.400-402.
4. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
5. Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н. Ж. общей химии. 1997. Т.67. Вып.9. С.1455-1464.
6. B. S. Krumgalz. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1983, V.79, №3, P.571-587;
7. Sears P.G., Lester C.R., Dawson L.R. J. Phys. Chem. 1956, V.60. P.169-171.

Поступила в редакцию 31 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach, L.N.Lymar. Electrical conductance of ammonium thiocyanate in acetone.

Electrical conductance of ammonium thiocyanate solutions in acetone (0.0004–0.006 mol/l) at the temperatures of 5, 15, 25, 35 and 45 °C was measured. Limiting molar conductance and association constant of ammonium thiocyanate were obtained.

УДК 541.8

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ СМЕСЕЙ ВОДЫ С НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

© 2000 С.М.Кийко, В.В.Уржунцева, Е.Ф.Иванова, Ю.Н.Суров

Данное сообщение является продолжением сообщений I и II [1, 2] и посвящено изучению ИК-спектров водных растворов неэлектролитов различной природы в среде четыреххлористого углерода (CCl_4). Использование инертных растворителей позволяет проследить изменение межмолекулярного взаимодействия между компонентами непосредственно по изменению полосы валентных колебаний групп-ОН воды [3, 4].

Были исследованы ИК-спектры смесей воды с формамидом (ФА), N-метилформамидом (МФА), N,N-диметилформамидом (ДМФА), N,N-диметилацетамидом (ДМАА), гексаметиленфосфортриамидом (ГМФТА), диметилсульфоксидом (ДМСО), ацетоном (АЦ) и ацетонитрилом (АН) в среде CCl_4 в области частот $4000-1000 \text{ см}^{-1}$, с использованием стандартной кюветы из CaF_2 с толщиной поглощающего слоя 2 см. Подробно методика обработки ИК-спектров описана в предыдущих работах [1, 2].

Исследуемые смеси готовились весовым методом путем добавления органического компонента к специально насыщенному водой CCl_4 . Для каждой изученной системы было исследовано 11-12 растворов с соотношением $\text{H}_2\text{O}:\text{L}$ от 20:1 до 1:20. Общая концентрация двойной водно-органической смеси составляла не более 10^{-2} молей смеси на литр CCl_4 .

Несмотря на различное строение и природу исследованных апротонных растворителей, наблюдаются общие закономерности в изменении формы полос валентных колебаний групп-ОН воды в системах с ДМФА, ДМАА, ГМФТА, АЦ и ДМСО (рис. 1). В то же время системы с ФА и АН (рис. 1) имеют существенные отличия от выше перечисленных систем.

Нами было произведено разделение полос валентных колебаний групп-ОН воды на составляющие с помощью программы PeakFeet. В обобщенном виде эти данные, наряду с

некоторыми характеристиками L (дипольным моментом (μ), акцепторным (AN) и донорным (DN) числом по Гутману [5]), приведены в табл. 1.

Таблица 1. Донорно-акцепторные свойства апротонных растворителей [5] и положение максимумов составляющих полосы валентных колебаний групп-ОН воды в системах $H_2O - L - CCl_4$.

L	μ , D	DN	AN	$\bar{\nu}_1$, cm^{-1}	$\bar{\nu}_2$, cm^{-1}	$\bar{\nu}_3$, cm^{-1}
АН	3.45	14.1	19.3	3685	3550	-
АЦ	2.83	17.1	12.5	3685	3504	3420
H_2O	1.85	20.0	54.8			
ДМФА	3.83	26.6	16.0	3686	3475	3361
ДМАА	3.81	27.8	13.6	3686	3465	3304
ДМСО	4.02	29.8	19.3	3682	3443	3314
ФА	3.37	36.0	39.8	-	3419	3229
ГМФТА	5.37	38.8	10.6	3686	3386	3218
МФА	3.86	49.0	32.1	3685	3329	3115

Для всех систем установлено, что положение максимума составляющей $\bar{\nu}_1$ не зависит ни от соотношения между водой и органическим компонентом, ни от природы L , в то время как положение максимума составляющих $\bar{\nu}_2$ и $\bar{\nu}_3$ не зависит от соотношения между водой и органическим компонентом, но зависит от природы L . В случае $\bar{\nu}_2$ и $\bar{\nu}_3$ составляющих наблюдается удовлетворительная линейная корреляция $\bar{\nu}_{max}$ и DN соответствующего органического компонента, что характерно для случая образования гетеромолекулярной Н-связи различной прочности (рис. 2).

В случае систем с ДМФА, ДМАА и ГМФТА характерно проявление широкой и интенсивной полосы с максимумом при $\bar{\nu}_2$, форма которой указывает на существование в данных системах ОН-групп воды, обладающих очень широким энергетическим спектром. Эта полоса относится к колебаниям ОН-группы молекул воды, участвующих в образовании водородной связи с одной молекулой амида. Поскольку у карбонильного атома кислорода имеется две неподеленные пары электронов, а молекула амида плоская или пирамидальная, то образование водородной связи с каждой из электронных пар будет неэквивалентно, чем и обусловлена ширина полосы $\bar{\nu}_2$. Наблюдаемая полоса с максимумом при $\bar{\nu}_3$, по нашему мнению, свидетельствует об образовании в системе более прочного симметричного ассоциата состава $H_2O \times 2L$. На это указывает более существенное смещение частоты в низкочастотную область спектра. В таком ассоциате энергетический спектр колебаний ОН-групп воды будет ограничен наличием двух боль-

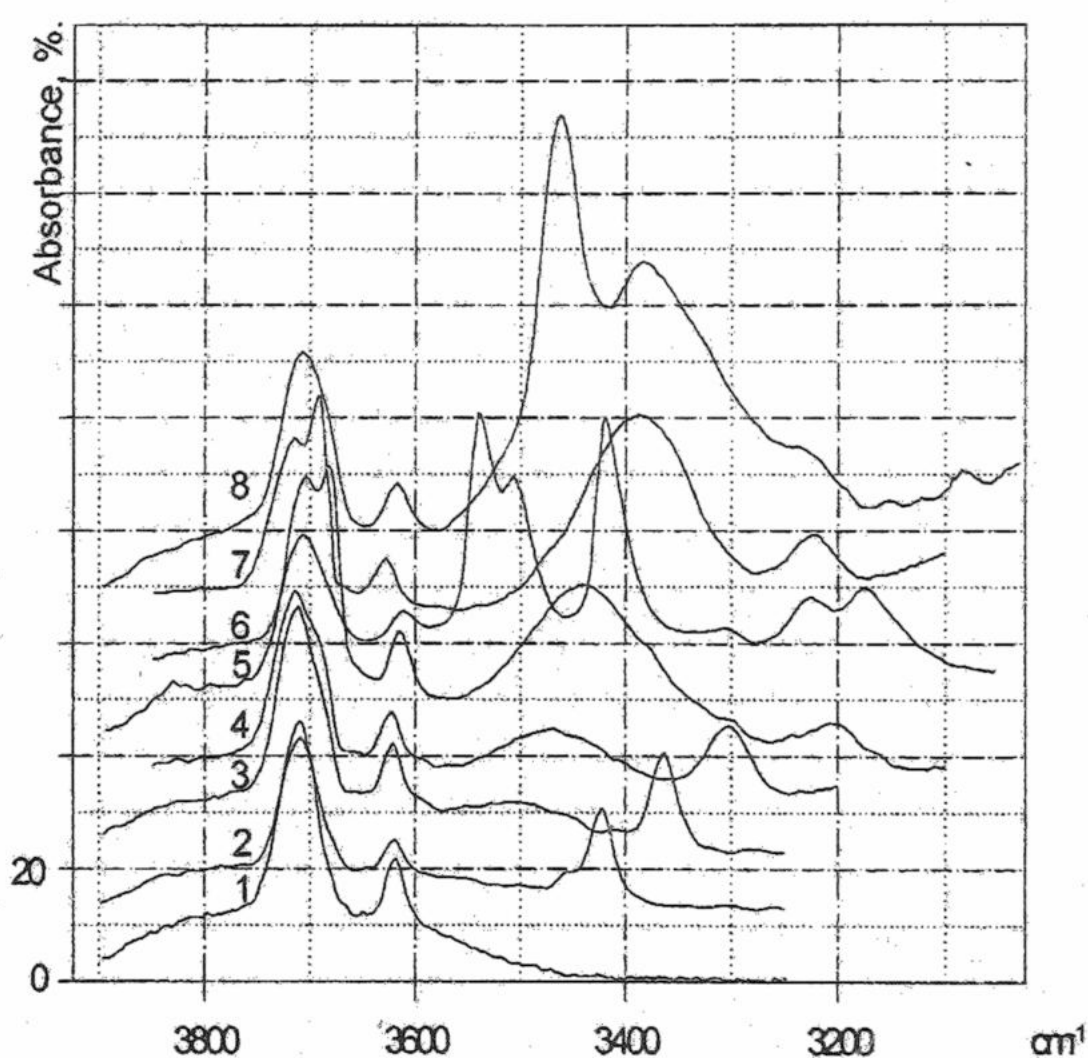


Рис. 1. ИК-спектры смесей $H_2O-L-CCl_4$ при соотношении $H_2O:L$ равном 1:1. Где L : 1 – АН, 2 – АЦ, 3 – ДМФА, 4 – ДМАА, 5 – ДМСО, 6 – ФА, 7 – ГМФТА, 8 – МФА.

ших молекул амида и наблюдаемая полоса должна быть интенсивной и довольно узкой, что в действительности и наблюдается.

В случае системы с ФА на основании полученных корреляций можно ожидать спектрального проявления соответствующих ассоциатов в области 3230 и 3420 cm^{-1} . Разложение спектров систем с ФА на составляющие полосы подтвердило это предположение. При указанных выше частотах проявляются малоинтенсивные полосы ОН-групп воды, образующих ассоциаты соответствующего состава, однако количество этих ассоциатов, по сравнению с количеством мономерных молекул воды и ФА очень незначительно. Этот факт указывает на то, что для данной двойной системы вода-ФА образование гетеромолекулярных ассоциатов не характерно [6, 7].

В случае систем с АН мы не наблюдали в спектрах полос ОН-групп воды, соответствующих образованию гетероассоциатов различного состава. Только при значительном избытке органического компонента в спектрах в области 3550-3560 cm^{-1} начинает проявляться полоса, соответствующая образованию ассоциатов состава 1:1. Можно предположить, что в данной системе не могут образовываться устойчивые гетероассоциаты с водой из-за смещения свободной электронной пары азота при образовании связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в сторону тройной связи. Сопоставление полученных результатов с данными о парциально-мольных объемах подтверждает предположение о микрогетерогенном состоянии системы АН- H_2O [8].

Литература.

1. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. 1998. Химия. № 2. С.182-187.
2. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Патюпина Н.В., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. 1999. № 437. Химия. Вып. 3(26). С.115-120.
3. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
4. Ефремов В.А., Ефремова Т.А., Ефремов А.А., Харитонов Ю.А. Высокочистые вещества. 1991. № 2. С.7-21.
5. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990. 240 с.
6. Зайчиков А.М., Ноговицын Е.А., Железняк Н.И., Крестов Г.А. Журн. физ. хим. 1988. Т.62. №11. С.3118-3121.
7. Johanson A., Kollman P.A. J. Amer. Chem. Soc. 1972. V.94. №17. P.6196-6198.
8. Кийко С.М., Иванова Е.Ф., Уржунцева В.В., Себбахи А. Вестник ХГУ. 1997. №1. Хим. науки. С.232-246.

Поступила в редакцию 29 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). S.M.Kijko, V.V.Urgunseva, E.F.Ivanova, Yu.N.Surov. The infrared spectra of the mixtures of water with nonelectrolytes of different nature in carbon tetrachloride.

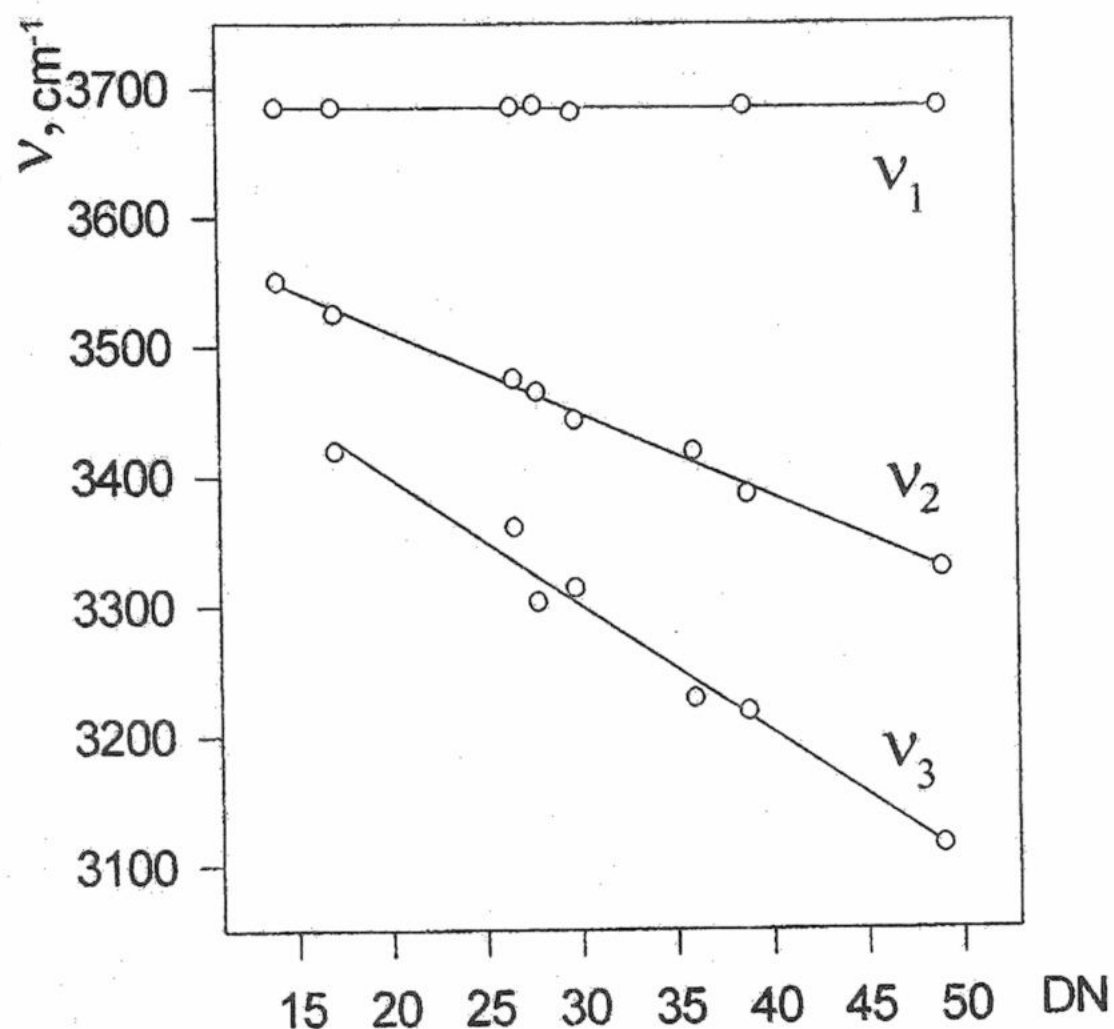


Рис. 2. Корреляционные зависимости положения максимумов составляющих полос поглощения ОН-групп воды от **DN** органического компонента.

The infra-red spectra of mixtures of FA, N-MFA, N,N-DMFA, N,N-DMAA, GMFTA, AN, AC and DMSO with water in carbon tetrachloride were investigated for all regions of the composition. The use of the inert solvent provides the well-resolved bonds of the valency vibrations of water OH- groups. Analysis of the obtained data shows that the formation of heteroassociates is not characteristic for the systems with AN and FA.

УДК 541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ. I.

© 2000 С.М.Кийко, А.А.Гужва, В.И.Ларин

Широкое использование диэтиленгликоля (ДЭГ) на практике, вызвало естественный интерес к его физико-химическим свойствам и свойствам растворов на его основе. Кроме того, исследование ДЭГ представляет и теоретический интерес, поскольку он является бифункциональным соединением – содержит две гидроксильные и одну эфирную группу и может выступать как электронодонором, так и электроноакцептором при образовании водородной связи [1].

Целью данного исследования являлось установление качественных характеристик межмолекулярных взаимодействий в смесях ДЭГ с ацетонитрилом (АН), ацетоном (АЦ) и ДМСО в широком интервале концентраций. Методом исследования была выбрана ИК-спектроскопия, позволяющая фиксировать характеристические колебания функциональных групп веществ, что дает возможность отслеживать изменения специфических взаимодействий между компонентами.

Согласно ранее описанной методике [2] были исследованы ИК-спектры вышеуказанных систем при температуре 298 ± 2 К. Для каждой системы было изучено 11-13 растворов, которые готовились весовым методом. На рисунках 1-4 приведены полосы валентных колебаний ОН-групп ДЭГ в смесях с АН, АЦ и ДМСО и полосы валентных колебаний $C \equiv N$ групп АН и $C=O$ групп АЦ. Полосу валентных колебаний групп $S=O$ ДМСО выделить не удалось из-за наложения поглощения CaF_2 , из которого была изготовлена измерительная кювета.

Из литературных данных по ИК-спектрам растворов ДЭГ в четыреххлористом углероде [3] известно, что в чистом ДЭГ существуют три типа Н-связей: 1) внутримолекулярная Н-связь, тип $OH \cdots O <$ (ОН-группа в пятичленном цикле, которой соответствует полоса 3600 см^{-1}); 2) межмолекулярная Н-связь, тип $OH \cdots O <$ (полоса $3500-3480 \text{ см}^{-1}$); 3) межмолекулярная Н-связь, тип $OH \cdots OH$ (полоса $3400-3360 \text{ см}^{-1}$). Свободная ОН-группа обнаруживается при частоте 3625 см^{-1} , которая появляется при сильном разбавлении ДЭГ четыреххлористым углеродом (менее 0.0005 моль/л).

Для исследованных нами систем полосы валентных колебаний ОН-групп ДЭГ имеют явно асимметричный вид в случае смесей с АН (рис.1) и АЦ (рис.2) при содержании апротонного компонента более 80 мол. %. При уменьшении содержания апротонного компонента в этих системах полосы становятся симметричными. В случае же смесей с ДМСО эта полоса имеет практически симметричный вид независимо от состава, изменяется только ее интенсивность и полуширина (рис.3). Обращает на себя внимание тот факт, что в ряду АН-АЦ-ДМСО при малых содержаниях ДЭГ наблюдается смещение положения максимумов полос валентных колебаний ОН-групп ДЭГ пропорционально донорному числу (DN) и другим параметрам основности (B_{PhOH} , B_{MeOD} [4]) апротонных растворителей.

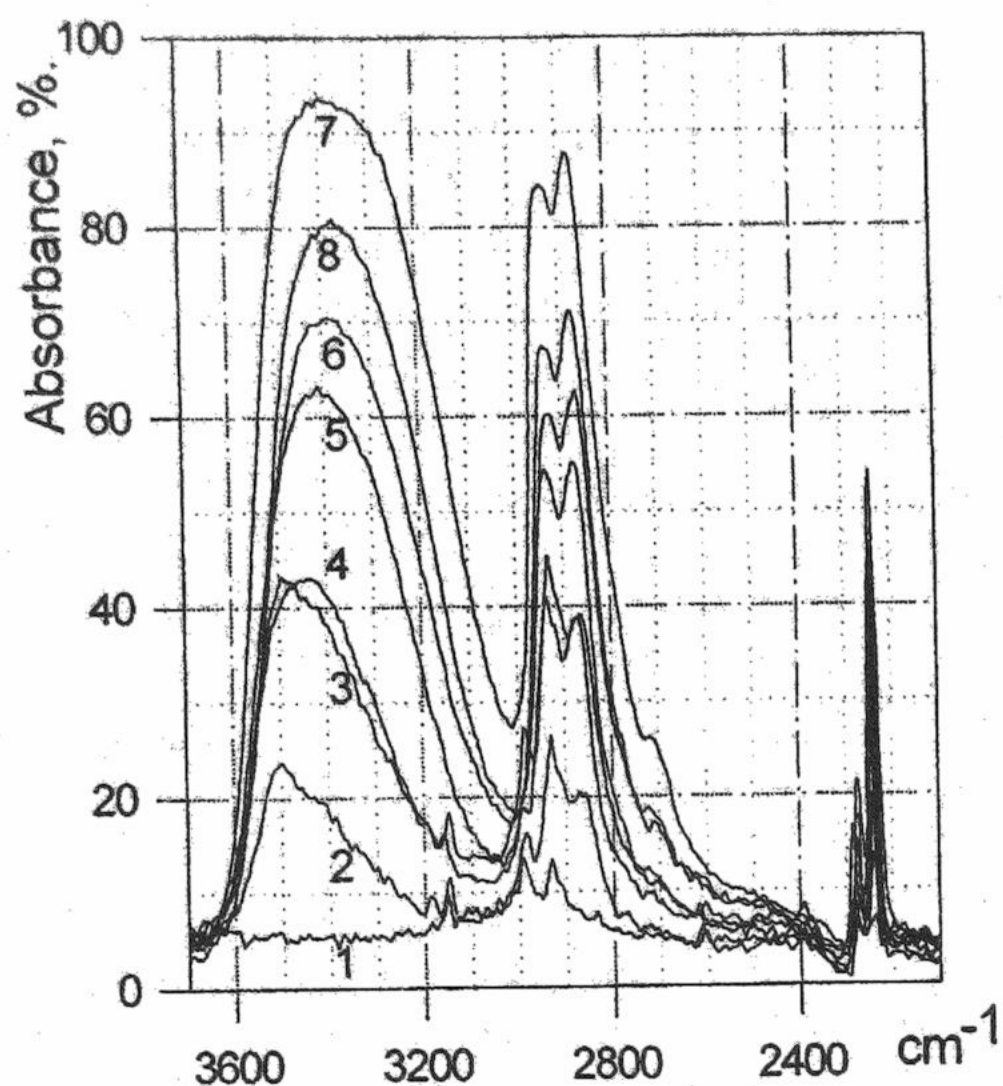


Рис. 1. Полосы валентных колебаний групп $-OH$ и $-CN$ в смесях ДЭГ-АН, 1 – чистый АН; 2 – 0.95; 3 – 0.89; 4 – 0.80; 5 – 0.53; 6 – 0.40; 7 – 0.05 мол.д.; 8 – чистый ДЭГ.

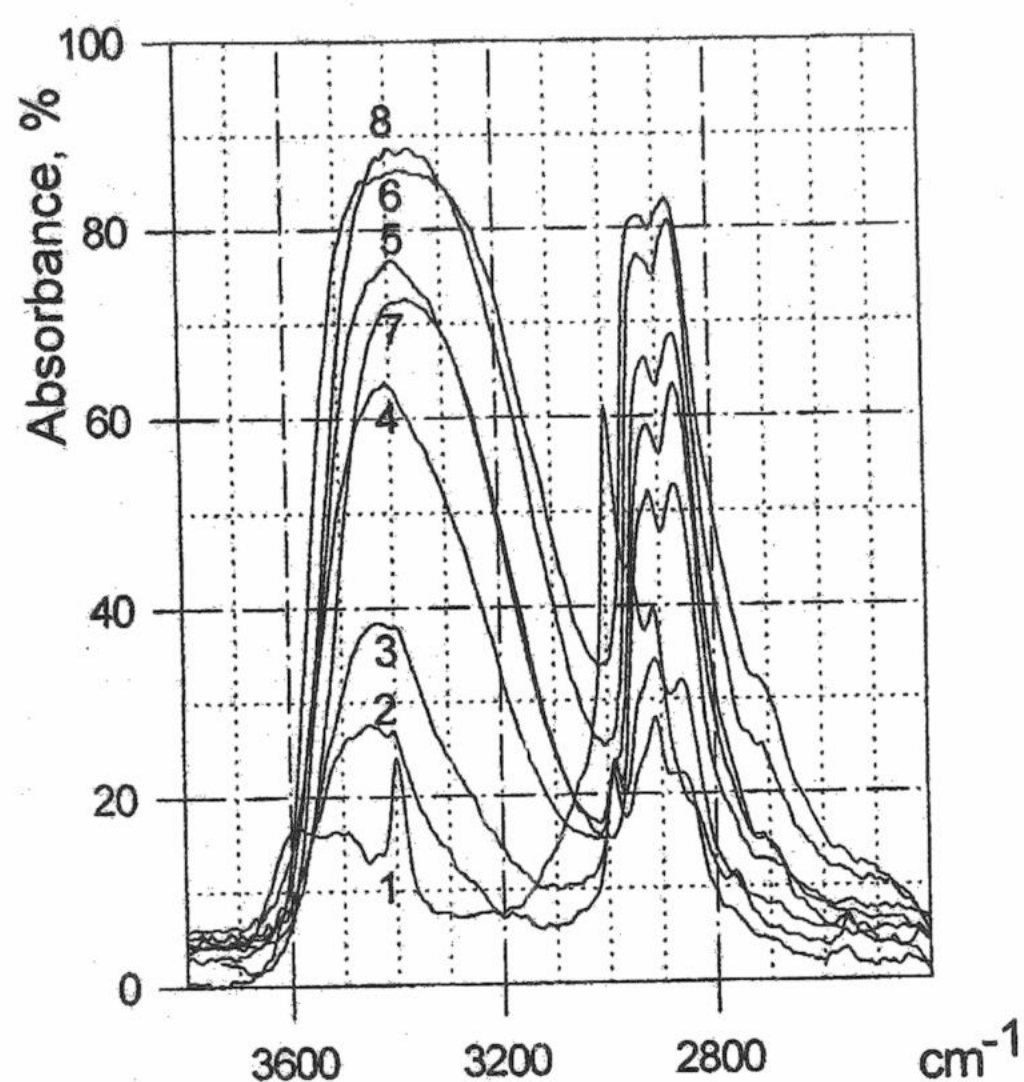


Рис. 2. Полоса валентных колебаний групп $-OH$ ДЭГ в смесях с АЦ, 1 – АЦ; 2 – 0.95; 3 – 0.90; 4 – 0.81; 5 – 0.51; 6 – 0.30; 7 – 0.10; 8 – ДЭГ.

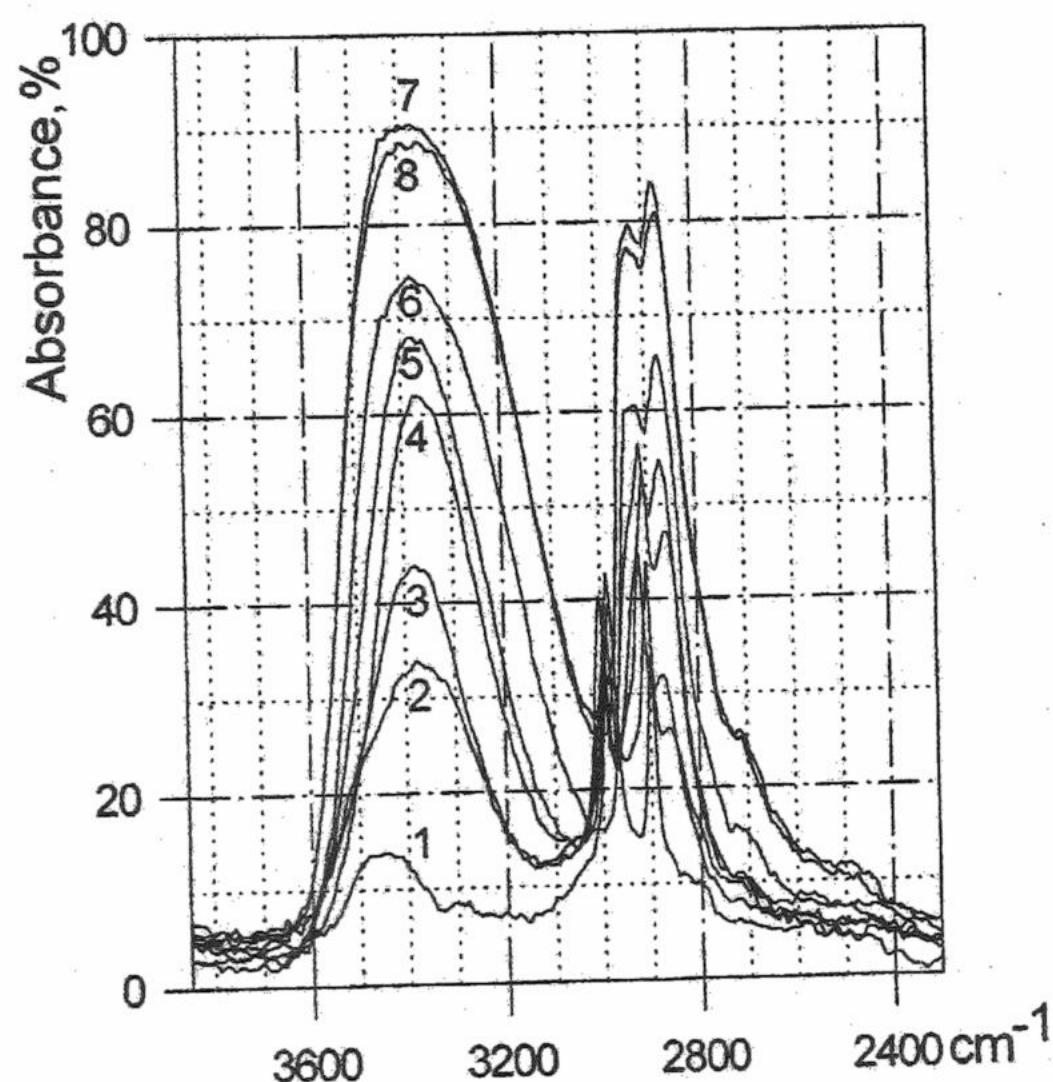


Рис. 3. Полоса валентных колебаний групп $-OH$ ДЭГ в смесях с ДМСО, 1 – ДМСО; 2 – 0.95; 3 – 0.80; 4 – 0.39; 5 – 0.29; 6 – 0.19; 7 – 0.09; 8 – ДЭГ.

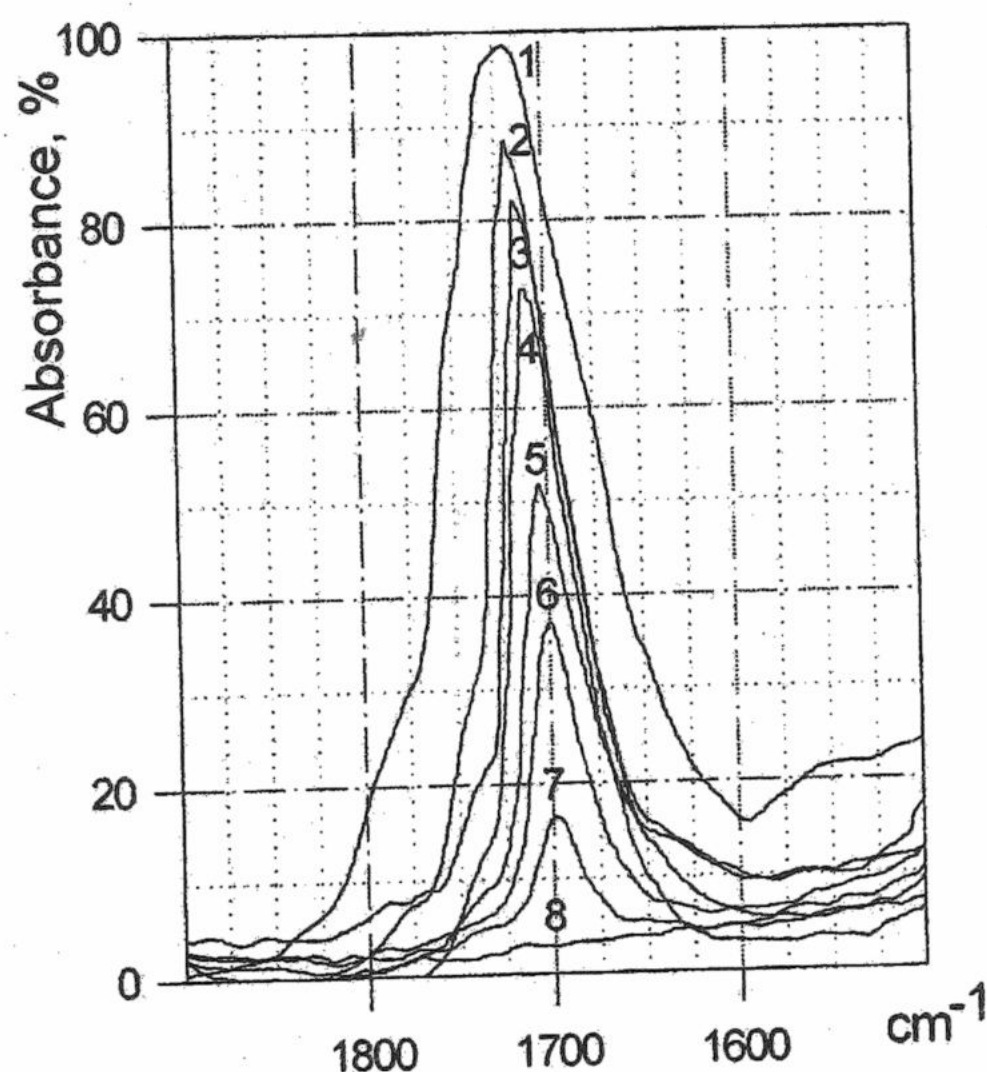


Рис. 4. Полоса валентных колебаний групп CO в смесях ДЭГ-АЦ, 1 – АЦ; 2 – 0.95; 3 – 0.81; 4 – 0.51; 5 – 0.30; 6 – 0.20; 7 – 0.05; 8 – ДЭГ.

Проявление максимума полосы валентных колебаний OH -групп ДЭГ в смесях с высоким содержанием АН на высокочастотном плече полосы OH -групп ($\sim 3500\text{ см}^{-1}$) в чистом ДЭГ указывает на то, что она соответствует колебаниям несвязанных групп OH . Поскольку соотношение между ДЭГ и АН при этом составляет приблизительно 1:20, то даже образование малоустойчивых гетероассоциатов должно было приводить к смещению максимума полосы в низкочастотную область. Уширение полосы валентных колебаний групп OH с возрастанием содержания ДЭГ в этой системе в низкочастотную область может быть обусловлено только преимущественно самассоциацией ДЭГ. Подтверждением этого факта может служить неизменное положение максимума полосы валентных колебаний CN -групп АН во всей области концентраций (рис.1).

В смесях АЦ с ДЭГ при высоких содержаниях АЦ максимум полосы валентных колебаний групп ОН смещен в низкочастотную область на 50 см^{-1} , относительно максимума полосы групп ОН в системе АН-ДЭГ. Такого рода смещение может быть обусловлено как различием значений DN АЦ (17.1) и DN АН (14.1), так и возможным образованием гетеромолекулярных ассоциатов АЦ с ДЭГ. Однако поведение полосы валентных колебаний $C=O$ -групп, а именно, смещение ее максимума в низкочастотную область приблизительно на 25 см^{-1} по отношению к чистому АЦ, указывает на то, что в данной системе все же образуются гетеромолекулярные ассоциаты. Это приводит к большей связанности групп $C=O$ в смесях с ДЭГ по сравнению с чистым АЦ, в котором существуют гомоассоциаты ацетона с антипараллельным расположением диполей [5].

По литературным данным [6] смещение максимума полосы $C=O$ -группы уже на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ является веским доказательством участия этой группы в специфическом взаимодействии. Однако, в рассматриваемом случае, судя по положению максимума полосы валентных колебаний ОН-групп, образующиеся ассоциаты менее прочные, по сравнению с гомоассоциатами ДЭГ.

В случае же смесей ДЭГ с ДМСО ($DN=29.8$) положение максимума полосы валентных колебаний ОН-групп ДЭГ (рис.3) остается неизменным при любых соотношениях компонентов ($\sim 3375\text{ см}^{-1}$). Такое поведение полосы групп ОН указывает на то, что устойчивость как гомо- так и гетероассоциатов приблизительно одинакова. Причина этого может быть обусловлена схожестью механизмов их образования: $>S=O\cdots H-O-$ (сульфоксидной и гидроксидной) в случае смесей ДМСО с ДЭГ и $>O\cdots H-O-$ (эфирной и гидроксидной) при образовании циклических и межмолекулярных ассоциатов ДЭГ [7].

Поскольку в литературе отсутствуют данные по DN ДЭГ, а оценочное значение имеет величину порядка 19 (алифатические спирты и простые эфиры), то исходя из полученных данных можно ожидать, что образование более прочных ассоциатов ДЭГ с апротонными веществами, по сравнению с самоассоциатами ДЭГ, будет характерно для веществ с DN , большим 20.

Литература:

1. Дымент О.М., Казанский К.С., Мирошниченко А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 373 с.
2. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. Химия. 1998. Вып.2. С.182-187.
3. Новикова Т.И., Бакало Л.А., Липатова Т.Э. Сб. "Физико-химические свойства и структура полимеров". Киев, 1977. С.71-77.
4. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.:Химия, 1989. 256 с.
5. Перелыгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. Журн. физ. хим. 1994. Т.68, №2. С.347-349.
6. Жукова Е.Л. Оптика и спектроскопия. 1958. Т.4. Вып.6. С.750-756.
7. Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Гурарий Л.Л., Башун Т.В. . Химия и технология топлив и масел. 1973. № 10. С.14-17.

Поступила в редакцию 17 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). S.M.Kijko, A.A.Guzhva, V.I.Larin. Research of intermolecular interactions in solutions of the aprotic solvents in diethyleneglycol by IR-spectroscopy. I.

IR spectra of acetonitrile ($DN=14.1$), acetone ($DN=17.1$), dimethylsulphoxide ($DN=29.8$) and of their solutions in diethyleneglycol were analyzed. Results obtained lead to the conclusion that association of diethyleneglycol with aprotic substances is typical when their donor number exceeds 20.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

Николай Петрович Комарь. Очерк научной биографии

Николай Петрович Комарь был выдающимся ученым-аналитиком и реформатором университетского курса аналитической химии, заслуги которого еще в полной мере не оценены.

Н.П.Комарь родился 2 мая 1900 г. в семье служащего пивоваренного завода "Новая Бавария". Ровесник века, он поступил на химическое отделение Харьковского университета в памятный 17 году и окончил его в 21 году, учился в аспирантуре у профессора В.Ф.Тимофеева, после чего начал свою педагогическую деятельность в ряде харьковских вузов, сочетая ее с научной работой в Институте охраны труда.

Большинство читателей знает работы Комаря, посвященные теории аналитической химии. Менее известно то, что Комарь блестяще владел техникой классического химического анализа и в довоенные годы одним из первых среди аналитиков занимался разработкой надежных методов аналитического контроля объектов окружающей среды. Итогом его работ в этой области явилось изданное в 1934 г. "Руководство по определению промышленных ядов в воздухе" [1], в котором и сегодня можно найти много полезного и интересного. Небольшая жизненная подробность. В качестве запорной жидкости в газоанализаторах Комарь, конечно, использовал ртуть, которую он сам очищал. Следствием его напряженной экспериментальной работы явилось сильнейшее ртутное отравление, которое врачи долго не могли диагностировать. Но могучий организм и неукротимое желание продолжать творческую работу помогли преодолеть этот опасный недуг. Одним из итогов этого периода была разработка широко применяемого и поныне промышленного метода демеркуризации, выполненная совместно с подругой и опорой всей его жизни, постоянной сотрудницей и коллегой со времен аспирантуры Варварой Павловной Маевской. Деятельность Комаря в те годы не ограничивалась аналитической химией — он провел важные исследования в области теории взрывных патронов для угольных шахт и создал безопасный взрывной патрон "Гидрокс", отмеченный премией Наркомтруда СССР [2], и взрывобезопасный электрический светильник [3]. За комплекс работ в области методов анализа воздуха промышленных предприятий Комарю в 1938 г. была присвоена ученая степень кандидата химических наук без защиты диссертации. По комплексу работ, связанных с патроном «Гидрокс», им была написана и представлена к защите докторская диссертация, защитить которую не позволила война.



Н.П.Комарь, 1923 г.



Н.П.Комарь в начале 30-х годов; справа — жена Н.П.Комаря В.П.Маевская.

С 1944 г. начинается плодотворная педагогическая и научная работа Н.П.Комаря на химическом факультете Харьковского университета, продолжавшаяся вплоть до его смерти 29 марта 1980 г.

Рассказать здесь о всех основных научных трудах Комаря не представляется возможным, и мы ограничимся лишь наиболее важными с нашей точки зрения работами, которые оставили заметный след в науке и сохраняют актуальность до настоящего времени.

В 1951 г., задолго до известных работ Кайзера и с иных позиций Н.П.Комарь предложил [4], а затем – вместе со своими сотрудниками и учениками – применил к большому числу качественных реакций [5-7] метод математической оценки предела обнаружения, основанный на нахождении области содержания компонента, в которой вероятность его обнаружения меньше единицы. Вслед за Эмихом эту область он называл областью ненадежной реакции (сегодня ее можно было бы называть областью ненадежного аналитического сигнала). Положение указанной области определяется концентрацией, вероятность обнаружения которой равна 50%, а ширина области – статистической характеристикой, называемой вероятным отклонением. Сегодня есть основания полагать, что область ненадежного аналитического сигнала характерна для любых методов анализа, и было бы интересно сопоставить оценки пределов обнаружения по Кайзеру, которые, как известно, основаны на учете флуктуаций фона, и по Комарю.

До сих пор не потеряла своей актуальности большая серия работ Н.П.Комаря "Спектрофотометрия многокомпонентных смесей" (1950-1957) [8-12], в которой были развиты методы совокупного определения констант равновесий кислотной ионизации и коэффициентов молярного поглощения реагентов, а также состава, констант образования и коэффициентов молярного поглощения комплексов, используемых в спектрофотометрическом анализе. В частности, в этих работах были детально рассмотрены возможности и ограничения известного фотометрического метода определения состава окрашенного комплексного соединения, называемого в литературе "методом непрерывных изменений" (Комарь предпочитал называть этот метод именами его авторов – русского химика Остромысленского и француза Жоба). Итоговыми работами этой серии были статьи [13-15].

Идеи Комаря в данной области получили развитие в работах его сотрудников и учеников – В.Н.Толмачева, Л.П.Адамовича, А.Л.Гершунса. Эти работы до сих пор цитируются и используются аналитиками, физико-химиками и неорганиками, предложенные Комарем методы включены в различные учебники и руководства по аналитической химии (см., например, [16]).

В статье "К вопросу о применении математической статистики в аналитической химии" [17], Н.П.Комарь одним из первых показал возможности применения статистики малых выборок для оценки достоверности результатов химического анализа как одного из видов измерений. Предложенные в этой статье и проиллюстрированные на конкретных примерах приемы статистической обработки результатов анализа вскоре были взяты на вооружение аналитиками; они способствовали повышению уровня химико-аналитических исследований и качества анализов. Позднее вышли в свет известные книги В.В.Налимова [18] и К.Дёрффеля [19], другие руководства по данной проблеме, но статья Комаря остается первой в этом ряду, и ее актуальность до сих пор не исчерпана.

Известность получили работы Н.П.Комаря, выполненные им в соавторстве с В.П.Самойловым, которые посвящены погрешностям спектрофотометрии. Было показано, что известная зависимость погрешности измерения от значения оптической плотности, рассчитанная Шмидтом из теоретических соображений, не согласуется с экспериментальными данными и фактически скрывает возможности спектрофотометрического анализа в области высоких значений оптической плотности [20, 21]. Полученная зависимость получила убедительное теоретическое объяснение на основе учета погрешностей настройки прибора на 100%-



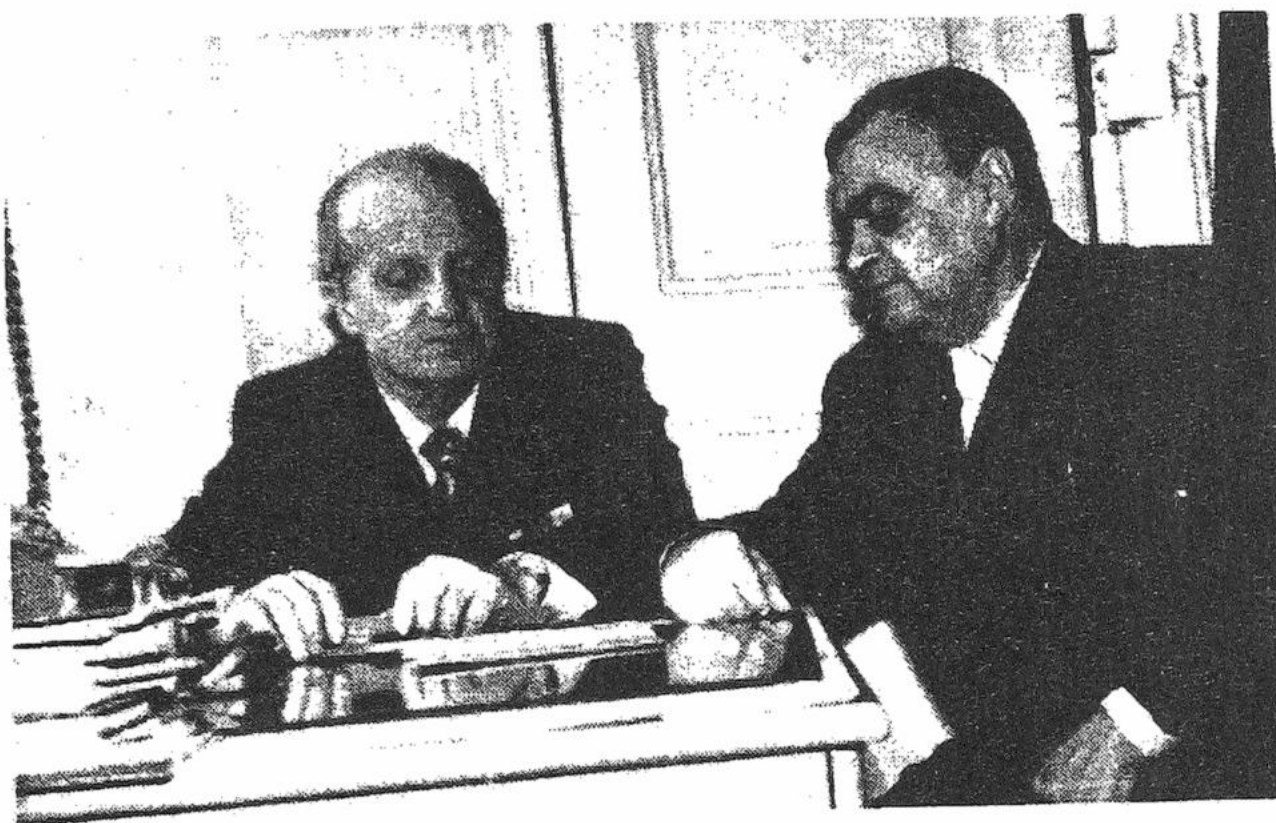
Н.П.Комарь в 50-е годы.

ное и нулевое пропускание. Таким образом, была опровергнута одна из догм, в которую аналитики верили в течение трех десятков лет. Комарь и Самойлов изучили и обосновали также аналогичную зависимость для дифференциального варианта спектрофотометрии [22]. Эти результаты сохраняют свою актуальность и сегодня.

Начиная с 1963 г., Н.П.Комарь развивал представление о химической метрологии как совокупности путей и средств обеспечения достоверности определения химического состава исследуемых объектов [23, 24]. Он считал, что химическая метрология должна заменить рецептурную аналитическую химию, основанную на эмпирическом подходе к процедуре анализа. Автор уже упоминавшейся книги по применению статистики в аналитической химии К.Дёрффель в работе, написанной в 1995 г. [25], по существу поддержал идею Н.П.Комаря, утверждая, что "аналитическая химия – дисциплина, лежащая между химией и метрологией".

В трудах Н.П.Комаря намечены три основных пути решения задач, стоящих перед химической метрологией:

- Создание системы передачи размера основной единицы количества вещества (моль) от первичного эталона, в качестве которого предложено использовать молекулярный иод, в практику различных методов анализа [26-30]. Это направление пока не реализовано. Его альтернативой является использование таких своеобразных мер, как стандартные образцы состава, применение которых не исключает появления систематических погрешностей в результатах анализа (современное состояние данной проблемы рассматривается в статье [31]).
- Использование математической статистики для оценки и минимизации погрешностей результатов анализа. Сегодня статистические методы взяты на вооружение аналитиками и их применение едва ли является дискуссионным.
- Оптимизация всех стадий и условий аналитической процедуры с использованием физико-химических параметров процессов, протекающих в ходе анализа.



Сотрудники кафедры химической метрологии профессор Л.П.Адамович (справа) и доцент А.А.Гершунс.

Важнейшими параметрами систем, используемых в аналитической химии, Н.П.Комарь считал данные о составе всех участвующих в равновесиях частиц, термодинамические константы химических равновесий и коэффициенты активности компонентов на различных солевых фонах, необходимые для описания и расчета равновесных химических систем любой сложности. Начиная с второй половины 60-х годов, он развил оригинальный метод совокупного измерения указанных параметров, основанный на использовании законов сохранения начальной концентрации, сохранения заряда и действующих масс [32-34].

Неотъемлемой составной частью этого подхода явились прямые измерения активностей ионов с использованием недавно появившихся ионоселективных электродов. Комарь предложил метод стандартизации ионометрических установок, основанный на использовании стандартизованных растворов сильных электролитов и свободный от ограничений, которые присущи условным шкалам, аналогичным шкалам кислотности [33, 35-42]. Были предложены также методы измерения коэффициентов активности незаряженных частиц [33, 43, 44], методы измерения параметров равновесий в двухфазных системах [33]. На протяжении последних пятнадцати лет своей деятельности Н.П.Комарь вместе с сотрудниками (Т.В.Васильева, С.И.Вовк, Г.С.Заславская, С.И.Егорова, Л.И.Индык, А.З.Кафтанов, В.П.Колесник, Л.П.Логинова, В.В.Мельник, О.С.Мусаилов, Нгуен Мау

Тхует, Нгуен Тинь Зунг, М.И.Рубцов, А.В.Старченко, В.П.Ульянов, Ю.М.Хорошевский и другие) применил эти методы к большой группе аналитических систем.

Развитая Н.П.Комарем концепция химической метрологии во многом предвосхитила хеометрику, сформировавшуюся в 80-х годах и ставшую в последнее время очень популярной [45]. Здесь стоит вспомнить основные вопросы, охватываемые хеометрикой:

- статистическая обработка результатов измерений;
- оптимизация параметров эксперимента;
- обнаружение и разрешение аналитических сигналов;
- градуировка в аналитической химии;
- извлечение информации из аналитических сигналов.

Нетрудно заметить, что в указанном перечне присутствуют все основные направления химической метрологии: градуировка, статистика, оптимизация условий анализа. Методы планирования эксперимента и обработки спектроскопических сигналов являются способами решения одной из задач химической метрологии — оптимизации стадий и условий аналитической процедуры. И лишь извлечение информации из аналитических сигналов, включая теорию распознавания образов, не имеет аналога в концепции химической метрологии, предложенной Н.П.Комарем. Так что химическую метрологию и хеометрику объединяет не только общность построения указанных терминов из корней интернациональных слов "химия" и "метрология", но более глубокая, содержательная связь.

Научные исследования Н.П.Комаря неразрывно связаны с его педагогической деятельностью. Говоря о необходимости перестройки университетского курса качественного анализа, он писал в 1950 г.:

"Факты косности и застоя в области преподавания качественного анализа довели до того, что некоторые химики ... вообще предлагали ликвидировать этот курс. Курс качественного химического анализа надо перестроить таким образом, чтобы предмет этот снова занял подобающее место в ряду других химических дисциплин. Такая перестройка с учебно-методической точки зрения остро необходима, так как именно при изучении курса качественного анализа, если он правильно поставлен, у студента складывается химическое мышление, создаются навыки, связывающие теоретические предпосылки с постановкой опыта и его выполнением, закладываются и утверждаются общие методологические приемы будущего исследователя. Но все это, конечно, может быть достигнуто только в том случае, если учащемуся станет ясным смысл каждой аналитической операции и каждого получаемого результата, если он научится использовать во всех случаях законы химического равновесия и применять их не только для качественной оценки, но и расчета систем, изучаемых в курсе качественного анализа"¹.

На химическом факультете Харьковского университета на основе научных идей Комаря была осуществлена кардинальная перестройка лекционных курсов и практикумов по качественному и количественному анализу; начал читаться один из первых в мире курсов "Применение математической статистики к анализу вещества". Н.П.Комарь создал сборник задач [46], а затем учебник [47] по курсу качественного химического анализа, за который автору в 1958 г. была присвоена ученая степень доктора химических наук и который в течение многих лет служил настольной книгой для химиков, изучающих равновесные процессы. Эти работы получили широкую известность и высокую оценку специалистов.

Достижения Комаря и его кафедры в области преподавания аналитической химии обратили на себя внимание и за рубежом. В статье, опубликованной ведущим журналом США по химическому образованию, сказано [48]: "Ознакомление с учебным курсом, лабораторным руководством и сборником задач, изданными Харьковским университетом, показывает, что материал изложен на высоком научном уровне и многое из него следовало бы включить в курсы аналитической химии учебных заведений США". Такое признание, сделанное в Соединенных Штатах в годы, когда нас разделял почти непроницаемый железный занавес, дорогого стоит.

Н.П.Комарь уделял значительное внимание применению математических методов в развитии и преподавании химии, в частности аналитической. Уже будучи заведующим

¹Цитируется по рукописи Н.П.Комаря из его личного архива.

кафедрой, Комарь в 1946–1950 г.г. прослушал полные курсы высшей математики и физики вместе со студентами физико-математического факультета Харьковского университета. Ученики Н.П.Комаря помнят его «домашнее» рабочее место в докомпьютерную эпоху: огромный письменный стол с выдвижной полочкой, на которой устанавливались большие конторские счеты, принадлежавшие еще его отцу, вычислителю движения планет на астрономической обсерватории Харьковского университета, на столе – механический



Н.П.Комарь в конце 70-х годов.

арифмометр (в последующие годы – электромеханический калькулятор). Но время шло, и без выхода на первые большие компьютеры уже было не обойтись. В штате кафедры появился молодой выпускник мехмата университета, профессиональный программист (Б.А.Дунай). Комарь поддерживал интерес к математическим методам и компьютерам у сотрудников кафедры и факультета, даже если и не вникал в подробности рассматриваемых ими проблем. Из молодежи, тяготеющей к кафедре химической метрологии, сложились первые кадры квантовых химиков химического факультета Харьковского университета.

Н.П.Комарь не жалел времени на преподавательскую работу и в 50^х-70^х годах в течение нескольких месяцев ежегодно решал со студентами химического факультета задачи повышенной сложности, связанные с расчетами химических равновесий. В курсах качественного и количественного анализа он подробно излагал методы теоретического обоснования процессов обнаружения, определения, разделения и маскировки компонентов на основе количественного описания равновесных химических систем (называемого им "теорией ионных равновесий"). Роль такого подхода не потеряна и в век компьютеров. Его последние учебники, посвященные этим вопросам [49, 50], были изданы Харьковским отделением издательства "Вища школа" только через несколько лет после смерти автора.

Н.П.Комарь прививал сотрудникам и ученикам высокую химическую культуру. Он не терпел, когда в устной речи соединения называли их химическими формулами. Задолго до решений Международного союза теоретической и прикладной химии (1970, 1971 гг) и Национального комитета советских химиков (1980 г.) [51] он использовал международную номенклатуру неорганических веществ, в том числе комплексных соединений, и неукоснительно внедрял эту номенклатуру в учебный процесс.

О любовном, трепетном отношении к своему делу говорят рукописи Комаря, написанные прекрасным почерком, совершенно не похожим на каракули многих знаменитых лю-

дей. По тщательности отделки эти рукописи напоминают труды старинных писцов или образцы китайской каллиграфии.

Он был бесконечно предан науке и не позволял себе отвлекаться на что-либо еще в ущерб своей научно-педагогической деятельности. Поэтому посторонним он часто казался замкнутым и сухим человеком, кабинетным ученым, теоретиком, живущим в башне из слоновой кости. Лишь немногие близкие к нему люди знали, что он был человеком высокой культуры и энциклопедических знаний в самых различных областях, чутким и внимательным к своим родным, сотрудникам и ученикам. Можно привести множество примеров того, как Комарь, не жалея времени и сил, использовал свой авторитет для защиты талантливых молодых ученых, которые не вписывались в господствующую партийно-бюрократическую систему.

Но сам он в условиях этой системы был беззащитен, и условия его жизни и работы разительно не соответствовали его научным заслугам. До последнего дня он занимал две комнаты в старом доме на углу улицы Клочковской и Бурсацкого спуска, в котором не было ни центрального отопления, ни элементарных бытовых удобств. Большую часть его квартиры занимали книги, научная литература, которую он активно использовал в своей работе. Эти книги не могли уместиться в однокомнатной квартире в новом доме, которую ему как-то предложил университет, и он продолжал подниматься по скрипучей деревянной лестнице в свою старую квартиру и отапливать ее заготавливаемыми с осени березовыми дровами.

До последнего дня Н.П. Комарь вел интенсивную научную работу, увлеченно занимался любимым делом — преподавал аналитическую химию и химическую метрологию студентам Харьковского университета, руководил коллективом созданной им первой в стране кафедры химической метрологии. Он работал 7 дней в неделю, 12 месяцев в году, без выходных и отпусков. Перерывы случались только во время болезни, но даже в последние годы это происходило не часто. Он заботился о своей физической форме, делал по утрам сложную зарядку, разминая суставы, которые становились все менее послушными. Ничто не предвещало беды. Но утром 29 марта 1980 г. студенты пришли в деканат и сообщили, что Комарь не явился на свою лекцию. Заподозрили самое худшее, пошли к нему домой и узнали, что он скончался накануне ночью, один в своей квартире, оставив предсмертную записку, в которой, в частности, беспокоился о судьбе химической метрологии. Даже в последние минуты он думал о работе, о науке, которой посвятил свою жизнь!

Его научное и педагогическое наследие остается с нами, многие его идеи и замыслы и сегодня сохраняют актуальность, заслуживают продолжения и развития.

Литература

1. Комарь Н.П. Руководство по определению промышленных ядов в воздухе. Под общей редакцией П.И. Долгина. Харьков: Гос. науч.-тех. изд-во Украины. 1934. 141 с.
2. Комарь Н.П. Патрон Гидрокс. Авт. свид. на изобрет. 50230. Оpubл. 31 авг. 1936 г. Класс 78e, 3.
3. Комарь Н.П. Взрывобезопасный электрический светильник. Авт. свид. на изобрет. 189022. Оpubл. 31 авг. 1936 г. Класс 5b, 35.
4. Комарь Н.П. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.8. С.143-148.
5. Комарь Н.П., Киселевский В.В., Туранова Е.Т. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.8. С.149-157.
6. Комарь Н.П., Киселевский В.В., Бехер Р.М. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.8. С.159-165.
7. Комарь Н.П., Киселевский В.В., Эренброд Б.А. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.8. С.167-170.
8. Комарь Н.П. Докл. АН СССР. 1950. Т. 72, №3. С.535-538.
9. Комарь Н.П. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1951. Т.37. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.8. С. 37-41, 43-49, 51-56, 57-60, 61-64.
10. Комарь Н.П. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1954. Т.54. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.12. С. 5-12, 13-30, 31-45, 47-52, 53-60, 61-68, 69-75.
11. Комарь Н.П. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1956. Т.71. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.14. С. 119-128, 129-134, 135-144.

12. Комарь Н.П. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1957. Т.82. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.16. С. 87-94, 95-106.
13. Комарь Н.П. Изв. АН СССР. 1953. Серия физическая. Т.17. №6. С.675-680.
14. Комарь Н.П. Ж.физ.химии.1954. Т.28. №12. С.2142-2151.
15. Комарь Н.П. Учен. зап. Харьк. ун-та. 1957. Т.95. Тр. хим. ф-та и Ин-та химии. Т.18. С. 117-142
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. С.261.
17. Комарь Н.П. Ж.аналит. химии. 1952. Т.7. №6. С.325-340
18. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Гос. изд. физ.- мат. лит. 1960. 430 с.
19. Doerffel K. Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: Deutsches Verlag für Grundstoffindustrie. 1966. Русск. перевод последнего немецк. изд.: Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 262 с.
20. Комарь Н.П., Самойлов В.П. Ж. аналит. химии. 1963. Т.18. №11. С.1284-1290; 1969. Т.24. 8. С.1133-1137; 1969. Т.24. 12. С.1800-1809; 1971. Т.26. № 3. С.437-447; 1982.
21. Комарь Н.П., Самойлов В.П., Залкинд В.М., Степаненко И.А. Ж. аналит. химии. 1982. Т.37. №2. С.349-356.
22. Комарь Н.П., Самойлов В.П. Ж. аналит. химии. 1975. Т.30. №3. С.465-471.
23. Комарь Н.П. Заводская лаборатория. 1963. Т.29. №9. С.1052-1057; 1966. Т.32. №5. С.641-642.
24. Комарь Н.П. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1975. Т.18. №3. С.343-355.
25. Doerffel K. Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. V.361. P.393-395.
26. Комарь Н.П. Ж. аналит.химии. 1978. Т.33. №11. С.2277-2279.
27. Комарь Н.П. Доповіді АН УРСР. Хімія. 1978. №2. С139-141.
28. Комарь Н.П., Козаченко О.Г. Ж. аналит. химии. 1978. Т.33. №10. С.2060-2062.
29. Комарь Н.П., Козаченко О.Г. Ж. аналит. химии. 1981. Т.36. №4. С.646-649.
30. Комарь Н.П., Вовк С.И., Васильева Т.В., Рубцов М.И. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1982. Т25. №7. С.787-789.
31. Бугаевский А.А., Бланк А.Б., Кравченко М.С. Вестник Харьковского национального университета. 2000. №477. Химия. Вып.5(28). С.54-61.
32. Комарь Н.П. В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. К 75-летию акад. А.П.Виноградова. М.: Наука. 1972. С.604-610.
33. Комарь Н.П. Ж. аналит. химии. 1975. Т.30. №3. С.421-442.
34. Комарь М.П., Вовк С.И., Васил'ева Т.В. Доповіді АН УРСР. 1976. Серія Б. Геол., хім. та біол. науки. №4. С.329-332.
35. Комарь Н.П., Кафтанов А.З. Ж. аналит.химии. 1971. Т.26. №11. С.2086-2089.
36. Комарь Н.П., Кафтанов А.З., Дунай Б.А. Электрохимия. 1972. Т.8. №8. С.1177-1179.
37. Комарь Н.П., Кафтанов А.З. Ж. физ. химии. 1973. Т.47. №3. С.643-646.
38. Комарь Н.П., Логинова Л.П. Ж. физ. химии. 1975. Т.49. №9. С.2434-2435.
39. Комарь Н.П., Гудим (Логинова) Л.П. Ж. физ. химии. 1976. Т.50. №9. С.2422-2424.
40. Комарь Н.П., Индык Л.И. Ж. физ. химии. 1976. Т.50. №3. С.680-683; №5. С.1324-1325.
41. Комарь Н.П., Логинова Л.П. Ж. физ. химии. 1977. Т.51. №4. С.965-966.
42. Комарь Н.П., Индык Л.И. Ж. физ. химии. 1977. Т.51. №6. С.1574; №11. С.2934-2935.
43. Комарь Н.П., Старченко А.В., Науменко В.А. Ж.аналит. химии. 1973. Т.28. №4. С.802-804.
44. Комарь Н.П., Егорова С.И. Вестн. Харьк. ун-та. 1975. 127. Химия. Вып.6. С.68-71.
45. Шараф М.А., Иллмен Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Л.: Химия. 1989. 270 с.
46. Н.П.Комарь. Сборник задач, упражнений и вопросов по курсу качественного анализа. Харьков: изд-во Харьк. ун-та. 1954. 224 с.
47. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. 1. Ионные равновесия. Харь- ков: изд-во Харьк.ун-та. 1954. 224 с.
48. Siemiencow G. J. Chem Educ. 1960. V.37. №8. P.409-410.
49. Комарь Н.П. Химическая метрология. 1. Гомогенные ионные равновесия. Харьков: изд- во при Харьк. гос. ун-те изд. объединения «Вища школа». 1983. 208 с.
50. Комарь Н.П. Химическая метрология. 2. Гетерогенные ионные равновесия. Харьков: изд-во при Харьк. гос. ун-те изд. объединения «Вища школа». 1984. 208 с.
51. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л., Цветков А.А. Основы номенклатуры неор- ганических веществ. М.: Химия. 1983. 112 с.

А.Б.Бланк

НИКОЛАЙ ПЕТРОВИЧ КОМАРЬ*

Имя Николая Петровича Комаря, профессора, доктора химических наук, видного советского ученого и педагога хорошо известно в нашей стране и за ее пределами. Воспитанник Харьковского Университета, Н.П.Комарь более 40 лет посвятил науке. Диапазон его исследований в области химии чрезвычайно широк и затрагивает как глубокие теоретические проблемы, так и насущные вопросы практики. Какой бы проблемой ни занимался Н.П.Комарь, для него характерно стремление разрешить проблему на уровне самых современных воззрений в данной области, всегда идти вглубь вопроса и доводить начатое дело до конца. Еще до войны Н.П.Комарь разработал основные методы анализа воздуха промышленных предприятий и на основе своих исследований теории взрывных процессов внедрил на шахтах Донбасса взрывной патрон своей конструкции. С начала Отечественной войны Н.П.Комарь включается в выполнение ряда специальных заданий. В послевоенные годы Н.П.Комарь выдвигает и разрабатывает вместе с сотрудниками новую проблему большой научной важности «Спектрофотометрия многокомпонентных систем». Эти работы дали необходимые теоретические предпосылки для колориметрического и спектрофотометрического анализа металлов.

Чувство нового никогда не покидает Н.П.Комаря и он всегда, особенно в последние годы, выступает за внедрение математических методов в химию. Химия завтрашнего дня — это наука, основанная на точных расчетах, и проф. Комарь — специалист в области аналитической химии — утверждает в своих работах, посвященных философским проблемам, что аналитическая химия — это наука об измерении химической формы движения материи, т.е. химическая метрология. Разработанные Н.П.Комарем новые метрологические обоснования и подход к изучению химических равновесий позволила начать в университете глубокие исследования систем, широко применяемых в химии. Эти работы преследуют цель определить термодинамические константы процессов в растворах, что является жизненно необходимым для расчетов в химических производствах.

Подход к решению научной проблемы нашел отражение и в педагогической деятельности Н.П.Комаря. Каждая его лекция, учебники и монографии отражают самые современные воззрения в аналитической химии основаны на математических расчетах. Этот подход, по мнению советских и зарубежных авторов, является характерным для харьковской школы аналитиков, которой руководил Н.П.Комарь.

Непримиримый и принципиальный в деловых вопросах, Николай Петрович, в то же время, чуткий, кроткий и обаятельный человек. Он заслуженно пользуется любовью и большим авторитетом среди студентов, сотрудников и своих многочисленных учеников, среди которых многие — кандидаты и доктора наук.

* Предлагаемая читателю заметка была написана 30 лет назад, к 70-летию ученого. Время часто меняет оценки, приоритеты и авторитеты, но роль Н.П.Комаря в развитии и становлении как химической науки, так и химического факультета переоценке не подлежит, как это видно из приведенной выше статьи профессора А.Б.Бланка.

Кристалльная честность, принципиальность, трудолюбие и юношеский задор Н.П.Комаря, делают его прекрасным примером для советского студенчества, примером настоящего советского ученого.

В.С. Черный,
декан химического
факультета в 1966-1970 гг.



Ученый совет химического факультета второй половины 60-х годов.
Сидят (слева направо): В.Ф.Лаврушин, Д.Н.Грицан, А.П.Зайцев,
В.С.Черный, Н.П.Комарь, Г.Р.Виногоров, В.П.Корниенко, Н.Е.Григорьева.
Стоят (слева направо): В.В.Александров, А.П.Адамович, В.Н.Толмачев,
Б.А.Задорожный, В.М.Никитченко, С.В.Цукерман.

ОН И НАШ ТОЖЕ

к 100-летию со дня рождения Н.П.Комаря

При первом чтении эти заметки в лучшем случае могут вызвать улыбку, а, возможно, и недоумение — так мало тут о глубокоуважаемом Николае Петровиче и много об авторе воспоминаний. Но проникнитесь духом того времени и возрастом участников — известный всему миру ученый и делающий первые шаги молодой специалист. Но взгляд со стороны, особенно по прошествии многих лет, сохранивших в памяти эти контакты, показывает, как велика может быть роль случая. Ведь в этих воспоминаниях видно и отношение сильных мира сего, признанных в 60-е годы аналитиков, к Николаю Петровичу. Часто именно их поведение корректировало наше отношение к ученым.

Моя первая встреча с Николаем Петровичем Комарем была заочной, произошла она в сентябре 1958 г., а вызвана была событиями весны 1958 г. Я был студентом IV курса химического факультета МГУ, и когда в марте того года встал вопрос о распределении по кафедрам, у меня сомнений не было — только кафедра аналитической химии и только лаборатория аналитической химии редких элементов, которую возглавлял один из самых молодых профессоров химического факультета Алексей Иванович Бусев. Уже в те годы он был научным редактором «Журнала аналитической химии», знал аналитиков Советского Союза и поддерживал с ними тесные контакты.

К моменту распределения по кафедрам у меня накопился опыт работы в аналитической химии: в 1956 г. я выполнял экспериментальную курсовую работу «Диэтилдитиофосфат никеля как реагент для гравиметрического определения свинца», в 1957 г. — «Бета-динафтиокарбазон», которая шла параллельно с курсовой, утвержденной кафедрой органической химии, — «Акридиновый оранжевый». Обязательное условие таких курсовых трехстадийный синтез бета-динафтилтиокарбазона — был выполнен: 1) нитрование нафталина (с разделением 1- и 2-нитронафталинов); 2) восстановление 2-нитронафталина по реакции Зинина и выделение 2-аминонафталина; 3) получение бета-динафтилтиокарбазона реакцией 2-аминонафталина с сероуглеродом (я опускаю длительные стадии получения 2-нафтилгидразина). Долго не удавалось получить 2-аминонафталин, что-то мешало, и он был не розовым, а коричневым. К защите курсовой все получилось, хотя канцерогенность аминонафталина, ядовитость сероуглерода мало привлекали, а до экстракционной фотометрии с применением нового реагента было еще далеко.

И вдруг в апреле 1958 г. мужчин-аналитиков вызывает заместитель декана по спецчасти Н.В.Костин и сообщает, что все мы будем аналитиками-радиохимиками, со своим учебным планом, дополнительными лекционными и практическими курсами, находиться будем в распоряжении Министерства среднего машиностроения, а заканчивать факультет в январе 1960 г., после обучения на факультете в течение пяти с половиной лет. Таких нас было семеро, и настроение поднялось не сразу. Я иду к Алексею Ивановичу и с грустью сообщаю о новом распределении, а он почему-то улыбается. А потом и говорит: "Это же очень хорошо, вы сможете работать не только с редкими элементами, но и с «закрытыми», например, с торием. Для него мало чувствительных реакций, а это очень важный в ядерной энергетике элемент». И он попросил лаборанта дать мне немного нитрата тория, а в качестве реагента предложил изучать 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), сказав, что истоки его синтеза относятся к концу 10-гг., а автор синтеза — А.Е.Чичибабин. В то время это был для нас кумир-органик, вышел двухтомник его учебника по органической химии, мы все по нему занимались и очень высоко ценили. А.И.Бусев был автором одной из первых публикаций по применению реагентов этой группы в аналитической химии [1]. Предупредив, что синтез сложен, хотя и связан с диазотированием 2-аминопиридина, а готового ПАР в лаборатории очень мало, Алексей Иванович распорядился выдать мне 0,1 г ПАР.

Слабо ободренный, да еще с возросшей учебной нагрузкой, я начал изучать реакцию тория с ПАР. Эта работа находилась в русле исследований кафедры аналитической химии, поскольку была связана и с развитием аналитической химии редких элементов, и с фотометрией, и с определением низких концентраций, а кроме того, сочетала неорганическую, аналитическую, органическую и физическую химию, в новом для меня ракурсе. А я всегда тяготел к получению окрашенных растворов, и зрение быстро острым цве-

точувствительным. Первые же опыты показали, что ПАР – интересный реагент: сам желтого цвета, комплекс розового цвета, контрастность реакции 85 нм, широк диапазон оптимального pH. Оставалось определить чувствительность. Параллельно с этим начинался практикум по химии урана, где предстояло определить стехиометрию молибдата уранила методом кондуктометрического титрования. Уран учитывали еще строже, централизованно по факультету, поэтому приходилось собирать и осадки, и фильтраты. Воспользовавшись этим, я добавил к фильтрату несколько капель ПАР и получил раствор ярко-малинового цвета. Это было потрясением! Сразу же начал изучать комплексообразование урана (VI) с ПАР и полностью изучил его, решив эту реакцию сделать темой дипломной работы. И снова встал вопрос об определении чувствительности. В те годы лекции по спектрофотометрии читала профессор В.М.Пешкова. Она поддерживала тесные научные контакты с главой аналитической химии на Украине академиком А.К.Бабко и школой Киевского университета, поэтому на консультации предложила использовать метод Бабко, а еще лучше – выделить комплекс в твердом виде и приготовить раствор по точной навеске. Однако комплексы были координационно-ненасыщенными, не экстрагировались неполярными растворителями, хорошо растворялись в воде, концентрирование упариванием приводило к изменению состава из-за изменения чисел гидратации.

И тут снова помог Алексей Иванович. Он назвал работы [2,3], в которых Н.П.Комарь описывал свой метод определения истинного молярного коэффициента поглощения и констант устойчивости комплексов, а В.Н.Толмачев предлагал графический вариант этих методов. Для урана определять их было поздно, так как статья находилась в печати (с 23.06.59 г.) [4], а для тория молярный коэффициент поглощения составил $3.84 \cdot 10^4$ по методу [2] и $4.07 \cdot 10^4$ по методу [3], что позволяло отнести реакцию к чувствительным [5] (поступила в редакцию 17.04.60 г.). Этот же метод позже был применен к комплексам индия с ПАР и ПАН [6] и дал результаты, которые позже были подтверждены другими учеными и другими методами.

Доклад при защите дипломной работы, а затем на научном семинаре кафедры о новом методе изучения комплексов привлек внимание, и метод Н.П.Комаря начали использовать в МГУ.

В те же годы общий курс по аналитической химии практически без замен читал академик И.П.Алимарин, спецкурсы по фотометрическим методам профессор В.М.Пешкова, а по органическим реагентам доцент В.И.Шленская. В 1960-67 гг. мы меняли учебные планы, больше внимания уделяли инструментальным методам, в том числе при исследовании комплексообразования. Примерно к этому времени относится и усиление внимания со стороны кафедры к Н.П.Комарю, поскольку его работы начал публиковать «Журнал аналитической химии» [7,8], а до этого были интересные публикации в «Ученых записках...» [9]. Имя Н.П.Комаря все чаще упоминали не только в связи с методом, но и с метрологическим подходом к аналитическим результатам. Об этом скажу ниже.

В 1963-64 гг., сейчас точно не помню, Алексей Иванович сказал мне, что к нему придет Николай Петрович и будет возможность побеседовать с ним. Это было в мае-июне, стояла жара, цветники у МГУ благоухали. К химическому факультету подъехала «Волга», шофер – А.И.Бусев (он был инвалидом войны, ходил с протезом, машина была переделана на ручное управление, а водителем он оказался классным), кроме него два пассажира. Почему-то они мне показались похожими друг на друга — не только по комплекции, но и по поведению. Это были Николай Петрович Комарь и Александр Анатольевич Бугаевский. Согласитесь, есть между ними внешнее сходство.

Гости поднялись в кабинет, а пока я ходил в лабораторию за оттисками, их угощали холодным молоком, приобретенным на талоны по вредности. При открытых окнах, цветущих деревьях, жаре и холодном молоке, с удовольствием выпиваемом мужчинами, картина была домашней, непринужденной. Я подарил Николаю Петровичу оттиски двух работ с применением его метода, поблагодарил хотя за косвенную, но действенную помощь. Меня покорило его смущение, и я часто вспоминаю его взгляд.

Спустя много лет могу вспомнить и отношение Ивана Павловича Алимарина к Николаю Петровичу. Например, Иван Павлович в доказательство доброго отношения к Н.П.Комарю порекомендовал нам использовать его метод для определения констант диссоциации хлорфосфоназо III [10]. Сторонник объединения разделов аналитической химии

(качественный, количественный анализ, физико-химические методы анализа), Иван Павлович не мог объяснить существования двух кафедр в ХГУ, в 1961 г. очень приветствовал это объединение, но был очень огорчен переименованием в 1967 г. кафедры аналитической химии в кафедру химической метрологии. И хотя кафедра аналитической химии МГУ все больше уделяла внимания метрологии, хемометрике, в том числе с использованием рекомендаций Н.П.Комаря, Иван Павлович считал, что для нас важнее метрология в аналитической химии, а не аналитическая химия в метрологии. Эти взгляды нашли поддержку и отражение в нашем учебнике [11].

Позже добрые взаимоотношения наших учителей повлияли на наши взаимоотношения с учениками Николая Петровича – А.А.Бугаевским, И.Г.Перьковым, Н.О.Мchedловым-Петросяном. При встречах и в переписке мы не только обменивались оттисками работ или сетовали на превратности судьбы, но чаще вспоминали добрыми словами наших строгих и доброжелательных учителей, не только учителей в науке, но и в жизни. Нам было у кого и чему учиться!

Литература

1. Бусев А.И. Журн. аналит. химии. 1957. Т.12. С.386.
2. Комарь Н.П. Уч.зап.Харьковск.ун-та.Т.37. Тр. Ин-та химии. 1951. Т.8. С.51, 57.
3. Толмачев В.Н. Там же. С.65.
4. Бусев А.И., Иванов В.М. Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1960. №3.С.52.
5. Бусев А.И., Иванов В.М. Изв.вышш.учебн.заведений. Химия и хим.технол. 1961. Т.4. С.914.
6. Бусев А.И., Иванов В.М. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол. 1962. Т.5. С.202.
7. Комарь Н.П. Журн.аналит.химии. 1962. Т.7. С.325.
8. Комарь Н.П. Журн.аналит.химии. 1975. Т.30. С.421.
9. Комарь Н.П. Уч. зап. Харьковск. ун-та. Т.133. Тр. ин-та химии. 1963. Т.19. С.9,21,28.
10. Фадеева В.И., Алимарин И.П., Иванов В.М. Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1963. №5. С.44.
11. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Изд.2-е./ Под ред. акад. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 1999.

Профессор кафедры аналитической химии
химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова
В.М.Иванов



На симпозиуме в ГЕОХИ (50-е годы); слева направо:
А.К.Бабко, И.В.Тананаев, Н.П.Комарь, К.Б.Яцимирский

ЕВГЕНИЙ НИКИТИЧ ГАПОН (1904-1950)



Евгений Никитич Гапон был одним из наиболее выдающихся представителей Харьковской физико-химической школы. Он родился 23 января 1904 г. в селе Васильево Екатеринославской губернии, в 1920 г. закончил Полтавское реальное училище, и в 1924 г. был зачислен студентом ХИНО. Уже в следующем году, после доклада о теории комплексных соединений, сделанного им на заседании Харьковского Физико-Химического общества, студент Е.Н. Гапон был зачислен одновременно и в аспирантуру; как ХИНО, так и аспирантуру Евгений Никитич закончил в 1927 г.

Примечательно, что уже к этому моменту Гапон успел опубликовать более дюжины полновесных научных статей, причем не только в советских, но и в международных журналах. Одну из своих первых научных работ (о диффузии неэлектролитов) Евгений Никитич выполнил совместно с ведущим харьковским физико-химиком Г.Е. Мухиным. С 1928 года Гапон читает курс термодинамики студентам ХИНО, а с 1929 г. возглавляет кафедру химии Харьковского медицинского института.

За период 1925–1932 гг. им было опубликовано 58 статей (почти исключительно — без соавторов). Круг научных интересов Е.Н. Гапона был даже для того времени поразительно широк. Исследования его были посвящены вопросам термодинамики, кинетики и механизма химических реакций, гидратации, диффузии, комплексообразования, кристаллизации, полимеризации, электрохимии, коллоидной химии, фотохимии, теории фотографического процесса и даже строения атомных ядер («теория Гапона–Иваненко»).

В 1930 г. Е.Н. Гапон избирается по конкурсу профессором и заведующим кафедрой физической и коллоидной химии Московской сельскохозяйственной академии им. Тимирязева, сменив на этом посту почетного академика, знаменитого русского физико-химика Ивана Алексеевича Каблукова. В этой должности Евгений Никитич и проработал до конца жизни. С 1932 г. он также заведует физико-химической лабораторией Всесоюзного института им. акад. Гедройца.

Доктором наук (без защиты диссертации) Евгений Никитич стал в 1936 г., а двумя годами ранее получил звание профессора. Помимо преподавания в Тимирязевской сельхозакадемии он читал курсы физической и коллоидной химии, а также спецкурс «Строение материи» в различных высших учебных заведениях СССР, является соавтором известного учебника, выдержавшего с 1935 по 1949 гг. 4 издания (И.А. Каблуков, Е.Н. Гапон, М.А. Гриндель. Физическая и коллоидная химия). Перу Е.Н. Гапона принадлежат также учебники «Неорганическая химия для медиков» и «Физическая химия для медиков» (1932).

В последние годы разрабатывал главным образом вопросы ионного обмена и адсорбции, гидратации ионов и почвоведения, изучал механизм фиксации атмосферного азота микроорганизмами. В годы Великой Отечественной войны Евгений Никитич заинтересовался приобретшей особое значение в тот период проблемой консервации крови и получил в этой области ряд важных результатов.

Среди достижений Гапона, особо важных для физико-химии, можно выделить следующие: 1) им было предложено уравнение обменной адсорбции (ЖОХ. 1933. Т.33. Стр.145; Колл. журн. 1937. Т.3. Стр.859), известное как «уравнение Гапона»; 2) была выявлена

связь между энтропией гидратации иона и положением соответствующего элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева; 3) на основании своих работ по гидратации он, по определению Н.А. Измайлова («Из истории отечественной химии». Харьков: Изд. ХГУ, 1952. С.311), подошел к решению вопроса об абсолютном нуле электродных потенциалов (по этому вопросу см. также книгу А.Н. Фрумкина «Потенциалы нулевого заряда». М.: Наука, 1982. С.24); 4) совместно с Т.Б. Гапон (Журнал прикладной химии. 1948. Т.21. С.937; Успехи химии. 1948. Т.17. С.452) сформулировал основы метода осадочной хроматографии ионов и разработал первую классификацию видов хроматографии (см. также: В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. «Выдающиеся химики мира». М.: Высшая школа, 1991. С.605; Химическая Энциклопедия. М.: Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия», 1992. Т.3. С.413).

Е.Н. Гапон успел за свою недолгую, но яркую и необычайно плодотворную жизнь сделать очень и очень многое. Им опубликовано около 170 научных работ и подготовлено 20 кандидатов наук.

Подробное описание жизни и деятельности Евгения Никитича выполнено профессором Харьковского университета Александром Тимофеевичем Давыдовым (В кн. «Из истории отечественной химии». Харьков: изд. ХГУ, 1952, стр. 186-197), а библиографию трудов можно найти в статье-некрологе А.В. Фроста (Успехи химии. 1950. Т.19. Вып. 3. С.389-392.).

Умер Евгений Никитич 50 лет тому назад, 10 февраля 1950 г., в Москве.

Н.О. Мchedlov-Петросян

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ПОСВЯЩЕННАЯ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА Н.П.КОМАРЯ

16-19 мая 2000 г. в Харькове в Институте монокристаллов НАН Украины состоялась Всеукраинская конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения профессора Н.П.Комаря. Организаторы конференции – Министерство образования и науки Украины, Национальная академия наук Украины, Научный совет по аналитической химии НАН Украины, Институт монокристаллов НАН Украины, Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина. Спонсорскую поддержку конференции оказала компания INTERNTECH Corporation.

В программу конференции было включено 310 докладов 583 авторов из Украины, России, Беларуси, Вьетнама и Германии. В работе конференции приняли участие свыше 200 человек, представляющих научные учреждения, высшие учебные заведения и промышленные предприятия различных регионов Украины (Харьков, Киев, Одесса, Днепропетровск, Львов, Ужгород, Донецк, Николаев, Херсон, Тернополь, Запорожье, Симферополь, Луцк, Днепродзержинск, Мариуполь и др.), а также ученые Российской Федерации (Москва, Санкт-Петербург, Омск, Иркутск, Воронеж) и Беларуси (Минск).

Издан сборник тезисов всех докладов, включенных в программу конференции (334 с., 350 экземпляров).

Было заслушано 29 пленарных и 39 устных докладов, в том числе доклады по материалам готовящихся к защите докторских диссертаций по аналитической химии А.В.Дрозда, С.А.Куличенко, Л.П.Логиновой, С.Б.Мешковой, М.В.Милюкина, а также ряда кандидатских диссертаций. 118 докладов было представлено на стендовой секции.

Центральное место на конференции заняли доклады, связанные с развитием идей Н.П.Комаря о химической метрологии как совокупности путей и средств обеспечения достоверности определения химического состава исследуемых объектов. По мнению участников конференции концепция химической метрологии во многом предвосхитила сформировавшуюся позднее хеометрику, плодотворность которой применительно к задачам аналитической химии сегодня общепризнана.

Этой проблематике были посвящены вызвавшие значительный интерес доклады А.Б.Бланка «Николай Петрович Комарь. Очерк научной биографии», Ю.В.Холина «Два века химической метрологии и современное искусство анализа данных», Л.П.Логиновой «Градуировка ионометрических установок. Развитие метода Н.П.Комаря», А.А.Бугаевского «Приближенные оценки равновесного состава растворов», А.А.Бугаевского, А.Б.Бланка и М.С.Кравченко «Обеспечение единства измерений химического состава и «иодная единица», В.И.Вершинина с соавт. «Компьютерное моделирование комплексометрического титрования», Нгуен Тинь Дунга с соавт. «Расчет кислотно-основных равновесий в многокомпонентных системах», А.В.Дрозда «Случайные и систематические погрешности спектрофотометрии», Ю.М.Дедкова с соавт. «Изучение метрологических характеристик арбитражного метода определения ХПК». П.А.Верховодов обратил внимание аналитиков на необходимость аккредитации аналитических лабораторий по стандартам ISO. В.И.Карманов остановился на особенностях метрологической аттестации методик рентгенофлуоресцентного анализа материалов.

Ряд докладов был посвящен изготовлению и аттестации стандартных образцов состава. Л.И.Ковальчук рассказала о стандартных образцах ионов металлов, анионов и органических соединений, выпускаемых Опытным производством Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины. В докладе В.П.Антоновича с соавт. была изложена методология создания стандартного образца гуминовых кислот.

Из многочисленных докладов, посвященных изучению химических равновесий, имеющих значение для аналитической химии, отметим доклады Н.О.Мchedлова-Петросяна «Ионные равновесия в организованных растворах», А.А.Бугаевского и А.А.Дрозда «Равновесия комплексообразования ионов щелочноземельных металлов с хлорфосфоназо III», работу И.Е.Калиниченко и Л.М.Демуцкой, впервые установивших природу продуктов известной реакции аммиака с реактивом Несслера, доклад Л.А.Григоряна и Н.С.Ованесяна

«Исследование строения соединений основных красителей с анионными комплексами», работу Ю.Ф.Педаша и В.А.Захожая с соавт., которые рассчитали химический состав атмосфер субзвезд.

Аналитические возможности ИК-Фурье спектроскопии рассмотрел А.В.Беляев, многоэлементной атомно-эмиссионной ИСР-спектрометрии — К.Н.Беликов с соавт. А.С.Алемасова с соавт. обосновала преимущества применения металлокомплексных модификаторов в атомно-абсорбционном анализе. Н.Н.Гребенюк предложил использовать измерения электронных спектров поглощения газообразных молекул при помощи атомно-абсорбционного спектрометра с графитовой печью для устранения погрешностей, обусловленных неселективным поглощением света. Прямому атомно-абсорбционному определению микропримесей в SiO_2 был посвящен доклад А.Н.Захария и А.Н.Чеботарева. Те же авторы рассмотрели перспективы применения в анализе молекулярно-эмиссионной спектроскопии. М.Л.Гецина и В.В.Ягов для атомно-эмиссионного определения примесей металлов в потоке электролита предложили новый источник атомизации и возбуждения — капельно-искровой разряд.

Обзорный доклад о возможностях и тенденциях развития рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) сделал А.Г.Ревенко. П.А.Верховодов рассмотрел природу дифракции при РСФА. В докладе Л.П.Экспериановой с соавт. были изложены результаты физико-химического исследования процесса получения квазитвердых излучателей на основе желатина для РСФА водных растворов и органических экстрактов. В.В.Левенец с соавт. на примере определения РЗЭ показал возможности использования характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого ускоренными заряженными частицами. Для повышения чувствительности определения радиоактивных примесей в воде А.И.Андрющенко с соавт. предложила объединить процесс концентрирования радионуклидов и измерения их активности, используя органический сцинтиллятор со сквозными порами, модифицированный селективным сорбентом.

Значительное число докладов, представленных на конференции, было посвящено электрохимическим методам анализа. Возможности инверсионной вольтамперометрии в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды рассмотрены в докладах Г.А.Бабич и Е.П.Кисиль с соавт., И.С.Кратенко и А.Л.Спектора с соавт., С.О.Козиной, Н.А.Суровой. Полярографии органических реагентов и их комплексов с ионами металлов были посвящены работы Л.О.Дубенской и Г.Д.Левицкой с соавт., а также А.М.Аришкевича с соавт. А.Е.Васюков сделал доклад на тему «Электрохимические методы оценки буферной емкости поверхностных водных экосистем». Я.И.Коренман, Е.А.Подolina и Л.А.Харитоновна предложили селективные экстракционно-электрохимические методы определения фенольных соединений в очищенных сточных водах, Л.П.Цыганок и В.И.Ткач с соавт. — электрохимические методы определения биоактивных органических веществ. Новым электротитриметрическим методам были посвящены доклады Е.Ю.Вашкевич и Ф.М.Тулупы, а также В.И.Супрунович с соавт.

Предложены и исследованы ионоселективные электроды для экспрессного определения различных неорганических и органических веществ в растворах, в частности, в пищевых продуктах и биологических средах (доклады Я.Р.Базеля с соавт., Я.И.Студеняка с соавт., В.В.Болотова, Е.Г.Кизим и М.А.Зареченского, В.В.Егорова и Е.М.Рахманько с соавт., Ф.А.Чмиленко, И.В.Коробова и Л.Н.Даниленко, С.И.Кричмара с соавт.). Е.М.Рахманько и В.В.Егоров с соавт. разработали полуавтоматический ионометрический анализатор сыворотки крови, Б.К.Зуев с соавт. — кулонометрический экспресс-анализатор для определения суммарного содержания органических веществ в воде. Ионометрические сенсоры для определения H_2S , SO_2 , NO_2 в воздухе предложил С.И.Кричмар с соавт. Р.П.Панталер с соавт. изучил условия дистилляционно-кулонометрического определения сульфатов в оксиде алюминия и монокристаллах сапфира.

Возможности аналитического применения электрохимической люминесценции, основанной на испускании света при фарадеевском электролизе растворов электрохемилюминофоров, рассмотрены в докладах Н.Н.Рожицкого с соавт. В.В.Ягов и И.И.Коварский представили доклад «Электролюминесценция тяжелых металлов на электродах с барьерными слоями и ее применение в анализе».

В серии докладов И.М.Коренмана с соавт. предложены пьезокварцевые и объемно-акустические сенсоры для определения различных органических токсикантов в воздушной среде. В.С.Севастьянов, Н.Е.Бабулевич и Е.В.Фатюшина рассмотрели влияние остаточной атмосферы на результаты лазерного масс-спектрометрического анализа. Нетрадиционные физические методы предложили использовать для анализа материалов Г.П.Богатырева с соавт. и А.М.Брынза с соавт.

В обзорном докладе Ф.А.Чмиленко, а также серии докладов Ф.А.Чмиленко с соавт. рассмотрены возможности ускорения стадии пробоподготовки при помощи таких физических воздействий на анализируемое вещество, как плазмохимическая обработка, ИК-, ультразвуковое и микроволновое излучения.

Ряд докладов был посвящен теории и практике спектрофотометрических и люминесцентных методов анализа. И.М.Баскир и А.В.Дрозд сопоставили различные критерии выбора аналитических длин волн в многокомпонентной спектрофотометрии, А.Б.Вишенкин обсудил условия анализа спектров родственных соединений. В.П.Антонович, Н.А.Чивирева, О.Н.Ласовская и Н.Н.Голик рассмотрели возможности использования плеча в УФ-спектрах поглощения органических соединений для их идентификации. О.Л.Маковецкий и О.О.Маковецкий показали перспективность метода фотометрического анализа с переменной толщиной поглощающего слоя. И.Е.Калиниченко сделал доклад на тему: «Дифференцирование в фотометрии: опыт применения в анализе воды». В.К.Зинчук и О.М.Стадничук рассмотрели возможности применения пероксимоносерной кислоты в фотометрическом и хемилюминесцентном анализе. В докладах ученых ужгородской аналитической школы С.Ю.Чундака, Я.И.Студеняка, Й.С.Балога, Я.Р.Базеля, Д.И.Молнара, Ж.О.Кормоша и др. излагались результаты исследований ионных ассоциатов в качестве новых аналитических форм для селективного и высокочувствительного определения различных переходных металлов. Фотометрическому определению ПАВ были посвящены работы А.В.Дрозда с соавт., А.Н.Вакулич и Л.П.Цыганок, Е.Р.Фалендыш с соавт., Ф.А.Чмиленко с соавт., Е.П.Жильцовой, Ф.Г.Валеевой и Р.А.Шагидуллиной с соавт., применению ПАВ для модификации свойств аналитических реагентов – обзорный доклад С.А.Куличенко, а также доклады Ф.А.Чмиленко, Л.П.Жук и Т.С.Чмиленко, А.Б.Миргородской, Р.А.Шагидуллиной и Е.П.Жильцовой с соавт. В.Г.Климов, И.О.Пацай и О.М.Гута предложили селективный спектрофотометрический метод определения цистеина в присутствии других аминокислот, В.Ю.Хохлов с соавт. – спектрофотометрический метод определения ароматических и гетероциклических аминокислот при их совместном присутствии, И.И.Сахнюк и О.М.Гута – новый метод определения тиольных соединений по их реакции с солями 10-метилакридиния. Е.Ю.Колос, И.Л.Плаксиенко и Ф.М.Тулупа разработали простой спектрофотометрический метод определения активного хлора в питьевой воде, А.Н.Вакулич и Л.П.Цыганок – метод определения низких концентраций фосфора и вольфрама в молибденовых матрицах. П.К.Спицын предложил спектрофотометрические методы определения примесей РЗЭ в редкоземельных металлах и оксидах. Новые фотометрические методы определения бора рассмотрены в докладах Т.И.Ивковой, Р.П.Панталера и И.Щербакова, а также А.Н.Еняшина и Т.В.Суровой с соавт.

Ф.А.Чмиленко и А.Н.Бакланов рассмотрели возможности использования в анализе сонолюминесценции, возникающей при воздействии на растворы ультразвука, А.М.Кацев – возможности биолоуминесцентного анализа, основанного на измерении интенсивности свечения живых фотобактерий и хемилюминесценции реакций с участием выделенного из фотобактерий фермента. Г.И.Романовская, М.В.Королева, А.Н.Блинов и Б.К.Зуев представили доклад на тему «Лазерно-индуцированная фосфориметрия при комнатной температуре для селективного определения полициклических ароматических углеводородов в смесях». Люминесцентной спектроскопии лантаноидов были посвящены доклады ученых одесской аналитической школы – Ю.В.Коровина и Н.В.Русаковой, С.В.Бельтюковой с соавт., З.М.Топиловой, С.Б.Мешковой и В.П.Антоновича с соавт.

Новые визуально-тестовые методы определения различных органических и неорганических веществ предложили Р.П.Панталер, и Т.И.Ивкова с соавт., В.В.Сухан, О.А.Запорожец и О.Ю.Наджафова с соавт., Ю.И.Сизых.

Каталитическим методам анализа были посвящены доклады Л.П.Тихоновой и С.В.Росохи с соавт. (определение платиновых металлов), Н.Л.Егоровой, А.Б.Бланка и

И.В.Пуляевой (определение сульфит-ионов), Л.И.Михайловой, И.В.Пуляевой, А.В.Дрозда и И.М.Баскира (совокупное определение фосфат- и карбонат-, а также борат- и карбонат-ионов).

Представленные на конференции доклады А.А.Бугаевского и И.М.Баскира с соавт., С.А.Куличенко и В.В.Сухана с соавт., Й.Й.Ятчишина с соавт., В.П.Черных с соавт. показывают, что титриметрия продолжает занимать достойное место среди методов прецизионного аналитического контроля материалов, пищевых продуктов и фармацевтических препаратов.

Значительное число докладов было посвящено различным вариантам хроматографии. Применение статистических критериев для хроматографической идентификации компонентов сложных смесей было рассмотрено в докладе В.И.Вершинина с соавт., обработка хроматографической информации с использованием многопараметрического метода наименьших квадратов – в работе А.В.Дрозда, Ю.Н.Бовдуя и В.А.Науменко. Наибольшее число работ было посвящено применению в анализе ВЭЖХ (В.С.Бильчук, Ф.А.Чмиленко и И.Н.Плахотный, Л.И.Савранский и В.В.Сухан с соавт., Е.С.Назарова с соавт., О.Я.Смирнова и Й.Й.Ятчишин с соавт., Г.С.Заславская, Т.В.Васильева и Л.Е.Никишина, И.П.Полюжин с соавт., А.В.Сериков, В.Г.Березкин и И.В.Гогоман, В.А.Науменко с соавт., С.В.Сур и А.Г.Макаренко с соавт., В.П.Дмитриков с соавт., А.В.Шовковий с соавт.) и газовой хроматографии (Т.Н.Ковальчук и А.Н.Чеботарев, Н.Н.Сироткина с соавт., Л.В.Казмирчук и Л.О.Лебединец, С.М.Сухарев и О.Ю.Сухарева, В.Ф.Апраксин и Б.А.Чакчир, В.А.Науменко с соавт., С.В.Лачин и А.Е.Васюков, О.В.Гудзь и О.Д.Кокта с соавт.). Возможности хромато-масс-спектрометрии сложных смесей рассмотрели М.В.Милюкин, а также В.А.Науменко с соавт., обращеннофазовой хроматографии – Н.Р.Сумская, С.В.Положишник и Ю.В.Холин. Новые методы детектирования при хроматографическом разделении компонентов предложили Р.П.Линник и О.А.Запорожец, а также С.В.Бельтюкова с соавт.

Известно, что по данным наукометрии хроматография является в настоящее время наиболее распространенным гибридным методом анализа. Представленные на конференции работы позволяют думать, что наблюдавшееся ранее серьезное отставание аналитиков бывшего СССР от мирового уровня развития хроматографических методов и на Украине, и в России успешно преодолевается.

Еще одним показателем того, что по некоторым направлениям наша аналитическая химия занимает достойные позиции в современном мире, является развитие в последние годы методов концентрирования, основанных на использовании химически модифицированных сорбентов. Представленные на конференции доклады показывают, что наиболее серьезных успехов в этой области достигла школа аналитиков Киевского университета им. Тараса Шевченко, возглавляемая В.В.Суханом и Б.И.Набиванцем. Развитые этой школой методы сорбционного концентрирования примесей на твердофазных реагентах, иммобилизованных на кремнеземах, пенополиуретанах, нафталине прекрасно сочетаются с такими методами анализа концентратов, как отражательная спектрофотометрия, флуориметрия и рентгенофлуоресцентная спектрометрия. Автор одного из докладов этой серии – О.А.Запорожец показала, что сорбенты, получаемые путем адсорбционного закрепления на силикагеле хромофорных и люминесцентных реагентов, по своим химико-аналитическим свойствам не уступают сорбентам, получаемым более сложным синтетическим способом. Аналитическому применению твердофазных реагентов посвящены также доклады Е.Е.Костенко и М.И.Штокало, Г.В.Терлецкой и Т.О.Богословской. Различные аспекты сорбционного концентрирования рассмотрены в работах С.А.Мечковского с соавт., Г.В.Грищука с соавт., Н.А.Мельник.

Кристаллизационно-фотометрическому определению анионных примесей в чистой и природной воде, разделению трех- и шестивалентного хрома при направленной кристаллизации природной воды были посвящены доклады Л.П.Экспериандовой и А.Б.Бланка с соавт., экстракционному концентрированию органических примесей – работы Я. И. Коренмана с соавт. В серии докладов Е.М.Рахманько с соавт. изложены результаты изучения анионнообменной экстракции гелогенидных комплексов ряда металлов. И.А.Шевчук с соавт. предложил новые экстрагенты с пониженной летучестью, с пониженной растворимостью в воде. Оригинальный метод определения сульфит- и тиосульфат-ионов с при-

менением газовой экстракции летучих соединений и хемилюминесцентным окончанием разработал О.В.Зуй. Из других методов концентрирования определяемых компонентов на конференции были представлены отгонка с водяным паром после пирогидролита (С.Н.Зими́на), ионная флотация (И.С.Плаксии́нко с соавт.), экстракция подвижных форм элементов из почвенного материала растворами кислот, окислителей и комплексообразующих реагентов (А.И.Самчук).

На конференции были обсуждены вопросы преподавания аналитической химии в вузах различного профиля. Наибольшее внимание привлек доклад В.И.Вершинина и Т.Н.Шеховцовой с соавт. «Содержание специализации по аналитической химии и дополнительные образовательные программы». Изложенные в докладе опыт преподавания этой дисциплины в ряде университетов и технических вузов РФ и результаты работы Комиссии по преподаванию аналитической химии, работающей в рамках соответствующего Научного совета РАН, вызвали большой интерес ученых и преподавателей вузов Украины и будут использованы ими в практической работе.

Результаты конференции показывают, что, несмотря на многочисленные проблемы сегодняшнего дня, химики-аналитики Украины, а также России и Беларуси – ученые, преподаватели вузов, работники промышленных предприятий и природоохранных лабораторий успешно разрабатывают теоретические и методические проблемы аналитической химии, обеспечивают надежный химико-аналитический контроль сырья, материалов, объектов окружающей среды и лекарственных препаратов, являясь посредниками между изготовителями продукции и ее потребителями, делают все от них зависящее для сохранения и развития имеющих мировую известность научных школ, повышения уровня преподавания аналитической химии в вузах и приближения его к современным задачам.

В государственные органы Украины – Министерство образования и науки, Президиум Национальной академии наук, Госстандарт, ВАК, Фонд фундаментальных исследований – направлены предложения участников конференции по улучшению положения дел с использованием потенциала аналитической химии в области научных исследований, подготовки кадров, сертификации продукции, охраны здоровья человека и среды его обитания.

А.Б.Бланк

СТУДЕНТСЬКА НАУКОВА РОБОТА У 2000 РОЦІ

Останнім часом поживалась, і не лише у Харківському національному університеті, наукова робота студентів. Декілька важливих заходів відбулись протягом травня 2000 р. Хімічний факультет Харківського національного університету організував Міжвузівську наукову конференцію студентів-хіміків і II тур Всеукраїнської студентської олімпіади з хімії серед студентів класичних та педагогічних університетів, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка провів Першу Всеукраїнську конференцію студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії".

Міжвузівську наукову конференцію студентів-хіміків було присвячено 195-річчю Харківського університету та 105-річчю хімічного факультету. Відкрив конференцію доповіддю "195 років хімії у Харківському університеті" проф. М.О. Мchedlov-Петросян. У роботі конференції взяли участь студенти провідних класичних університетів України: Київського національного ім. Тараса Шевченка, Харківського національного ім. В.Н. Каразіна, Донецького і Одеського державних. На пленарних засіданнях заслухано 19 пленарних доповідей, на стендовій сесії – 10 повідомлень. Оргкомітет видав наукові матеріали конференції окремою брошурою.

Дуже високим був науковий рівень доповідей, які зробили студенти Київського університету. І. Корендович повідомив про нові результати у синтезі, дослідженні будови та реакційної здатності сполук, утворених алкоксидами та алкілами металів та похідними низькокоординованого фосфору. О. Манойленко повідомила про синтез гідрофобних титановмісних кремнеземів з різною густиною закріплення титану на поверхні, а Р. Барабаш розповів про перетворення на поверхні кремнезему при обробці кремнезему неводними розчинами фториду амонію.

Порадували рівнем підготовки та вмінням вести дискусії студенти Харківського університету М. Козицька, яка повідомила про температурну залежність кроку холестеричної спіралі, індукованої деякими похідними *l*-ментан-3-ону; Д. Головка, дослідивший методом броунівської динаміки іонну асоціацію в електролітних розчинах; Р. Руденко і В. Абакумов, які розповіли про синтез і спектри поглинання нових похідних кумаринів; О. Кривошей з доповіддю "Нові α , β -ненасичені кетони на основі (-)-ментону, що містять термінальну арилметиленоксигрупу". Значну увагу на конференції було приділено питанням теоретичної хімії, які висвітили К. Пічугін ("Конформаційна динаміка шестичленних ароматичних циклів"); Т. Афанасова ("Потенціальні параметри іон-молекулярних взаємодій однозарядних іонів у неводних електролітних розчинах"); А. Бочеваров ("До напівемпіричного розрахунку дисперсійної взаємодії молекул, минаючи мультипольний розклад"). Великий інтерес викликали повідомлення Г. Кошової про сольові ефекти у середовищі міцел додецилсульфату з двозарядними протиіонами та І. Щербакова про спектрофотометричне визначення бору у вигляді макробіциклічного борніоксимату феруму(II). Доповідь "Руйнування гуматів при аналізі природної води" представила В. Шепель, Є. Чупринін повідомив про визначення краун-етерів методом газової хроматографії.

Змістовними були доповіді представників Донецького держуніверситету О. Аكوпова ("Розчинність метану в системі вода-сірчана кислота в області складу 0-100%"), Ф. Пайкова ("Кінетика розпаду пероксиду бензоїлу в присутності бромиду калію, комплексозв'язаного 18-краун-6" і Н. Малашенко ("Пестициди у харчових продуктах України. Дослідження табака"). Студентка Одеського держуніверситету І. Цуркан розповіла про особливості флотаційного виділення сульфатних комплексів уранілу.

Зі стендовими доповідями виступили студенти Харківського університету Н. Ткачова, С. Ніконенко, Ю. Жукова, І. Бондаренко, С. Шейко; студенти Донецького університету А. Книшевицький, Н. Заєць, Д. Бірюков, Н. Ляпченко, М. Дікушин.

Конференція викликала великий інтерес у студентів хімічного факультету, пройшла організовано і довела високий рівень студентської наукової творчості. Закінчилася конференція нагородженням кращих доповідачів – І. Корендовича (приз оргкомітету) та М. Козицької і Р. Барабаша.

Організовану Київським національним університетом Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" було присвячено 140-річчю з дня народжен-

ня С.М. Реформатського. Аспіранти та студенти Харківського національного університету взяли активну участь у роботі конференції. На засіданні секції фізичної хімії виступили з доповідями аспіранти Н. Водолазька ("Протолітичні рівноваги гідрофобних індикаторів у міцелярних розчинах різних аніонних ПАР"), Л. Євсюкова ("Особливості іонного обміну різнозарядних протиіонів у шарі Штерна"), І. Зайцева ("Вплив водно-ізопропанольного розчинника на енергію Гіббса комплексоутворення і сольватації у системі ДЦГ18К8 (цис-анти-цис) – NH_4^+ ") та студент Д. Головка ("Дослідження іонної асоціації в електролітичних розчинах методом броунівської динаміки"). На засіданні секції з аналітичної хімії повідомлення "Визначення оптимальних умов спектрофотометричного визначення Бору мікрограмового рівня за реакцією утворення макробіциклічного борніоксимату феруму(II)" представив студент І. Щербаков, аспірант О. Григорович виступив з доповіддю "Мас-спектроскопія похідних 3-гідроксіфлавонолу з іонами лужноземельних металів" на засіданні секції органічної хімії. Представлені доповіді здобули високу оцінку учасників конференції, а оргкомітет особливо відзначив Н. Водолазьку (диплом I ступеня), І. Щербакову (диплом I ступеня), Л. Євсюкову (диплом III ступеня) і Д. Головка (диплом III ступеня).

Хімічний факультет Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна вже вчетверте стає організатором Всеукраїнської олімпіади з хімії серед студентів класичних та педагогічних університетів. Цього року до комплексу олімпіадних завдань було включено задачі з аналітичної, фізичної, органічної, координаційної та неорганічної хімії. Зміст завдань відповідав програмам загальних та спеціальних курсів для студентів університетів. Завдання було складено таким чином, щоб всі учасники олімпіади, навіть з найгіршою підготовкою, спромоглися розв'язати хоча б одне-два завдання повністю, а в інших задачах відповіли на окремі питання. Переможці олімпіади продемонстрували високу підготовку з будови речовини, електрохімії, аналітичної хімії. При розв'язанні задач з хімічної термодинаміки та органічної хімії лише деякі учасники використали звичайно відомі теоретичні положення для відповіді на дещо нестандартні питання.

За результатами перевірки робіт журі та оргкомітет олімпіади вирішили відзначити дипломами таких студентів класичних університетів:

Прізвище, ініціали учасника	Навчальний заклад	Сума балів	Місце
Романов С.М.	Донецький держуніверситет	57	I
Букреев С.М.	Дніпропетровський держуніверситет	54	II
Козицька М.В.	Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна	48	II
Столяренко О.С.	Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського	47	III
Болдирев К.О.	Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна	45	III
Ляпунов О.Ю.	Одеський держуніверситет	42.5	III

і студентів педагогічних університетів:

Костін Д.Є.	Чернігівський державний педуніверситет	44.5	I
Родік Р.В.	Херсонський державний педуніверситет	43.5	II
Коробкін Ю.В.	Полтавський державний педуніверситет	37	II
Чернюк О.С.	Житомирський державний педуніверситет	36.5	III
Бондаренко В.М.	Херсонський державний педуніверситет	35.5	III
Красніков Д.О.	Луганський державний педуніверситет	30.5	III

Підсумки олімпіад останніх років приводять до певних висновків щодо рівня хімічної освіти в університетах України. Постійно високими залишаються результати студентів провідних закладів освіти – Київського, Львівського, Харківського національних, Донецького державного університетів. Останнім часом гідну конкуренцію їм створили представники Дніпропетровського державного та Таврійського національного університетів. Студенти педагогічних закладів освіти, як правило, значно поступаються студентам звичайних університетів і у рівні знань, і у навичках творчої діяльності. Олімпіади довели, що лише у Чернігівському та Херсонському державних педуніверситетах з року в рік приділяють належну увагу якісному навчанню обдарованої молоді.

Наводимо умови деяких завдань студентської олімпіади.

1. «Мосяжовий стоп» Для визначення кожного з трьох складників латуні (міді, цинку та свинцю) використовували одні й ті ж реагенти – розчин 0.0100 моль/л трилону Б як титрант, аміачно-амонійний буфер з рН 10 і індикатор еріохром чорний Т.

Після розчинення в кислоті наважки латуні масою 0.708 г одержано 100 мл розчину І. До 50.0 мл цього розчину додано ціанід калію, сегнетову сіль, буфер та індикатор, і на титрування витрачено 2.5 мл титранту.

Другу порцію розчину І розведено в 20 разів. На титрування 25.0 мл розведеного розчину в присутності тих же буферу та індикатору витрачено 13.2 мл титранту.

Третю порцію розчину І розведено в 10 разів. До 50.0 мл розведеного розчину додано 1 мл розчину 1 моль/л сірчаної кислоти, 2 мл насиченого розчину тіокарбаміду, 30 мл розчину 5 моль/л тіоціанату калію і 50 мл органічного розчинника метилізобутилкетону. Після проведення екстракції органічну фазу відділено, і на титрування 25 мл її витрачено 11.0 мл титранту.

1) Визначте масові частки міді, цинку та свинцю у стопі.

2) Роз'ясніть роль кожного з реактивів в описаних методиках визначення.

Автор Л.П. Логінова

2. «Мумия» Существуют только три действительно эффективных способа неограниченно долго сохранять человеческое тело: замораживание, введение в кровеносные сосуды бактерицидной и антисептической жидкости и полное высушивание тела с последующим сохранением его в сухом состоянии. Именно последний способ и применяли древние египтяне, у которых высушивание было основным процессом подготовки тела к бальзамированию. Однако конкретные способы высушивания тел египтянами долгие столетия считались утраченными. Лишь в XX веке А. Лукас выяснил условия, позволявшие древним египтянам обезвоживать тело, и сумел их воспроизвести экспериментально. Вот краткое изложение одного из опытов Лукаса. На дно глиняного сосуда насыпали толстый слой «сода» (смеси карбоната натрия, поваренной соли (массовая доля в смеси 30 %) и сульфата натрия (10 %)), положили в сосуд ощипанного и выпотрошенного голубя и засыпали его содой. Через 40 дней сосуд открыли и обнаружили, что голубь потвердел, стал сухим и сильно уменьшился в размерах. Сода в голубе не обнаружили, водная вытяжка из мумии голубя дала легкую кислую реакцию. Лукас не обнаружил никаких изменений в мумии на протяжении десятилетий (Lukas A. Ancient Egyptian Materials and Industries, London, 1948).

1) Как в физической химии называется процесс, являющийся причиной обезвоживания тела? В чем его сущность? (Обратите внимание на «усыхание» голубя и отсутствие даже следов соды в его теле).

2) В лабораторных условиях этот процесс впервые наблюдал французский ботаник аббат Нолле (1748), проводивший опыты с водными растворами сахарозы и чистой водой. Предложите простейшую схему прибора, позволяющего количественно изучать упомянутый процесс.

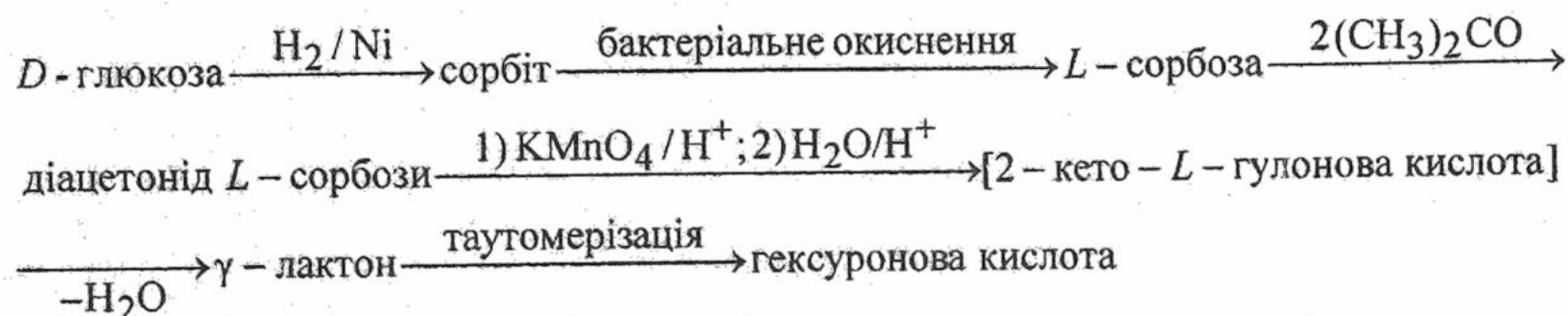
3) Как Вы считаете, более или менее эффективным будет мумифицирование, если вместо соды использовать поваренную соль?



- 4) Как Вы думаете, почему водная вытяжка из мумии голубя (как и из человеческих мумий) дает кислую реакцию?

Автори Ю.В. Холін Л.О. Слета

3. «Неопознанный любимый объект» Альберт Сент Дьйорді, лауреат Нобелівської премії 1937 р., вилучив цю надзвичайно важливу у біологічному відношенні речовину у 1928 р. з кори надниркових залоз та з апельсинів і назвав гексуроновою кислотою. У молярному співвідношенні 1:1 вона взаємодіє з йодом, знебарвлюючи його розчин. На титрування 0.531 г цієї речовини в присутності надлишку йодиду калію витрачається 20.1 см³ розчину з молярною концентрацією йодату калію 0.0500 моль/л. Сучасний процес технічного синтезу цієї кислоти є прикладом переходу від *D*-ряду до *L*-ряду і включає такі стадії:



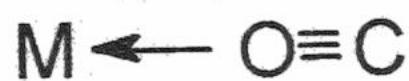
L-сорбоза є σ -діастереомером *D*-фруктози, відрізняючись від останньої конфігурацією атому С-5.

- 1) Яка емпірична формула гексуронової кислоти?
- 2) Наведіть формули Фішера лінійних форм *D*-глюкози та *L*-сорбози.
- 3) Наведіть формули Хеуорса β -*D*-глюкопіранози та α -*L*-сорбофуранози.
- 4) Наведіть структурну формулу гексуронової кислоти. Яка назва цієї речовини найбільш відома?
- 5) Напишіть рівняння реакцій, про які йдеться в задачі.

Автори Л.П. Логінова та Ю.В. Холін

4. «И все-таки она колеблется!» Известен нейтральный карбонил никеля(0).

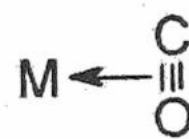
- 1) Каков его стехиометрический состав? (Для ответа воспользуйтесь «правилом 18 электронов»).
- 2) Запишите формулы изоэлектронных ему карбонилы кобальта и железа.
- 3) Каково пространственное строение этих трех карбонилы?
- 4) Можно представить 3 возможных способа координации молекулы СО комплексообразователями:



а



б



в

Запишите электронную формулу молекулы СО и на основе ее обсуждения объясните, почему способ координации «б» более вероятен, чем «а». Как экспериментально установить, какой из вариантов координации (а, б или в) имеет место в действительности?

- 5) Для свободной молекулы СО частота валентных колебаний связи С-О $\nu_{\text{CO}} = 2155 \text{ см}^{-1}$. Расположите СО и изоэлектронные карбонилы никеля, кобальта и железа в ряд по уменьшению ν_{CO} , объясните свой ответ.
- 6) В карбониле никеля одну из молекул СО можно заместить хлорид-ионом. Как Вы считаете, повлияет ли это на ν_{CO} молекул, оставшихся координированными, и если да – то как?

Автор Ю.В. Холін

5. «Гидролиз» Известно, что гидролиз хлористого бензила замедляется при добавлении в раствор хлористого натрия и ускоряется в присутствии бромистого натрия.

- 1) Объясните эти явления.
- 2) В каком случае эффект замедления реакции хлористым натрием будет более выраженным – при гидролизе хлористого бензила, или при гидролизе *p*-нитробензилхлорида?

Автор С.М. Десенко

Ю. Холін, заступник декана хімічного факультету з наукової роботи

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются:

- обзоры (по согласованию с редколлегией);
- оригинальные статьи, объем до 6-10 журнальных страниц;
- краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц (не более 2 иллюстраций – таблиц или рисунков).

В оформлении текста работы (ссылки на литературу, рубрикация статьи и т.д.) необходимо следовать примеру статей, помещенных в последних выпусках журнала. Редакция принимает текст рукописи в двух экземплярах. В случае положительного решения рецензентов окончательный текст подается в одном экземпляре и в электронном формате (Microsoft Word). Сюда включается резюме на русском (украинском) и английском языках (английский должен быть проверен специалистом). Возможна также публикация оригинальных фотографий.

В электронном варианте статьи не допускается любое форматирование, связанное с размещением текста на странице (вставка кадров, пустых строк, ручная расстановка переносов и т.д.). Рекомендуемые шрифты: Times New Roman, Arial, Bookman Old Style, Tahoma, Antiqua, Pragmatica.

В журнале принято использование десятичной точки. Все уравнения, таблицы и рисунки нумеруются. Желательно все символы и обозначения набирать с использованием редактора MS Equation. Все химические символы (в том числе Hal , Ph , An^- и т.п.), обозначения математических функций ($\lg$, $\sin$, $\exp$...), а также символы греческого алфавита имеют прямое начертание; прочие выделяются курсивом (например, $\pi = cRT$). Необходимо внимательное выполнение этих требований на диаграммах и в математических формулах (Equations).

Редакция оставляет за собой право возвращать авторам для доработки тексты статей, содержащие большое число грамматических или стилистических ошибок.

Збірник наукових праць
№477
Хімія
Вип.5(28)

Технічний редактор: С.В.Єльцов
Фото на обкладинці: Л.І.Афанасьєв

Підписано до друку 03.07.2000. Формат 60x84/16.
Умовн.-друк. арк.22.5, обл.-вид. арк. 215.
Зам. №361. Наклад 120 примірників. Ціна договірна.

61077, Харків, пл. Свободи, 4. ХНУ ім. В.Н.Каразіна.
Видавничий цех "Різо" Харківського університету