

К-14038
299 255

ВЕСТНИК

179
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 192

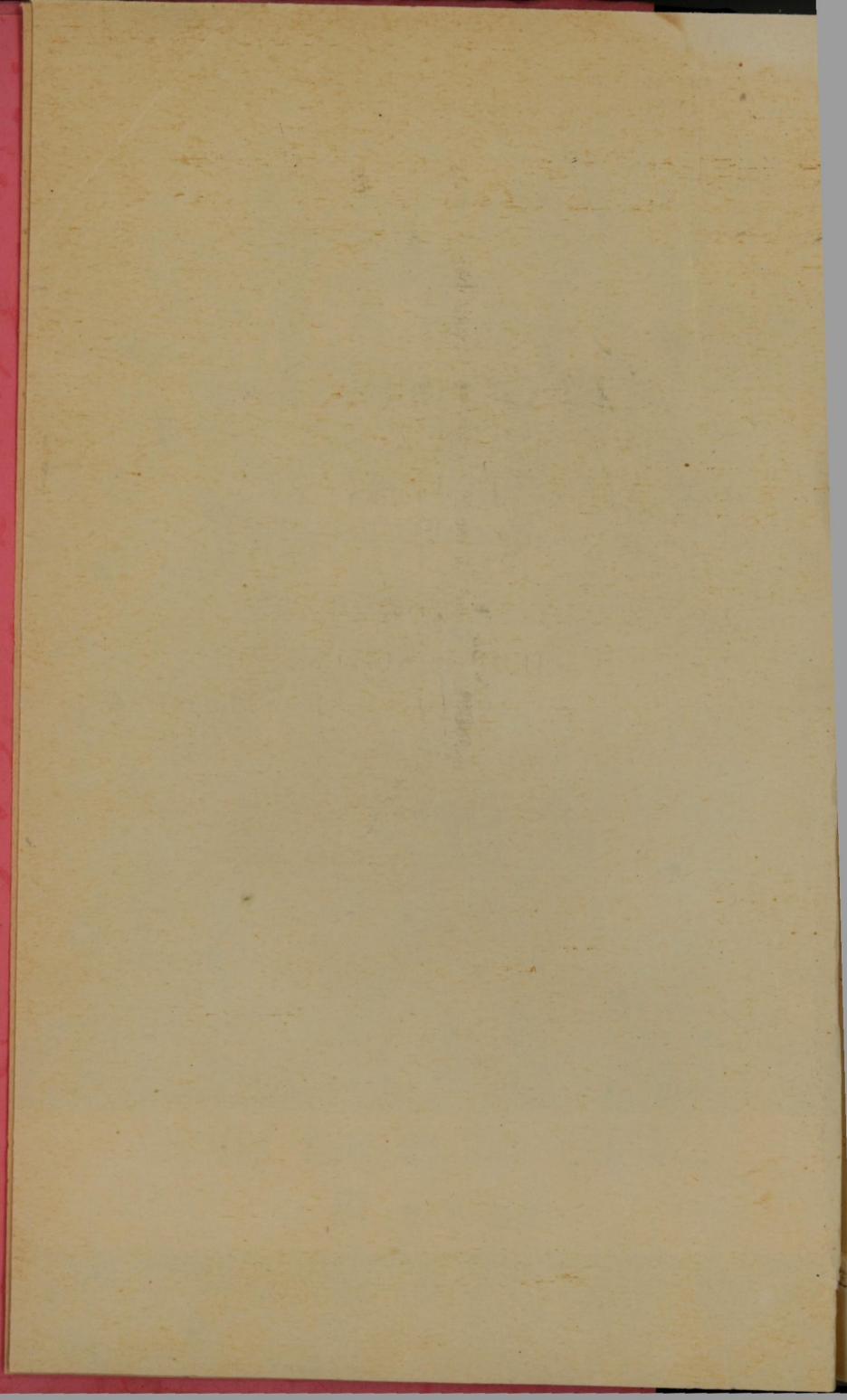
ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выпуск 10

1 р.40 к.



Вестн. Харьк. ун-та, 1979, № 192, 1—120+8.



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
№ 192

ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В Ы П У С К 10

Основан в 1967 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «ВИЩА ШКОЛА»
1979

УДК 543.1.13

Вопросы физической химии, вып. 10.—Вестн. Харьк. ун-та, № 192.—Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1979.—120+8 с.

В вестнике рассмотрены результаты исследований в области теории растворов, теории ионного обмена и их практического применения в народном хозяйстве. Представлены работы о химическом равновесии и кинетике реакций в растворах. Сделан обзор исследований свойств водных и неводных растворов на химическом факультете ХГУ в послевоенный период.

Для научных работников и специалистов.

Списки лит. в конце статей.

Редакционная коллегия: А. М. Шкодин (отв. ред.), В. А. Подоляко (отв. секр.), Л. П. Адамович, В. В. Александров, Д. Н. Грицан, В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачев

Печатается по решению Ученого совета химического факультета (протокол № 7 от 29.06.78).

Адрес редакционной коллегии: 310077, Харьков-77, пл. Дзержинского, 4, госуниверситет, химический факультет, тел. 40-17-73.

Редакция естественнонаучной литературы

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук

**РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАСТВОРОВ НА ХИМИЧЕСКОМ
ФАКУЛЬТЕТЕ ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО**

Изучение свойств водных и неводных растворов является традиционным направлением научных исследований химического факультета. В дореволюционный период этими вопросами занимался заведующий кафедрой физической химии проф. В. Т. Тимофеев, докторская диссертация которого была первым фундаментальным исследованием по неводным растворам. Как самостоятельное направление в изучении свойств растворов оно сформировалось в послевоенное время (1945—1948 гг.). Возглавил его заведующий кафедрой физической химии Н. А. Измайлов. С 1944 г. Н. А. Измайлов руководил работами в ХНИХФИ, главным образом по аналитической химии, адсорбции, ионному обмену.

Уже тогда четко наметились два направления в научных исследованиях: 1) изучение явления диссоциации электролитов на ионы и сольватации последних в различных растворителях; 2) выявление закономерностей ионного обмена и влияния на обмен растворителя.

В начале послевоенного периода важнейшая задача первого направления состояла в определении влияния растворителя на константы диссоциации различных природных и зарядных групп, оснований и солей. В результате проведенных М. А. Бельговой, И. Ф. Забарой, а также А. М. Шкодиным, Н. П. Дзубой, Л. И. Каркузаки (группа кислых растворителей), Л. Л. Спивак, С. М. Петровым, Е. И. Вайлем, Э. Л. Гуревич, В. Д. Безуглым, Т. В. Можаровой (группа дифференцирующих и апротонных растворителей) исследований удалось сделать ряд существенных обобщений.

В докторской диссертации, защищенной Н. А. Измайловым в 1948 г., показана ограниченность теории влияния растворителя на силу кислот Бренстеда, определены новые типы дифференцирующего действия (в частности, установлено, что дифференцирующее действие неводных растворителей проявляется для одного зарядного типа, но различных природных групп).

дифференцирующее действие апротонных растворителей, растворителей с низкой диэлектрической постоянной. Последние обобщения нашли широкое применение в аналитической химии для улучшения условий титрования.

Работы Н. А. Измайлова по влиянию растворителя на химическое равновесие в растворе находят все большее применение в фармацевтической и химической промышленности для целей повышения эффективности (увеличения выхода) химических процессов, а также в связи с нехваткой воды и необходимостью защиты окружающей среды (переход на замкнутые, циклические процессы).

Исследование энергетики сольватации было основой для установления количественной связи между изменением силы электролита и свойствами растворителей. Исходя из того что сила электролита зависит от сольватации ионов и молекул, на которые распадается электролит, Н. А. Измайлов исследует энергетику сольватации. В работах с В. В. Александровым, Е. Ф. Ивановой и В. С. Черным методами э. д. с. и растворимости определены изменения энергии сольватации ряда солей и кислот при переходе от воды к неводным растворителям. Применение этих методов позволило накопить значительное количество данных об энергиях сольватации в неводных растворителях, анализируя которые Н. А. Измайлов нашел методы разделения суммарных величин на ионные составляющие при помощи логически обоснованных нетермодинамических допущений. О. М. Коновалов, В. М. Измайлова разработали методы оценки изменения энергии сольватации молекул при переходе от воды к неводным растворителям.

Определив на основании термодинамических соображений связь между изменениями констант диссоциации и величинами $\lg \gamma_0$ — первичными эффектами среды — в виде уравнения $\Delta pK = \lg \gamma_{\text{ион}} - \lg \gamma_0 M$, Н. А. Измайлов большое внимание уделяет установлению закономерностей связи между энергиями сольватации и свойствами растворителя, в первую очередь диэлектрическими проницаемостями и дипольными моментами. Разрабатываются методы деления суммарных энергий сольватации и первичных эффектов среды на ионные составляющие.

В отличие от других авторов, принимающих допущение о равенстве нулю энергии сольватации ионов с бесконечно большим радиусом, Н. А. Измайлов допускает равенство энергии сольватации катиона и аниона. Определение энергии сольватации протона, его первичного эффекта среды необходимо, чтобы реализовать задуманную единую шкалу кислотности: $pA = pH + \lg \gamma_{\text{омн}}^+$. В работе с Ю. А. Кругляком развиваются представления о механизме сольватации как донорно-акцепторном взаимодействии. Н. А. Измайловым совместно с В. Н. Измайловой на конкретных примерах показано, в какой мере изменение силы электролита связано с изменением энергетического состояния катиона, аниона и моле-

кулы и как можно предсказать изменение свойств при наличии величин $\lg \gamma_0$ для отдельных частиц.

С применением электрометрических методов исследуется поведение различных электродов в неводных растворителях, в частности поведение хингидронного, стеклянного и некоторых других электродов в различных растворителях. В итоге установлено, что вопреки мнению Дола стеклянный электрод пригоден для работы в неводных средах. Было предложено объяснение причин возникновения ошибок (кислых) стеклянного электрода и установлена его анионная функция.

Большое значение для развития теории имели работы по изучению ионного обмена на стеклянном электроде, проведенные с помощью меченых атомов. Н. А. Измайлов впервые сформулировал основные факторы влияния неводных растворителей на полярографические характеристики органических и неорганических веществ.

С 1945 г. в руководимой Н. А. Измайловым лаборатории физической химии ХНИХФИ проводилось широкое изучение статистики и динамики адсорбционных процессов с целью создания рациональной адсорбционной технологии выделения веществ из водных экстрактов растительного сырья.

Параллельно с разработкой конкретных технологических методов на основе сорбционных процессов под руководством Н. А. Измайлова теоретически исследовались статистика и динамика молекулярной и ионообменной сорбции.

Совместно с С. Х. Мушинской Н. А. Измайлов впервые экспериментально обнаружил и теоретически обосновал «гибридный» характер адсорбции больших органических ионов на синтетических катионитах. Было установлено, что органический ион, адсорбированный ионитом, одновременно удерживается как за счет сил физической адсорбции, так и за счет сродства с ионогенными группами ионита. Эта особенность проявляется в уменьшении так называемых констант ионного обмена с участием органических ионов по мере использования обменной емкости ионита органическим ионом. Исследование закономерностей ионного обмена органических ионов при различных температурах позволило выяснить некоторые особенности термодинамики данного процесса. Была ориентировочно рассчитана молекулярная энергия адсорбции органических ионов на ионитах, а также предложен новый вариант расчета коэффициентов активности ионов в ионите при обмене больших органических ионов.

Проведенные Н. А. Измайловым с сотрудниками (Ю. И. Игнатов и др.) исследования процесса ионного обмена неорганических ионов наряду с органическими в неводных растворителях — в спиртах, основных и кислых растворителях — показали, что применение неводных растворителей в процессе

ионного обмена расширяет и облегчает подбор условий адсорбции, и в особенности десорбции, ионов из ионитов.

При исследовании совместно с Ю. В. Шостенко динамики ионообменной и молекулярной сорбции органических веществ была установлена в случае выпуклых изотерм сорбции качественная аналогия этих процессов динамике сорбции газов и паров. При вогнутых изотермах сорбции поглощенного вещества из десорбирующего растворителя динамика десорбции описывается, как и динамика адсорбции, линейным уравнением типа известного уравнения Шилова. На основании полученных данных было предложено обобщенное уравнение динамики, охватывающее как адсорбцию, так и десорбцию.

Практические и теоретические исследования 1945—1961 гг. были завершены, с одной стороны, разработкой основных принципов рациональной адсорбционной технологии выделения вещества из растворов и принципиальной технологической схемы, а с другой, внедрением в промышленность СССР и Болгарии адсорбционного метода получения морфина из коробочек масличного мака, позволившего сократить крайне отсталое и неподдающееся механизации производство опия.

Начиная с 1959 г. под руководством Н. А. Измайлова в той же лаборатории физической химии ХНИХФИ получают развитие новые направления в области изучения и применения сорбционных и хроматографических процессов. Так, совместно с Ю. В. Шостенко и В. Д. Чмилем были начаты исследования, связанные с использованием набухающих в органических растворителях сополимеров в качестве «твердых» экстрагентов или носителей для обращенной распределительной хроматографии. Н. А. Измайлов, И. С. Симон, С. Х. Мушинская и В. А. Данельяц разработали методы количественной хроматографии на бумаге. Это первые в СССР способы определения алкалоидов в растительном сырье и продуктах его переработки.

С целью дальнейшего совершенствования и интенсификации адсорбционной технологии начаты (совместно с Ю. В. Шостенко) исследования сорбции органических веществ во взвешенном слое.

В 1959—1961 гг. Н. А. Измайловым была завершена общая теория ионного обмена. Предложенные в этой теории уравнения для констант ионообменных реакций в любых растворителях являются наиболее общими из известных. Итоги своих многолетних исследований свойств растворов Н. А. Измайлов изложил в монографии «Электрохимия растворов» (1959 г.), удостоенной премии им. Д. И. Менделеева.

С 1961 г. на химическом факультете продолжает успешно развиваться созданное Н. А. Измайловым направление по изучению свойств водных и неводных растворов. Из главных результатов следует указать прежде всего на данные о механизме и энергетике сольватации в растворителях различной

природы и их смесях, о влиянии растворителя на кислотность растворов и электропроводности. Новым направлением стало исследование температурной зависимости свойств растворов, позволившее получить полный набор термодинамических характеристик сольватации ионов и молекул в стандартных условиях. А. М. Шкодиным с сотрудниками при изучении электропроводности было установлено обращение ряда подвижностей ионов для различных растворителей в области диэлектрических проницаемостей 12—14. С 1961 г. успешно продолжают начатые Н. А. Измайловым исследования по методике измерения кислотности водных и неводных растворов, а также разработка методов сопоставления кислотности в различных растворителях и при разных температурах. Итоги исследований послужили основой для принятия в 1963 г. Общесоюзного стандарта на шкалу рН водных растворов и буферные растворы.

Разработанные образцовые растворы с известной величиной рН используются для проверки приборов анализа жидких систем и при автоматическом контроле и регулировании ряда химических производств. Результаты изысканий вошли в цикл работ объединенного коллектива ученых ЛГУ, ХГУ и других организаций, который был удостоен в 1973 г. Государственной премии СССР в области науки.

УДК 541.13; 541.8

Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук

РАЗВИТИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ИДЕЙ Н. А. ИЗМАЙЛОВА О КООРДИНАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ ИОНАМИ

Традиционным объектом исследования на кафедре физической химии являются электролитные неводные растворы. Свойства растворов электролитов в значительной мере определяются сольватацией, в частности первичной сольватацией ионов. Поэтому вопросы координации растворителя ионами и механизма процесса образования сольватных комплексов ионов всегда привлекали пристальное внимание Н. А. Измайлова. К 60-м гг. в результате анализа большого экспериментального материала выяснилось, что существующая электростатическая модель ни качественно, ни тем более количественно не описывает особенностей процесса сольватации простых одноатомных ионов с sr -замкнутыми электронными оболочками. Критическое рассмотрение возможностей электростатических представлений сделал Ю. А. Кругляк [1]. Одновременно и независимо Н. А. Измайлов и Ю. А. Кругляк [2], В. А. Михайлов и С. И. Дракин [3] высказали предположение о том, что механизм сольватации этих ионов в значительной мере определяется химизмом процесса. При образовании первичного ионного сольвата катион, являясь акцептором, принимает от электроотрицательного атома моле-

кулы растворителя свободную пару электронов. Таким образом создается единая электронная система, обслуживающая катион и молекулу растворителя. Основным аргументом в пользу высказанных предположений было примерное постоянство свободных энтальпий сольватации данного иона в ряду кислородсодержащих растворителей, различных по своим физическим и химическим свойствам. Строго говоря, следовало бы сравнивать не свободные энтальпии, а энтальпии сольватации иона, которые можно рассматривать как меру прочности связи ион-растворитель. Однако в то время почти отсутствовали данные об энтальпиях растворения электролитов в неводных средах, которые служат исходным материалом для расчетов энтальпий сольватации.

За истекший период появились новые экспериментальные данные о различных свойствах растворов, что позволяет проверить идеи Н. А. Измайлова о механизме процесса сольватации ионов. Химическая модель сольватации ионов с sp -замкнутыми оболочками носит предсказательный характер и может быть проверена, по крайней мере, по трем параметрам:

1. Координационные числа катиона и конфигурация сольватного комплекса в растворе определяются типом вакантных орбиталей, представляемых ионами для заселения парой электронов от электроотрицательного атома молекулы растворителя. Следовательно, координационное число ($KЧ$) данного иона остается, по-видимому, постоянным в ряду растворителей с одинаковым или подобным электроотрицательным центром (если при замене одного растворителя другим в сольватной первичной оболочке не возникают пространственные или иные затруднения).

2. Расстояние катион — кислород молекулы растворителя для данного иона в ряду кислородсодержащих растворителей должно быть примерно постоянным.

3. Энтальпии сольватации одного и того же иона в ряду кислородсодержащих растворителей, вероятно, близки по величине, так как первичная сольватация вносит главный вклад в энергетику процесса. При этом энергия связи ион — растворитель должна определяться, с одной стороны, вакантными орбиталями иона, а с другой — энергией свободной пары электронов атома кислорода молекулы растворителя. Замена в молекуле воды протона на радикал CH_3 , C_2H_5 и т. д. не сильно изменит энергию свободной пары электронов кислорода, а следовательно, и энтальпию первичной сольватации ионов. Полная энтальпия сольватации включает эффекты первичной и последующей сольватации. Последний вклад должен зависеть от особенностей структуры и типа взаимодействий в воде и неводном растворителе. Поэтому следует ожидать примерного постоянства энтальпий сольватации данного иона в ряду кислородсодержащих растворителей.

Обратимся к экспериментальной проверке указанных параметров. Количественно охарактеризовать процесс сольватации ионов с помощью чисел сольватации пытались давно, но только в последнее время произведена критическая ревизия методов, в результате которой выяснен физический смысл величин, получаемых при использовании различных методов, и показано, что лишь небольшая часть методов дает координационные числа (КЧС) сольватации ионов в растворе (так называемые прямые методы) [4]. В табл. 1 приведены КЧС ионов щелочных металлов, полученные этими методами. Таким образом, в ряду растворителей вода — одноатомные спирты — многоатомные спирты — карбоновые кислоты КЧС данного катиона остается постоянным.

Таблица 1

Сопоставление КЧС ионов благородногазового типа в ряду кислородсодержащих растворителей, полученных методами ЯМР-спектроскопии (а), рассеяния рентгеновских лучей (б), дериватографическим (в), физико-химического анализа с использованием модельных соединений (г)

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Растворитель					
Вода	4 (а, б) 4,5 (б) 6 (б) —	4 (б, в) 4 — —4,4 (б) 6 (а, б)	4 и 6 (б) 5,8 (б) 6 (в) 8 (а)	6 (в) 9,9 (а) — —	9 (в) — — —
Метиловый спирт	4 (б, в, г)	6 (б, в, г)	6 (в, г)	8 (г)	8 (г)
Этиловый спирт	4 (в)	6 (в)	6 (в)	8 (г)	—
и-Пропиловый спирт	5 (в)	6 (в)	—	—	—
Бутиловый спирт	4 (в)	6 (в)	—	—	—
и-Амиловый спирт	4 (в)	6 (в)	—	—	—
Этиленгликоль	—	6 (в)	6 (в)	6 (в)	—
Глицерин	6 (в)	6 (в)	6 (в)	—	—
Муравьиная кислота	5 (а, г)	6 (а, г)	6 (а, г)	8 (а, г)	8 (а, г)
Уксусная кислота	5 (а, б, г)	6 (а, б, г)	6 (а, г)	8 (а, г)	8 (а, г)
Трихлоруксусная кислота	5 (г)	6 (г)	6 (г)	—	8 (г)

Интересно сопоставить величину КЧС иона в растворе с ближайшим окружением этого же иона в наиболее богатом растворителем кристаллогидрате [см. 5]. Авторы работы [5] отмечают, что окружение катионов молекулами воды в богатых водой кристаллогидратах определяется не столько требованиями плотнейшей упаковки частиц в кристалле, меняющихся от размера и конфигурации анионов, сколько особенностями взаимодействия ион — вода. Для катионов в кристаллогидратах характерно образование аквокомплексов с постоянным КЧС независимо от природы сопутствующего аниона. Это позволило

авторам предположить, что ближайшее окружение катиона, характерное для богатых водой кристаллогидратов, сохраняется и в растворах. Мы распространили названное предположение не только на водные, но и на неводные растворы и проверили его экспериментально по диаграммам состояния в гомогенных системах карбоновая кислота — соль щелочного металла этой кислоты. В качестве свойства использовался химический сдвиг сигнала протона карбоксильной группы кислоты. Установлено, что зависимость $\delta - N_2$ представляет собой ломаную линию. Области излома приходится на концентрацию [катион]: [растворитель + анион], равную КЧС катиона.

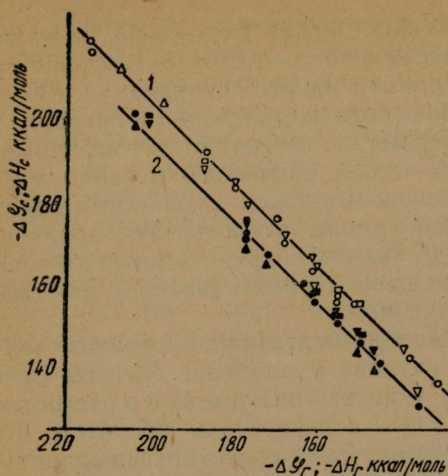
Таким образом, экспериментально подтверждена тождественность ближнего окружения катиона в наиболее богатом растворителем кристаллосольвате (кристаллогидрате) и в растворе.

Сведения о расстояниях ион — растворитель получены относительно недавно в результате изучения рассеяния дифракции рентгеновских лучей электролитными растворами. Из табл. 2 видно, что расстояние ион — растворитель для данного иона в ряду вода — метанол — этанол — пропанол — диметилформамид — муравьиная кислота — уксусная кислота остаются примерно постоянными.

Таблица 2

Расстояние ион—кислород молекулы растворителя r_{M-O}
(Å) по данным рассеяния рентгеновских лучей
электролитными растворами [4—7]

	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-
Растворитель								
Вода	2,0	2,38	2,87— 2,92	2,05	—	—	—	—
Метиловый спирт	2,0	2,38	—	2,22	2,40	—	—	—
Этиловый спирт	2,0	—	—	—	2,40	—	—	—
Пропиловый спирт	2,0	—	—	—	2,40	—	—	—
Диметилформамид	—	—	—	—	2,40	—	—	—
Муравьиная кислота	2,02	2,40	2,94	—	—	—	—	—
Уксусная кислота	2,10	2,50	—	—	—	—	—	2,66
Твердые богатые водой кристаллогидраты	1,97— 2,53	2,37— 2,484	2,75— 2,983	2,04— 2,123	2,33— 2,506	2,63— 2,74	3,194	—



Сопоставление энтальпий и свободных энтальпий сольватации и гидратации электролитов:

$$1 - \Delta H_c = f(\Delta H_r); 2 - \Delta G_c = f(\Delta G_r).$$

Наконец, рассмотрение энтальпий сольватации электролитов [8; 9] также показывает примерное постоянство в ряду кислородсодержащих растворителей (рисунк).

Таким образом, накопленный экспериментальный материал о КЧС ионов, состояниях ион — растворитель и о энтальпиях сольватации электролитов (ионов) свидетельствуют о том, что при образовании первичного сольватного комплекса ионов с sp -замкнутыми оболочками значительную роль играет донорно-акцепторный механизм.

Список литературы: 1. Кругляк Ю. А. Квантовая теория сольватации ионов /Препринт ИТФ АН УССР. Киев, 1973. 56 с. 2. Измайллов Н. А., Кругляк Ю. А. К вопросу о сольватации ионов. — Докл. АН УССР, 1960, т. 134, № 6, с. 1390—1393. 3. Михайлов В. А., Дракин С. И. О механизме сольватации ионов. — Изв. СО АН СССР, 1960, № 6, с. 44—52. 4. Иванова Е. Ф. Термодинамика и числа сольватации I—I валентных электролитов в кислых растворителях. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Харьков, 1975. 55 с. 5. Дракин С. И., Шпакова С. Г., Дель Пино Х. Строение аквокомплексов в богатых водой кристаллогидратах и координационные числа ионов в растворах. — Физика молекул /ИТФ АН СССР. Киев, 1976, вып. 2, с. 75—907. 6. Дорош А. К. Структура некоторых растворов электролитов. — Докл. АН УССР. Серия Б, 1976, вып. 2, с. 612—615. 7. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей. М., Выс. школа, 1971. 216 с. 8. Воробьев А. Ф. Вопросы термохимии водных растворов электролитов. — Современные проблемы физ. химии /МГУ. М., 1972, т. 6, с. 165—192. 9. Воробьев А. Ф. Состояние и проблемы термохимии неводных растворов электролитов. — Современные проблемы физ. химии /МГУ. М., 1976, т. 9, с. 114—162.

УДК 541.11+541.8

Г. А. КРЕСТОВ, д-р хим. наук

ХИМИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Традиционно растворитель считают средой, в которой протекает процесс, и недостаточно учитывают его роль как химического реагента. Вместе с тем результаты исследований последних лет показывают, что во многих случаях изменение термодинамических характеристик процесса обусловлено в

основном изменением состояния растворителя, а не изменением свойств веществ, входящих в уравнение химической реакции. Это замечание справедливо и по отношению к влиянию внешних условий на указанные характеристики процесса.

Таким образом, можно говорить не только о химии веществ в разных растворителях, но и о химии среды для реакций в растворах.

Для обобщений наиболее доступны ионные реакции, поскольку роль растворителя здесь описывается однозначно через сольватационные характеристики ионов. С этой целью шире используется термодинамический метод по сравнению с кинетическим и структурным, что связано с трудностями их применения к ионным растворам.

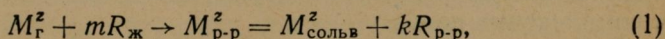
Мы рассматриваем сольватацию как взаимодействие ион — среда, а не ион — растворитель [1], при этом явление сольватации определяется всеми видами взаимодействий в растворах, связанных между собой.

Для описания интересующих нас взаимодействий ион — растворитель и растворитель — растворитель прибегнем к стандартным термодинамическим величинам (для бесконечно разбавленных растворов). В соответствии с общепринятыми представлениями указанные взаимодействия можно обсуждать как донорно-акцепторные между ионами и совокупностью связанных между собой силами короткого действия молекул растворителя. Отсюда роль растворителя в процессах сольватации может быть выявлена на основании анализа количественных характеристик указанных взаимодействий. Существенный вклад в установление донорно-акцепторного характера взаимодействия при ионной сольватации сделан Н. А. Измайловым и его школой.

Один из развиваемых нами подходов, достаточно общий, основан на модельных представлениях о механизме сольватации, связанных со своеобразной нейтрализацией и перераспределением заряда иона по окружающим его молекулам растворителя.

Ион можно представить как своеобразную нейтральную частицу — скорее сложный атом с заполненными электронными орбиталями. Аналогия здесь оказалась настолько глубокой, что в конечном счете собственно ион в растворе стало возможным уподобить атому благородного газа, имеющему то же количество электронов и ту же массу.

Схемы процесса сольватации и общего вида сольватированного иона можно представить уравнением (1). Соотношение между границами раздела и видами сольватации приведено в табл. 1.



где $M_{сольв}^z = \{[M_I^0 : (R_n)^{II}]^{z_1} : (R_{p+I})^{z_2} : (R_{III})^{z_3}\} z_1 + z_2 = z$.

Соотношение между числами молекул растворителя и вид сольватации в зависимости от границ раздела

Границы раздела	Соотношения между k, m, n, p, t	Вид сольватации (гидратации)
I—I	$k = m$	Сольватация (гидратация по Самойлову или кинетическая сольватация)
II—II	$k = m - n$	Деление сольватации (гидратации) на ближнюю и дальнюю
III—III	$k = m - n - (p + t) = 0$	Общепринятая термодинамическая сольватация (гидратация)

Принятые модельные представления при сольватации ионов позволили разделить изменения энтропии на две части, одна из которых характеризует изменение энтропии при образовании сольватированного иона (границы раздела I—I, II—II), вторая — изменение энтропии растворителя (ΔS_c — граница I—I, $\Delta S_{\text{дальн}}$ — граница II—II). Соотношение между энтропийными характеристиками дается уравнениями

$$\Delta S_{\text{сольв}} = \Delta S_v + \Delta S_a + \Delta S_c; \quad (2)$$

$$\Delta S_I = \Delta S_v + \Delta S_a = \Delta S_{\text{раст. благ. газа}}; \quad (3)$$

$$\Delta S_{II} = \Delta S_v + \Delta S_c; \quad (4)$$

$$\Delta S_c = \Delta S_{\text{бл}} + \Delta S_{\text{дальн}}. \quad (5)$$

Здесь ΔS_{II} — общее изменение энтропии растворителя в процессе сольватации иона; ΔS_a — то же при образовании полостей; ΔS_c — то же за счет перераспределения зарядов; $\Delta S_{\text{бл}}$ и $\Delta S_{\text{дальн}}$ — то же за счет перераспределения зарядов в области ближней и дальней сольватации; $\Delta S_{\text{бл}}$ и ΔS_c , ΔS_{II} характеризуют сольватируемость ионов, которые в зависимости от знака подразделяются на положительно и отрицательно сольватированные. Первым отвечает минус (преобладают эффекты упорядочения), вторым — плюс (преобладают эффекты разупорядочения). Указанные энтропийные характеристики рассчитаны для многих ионов в различных индивидуальных и смешанных растворителях. Обнаруженная для водных (различного изотопного состава) и водно-спиртовых растворов знакопеременность величин подтверждает представление об отрицательной сольватации (гидратации) ряда ионов. Явление отрицательной гидратации предсказано для некоторых других одноатомных, многоатомных и комплексных ионов.

Была найдена зависимость рассматриваемых величин от температуры, состава растворителя, концентрации электролита

и других факторов, а тем самым зависимость от них сольватированности ионов. Особое значение при этом имеют введенные предельные и критические параметры, отвечающие условиям перехода ионов из области положительной сольватации в отрицательную.

Указанные представления применимы как для индивидуальных ионов, так и для их стехиометрической смеси.

Интересно проследить изменения энтропийных характеристик для ионных реакций в растворах. На их основе предположены так называемые структурные составляющие константы равновесия, произведения растворимости и э. д. с., при помощи которых можно судить о роли растворителя в ионных процессах. Расчетные формулы представлены уравнениями (6)–(9), а примеры расчетов — в табл. 2, 3.

$$\Delta \Sigma \Delta S_i = \Sigma (\Delta S_i)_{\text{кон}} - \Sigma (\Delta S_i)_{\text{нач}}, \quad (6)$$

где $i = A, B, C, I, II$, бл., дальн.;

$$K = K_G = K_H K_S; \quad K_S = K_S^{\text{нестр}} K_S^{\text{стр}}, \quad (7)$$

где $K_S^{\text{стр}} = \exp \{ [\Delta (\Sigma \Delta S_{II}) / R] \}$.

Т а б л и ц а 2

Показатель произведения растворимости и его составляющих*
для AgCl , Ag_2S и PbCl_2 при 10, 50 и 90°C

Соль	Т°С	В о д а				
		$p(\text{Пр})_G$	$p(\text{Пр})_H$	$p(\text{Пр})_S$	$p(\text{Пр})_S^{\text{нестр}}$	$p(\text{Пр})_S^{\text{стр}}$
AgCl	10	9,45	12,25	—2,80	—0,02	—2,78
	50	9,52	10,60	—1,08	—2,72	1,64
	90	9,59	9,53	0,06	—5,05	5,11
Ag_2S	10	54,70	56,00	—1,30	0,01	—1,31
	50	48,64	47,63	1,01	—5,48	6,49
	90	45,04	43,78	1,26	—11,14	12,40
PbCl_2	10	3,89	5,38	—1,49	—0,18	—1,31
	50	45,91	3,86	2,05	—4,70	6,75
	90	7,70	2,99	4,71	—8,50	13,21

$$* p(\text{Пр})_G = p(\text{Пр})_H + p(\text{Пр})_S^{\text{нестр}} + p(\text{Пр})_S^{\text{стр}}, \quad (8)$$

$$\text{где } p(\text{Пр})_S^{\text{стр}} = - \frac{(\Delta \Sigma \Delta S_{II})}{2,303}.$$

Анализ данных таблиц показывает, что изменение термодинамических свойств растворителя при протекании ионных реакций в растворах сопоставимо с термодинамическими характеристиками процесса.

Т а б л и ц а 3

Нормальные электродные потенциалы и их составляющие для ряда электродов при 25° С, В

Растворитель	Электрод	π_G^0	π_H^0	π_S^0	$(\pi_S^0)_{\text{нестр}}$	$(\pi_S^0)_{\text{стр}}$
Вода	Na^+, Na	-2,714	-2,484	-0,236	-0,247	0,017
	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}$	-2,363	-2,394	0,031	-0,267	0,298
	$\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}$	-0,250	-0,285	0,035	-0,306	0,341
	$\text{Cl}_{2(\text{r})}, \text{Cl}^-$	1,356	1,735	-0,376	-0,360	0,016
	$\text{I}_{2(\text{ТВ})}, \text{I}^-$	0,539	0,580	-0,044	-0,207	0,163
Метиловый спирт	Na^+, Na	-2,727	-2,699	-0,028	-0,377	0,349
	$\text{Cl}_{2(\text{r})}, \text{Cl}^-$	1,116	1,696	-0,574	-0,206	-0,374
	$\text{I}_{2(\text{ТВ})}, \text{I}^-$	0,357	0,594	-0,237	-0,002	-0,235
Этиловый спирт	Na^+, Na	-2,656	-2,687	0,031	-0,378	0,409
	$\text{Cl}_{2(\text{r})}, \text{Cl}^-$	1,048	1,639	-0,591	-0,188	-0,403
	$\text{I}_{2(\text{ТВ})}, \text{I}^-$	0,305	0,587	-0,282	-0,001	-0,281

$$* \pi_G^0 = \pi_H^0 + (\pi_S^0)_{\text{нестр}} + (\pi_S^0)_{\text{стр}}, \quad (9)$$

$$\text{где } (\pi_G^0)_{\text{стр}} + \frac{T (\Delta \Sigma \Delta S_{\text{II}})}{23062 n_e}.$$

Метод, основанный на использовании энтропийных характеристик, отражает различие в надмолекулярной структуре растворителя в конечном состоянии и в начальном, обусловленные в основном взаимодействием растворитель — растворитель. Поэтому химизм растворителя проявляется в его различном структурном состоянии и может объясняться на основании представлений о структуре. Подтверждают это диаграммы состав — свойство, явления стабилизации и разрушения, зависимость положения экстремальных точек. Итак, выбирая растворитель, следует исходить из того, что оптимальным является растворитель с большим $\Delta \Sigma \Delta S_{\text{II}}$.

Другой из развиваемых подходов [2] основан на использовании так называемой донорно-акцепторной способности растворителей. Количественными характеристиками его служат стандартные термодинамические характеристики сольватации ионов или связанные с ними величины, например, стандартные термодинамические характеристики растворения, а также их разности по отношению к выбранному стандарту. При рассматриваемом подходе вводятся донорно-акцепторные числа, позволяющие охарактеризовать донорно-акцепторную способность растворителя в процессах и сравнить этот показатель.

Несмотря на то, что экспериментальные термодинамические характеристики растворения солей в неводных и смешанных рас-

ворителях немногочисленны, анализ данных для электролитов разновалентного типа (I—I, II—I, III—I) по $\Delta G^0_{\text{раств}}$, $\Delta H^0_{\text{раств}}$, $\Delta P^0_{\text{раств}}$ и вычисленных из них $\sum \Delta G^0_{\text{сольв}}$, $\sum \Delta H^0_{\text{сольв}}$, $\sum \Delta P^0_{\text{сольв}}$ представляет интерес.

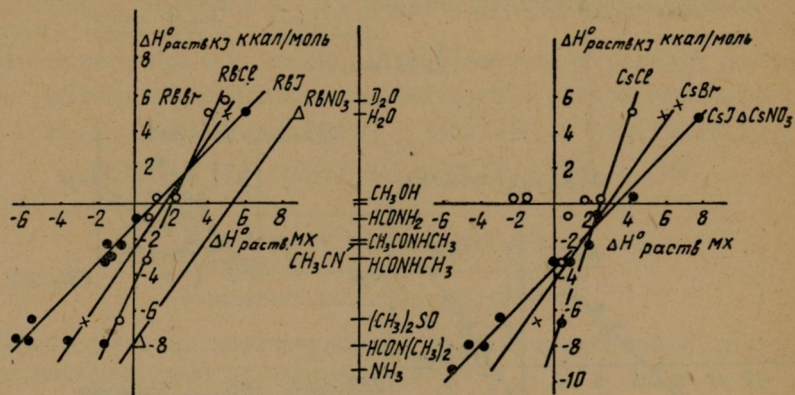


Рис. 1. Зависимости $\Delta H^0_{\text{раств}} \text{КИ} - f(\Delta H^0_{\text{раств}})$ солей типа I—I в индивидуальных растворителях.

Было найдено, что зависимости однотипных свойств в различных неводных и смешанных растворителях для любой пары солей носят прямолинейный характер, а растворители в порядке

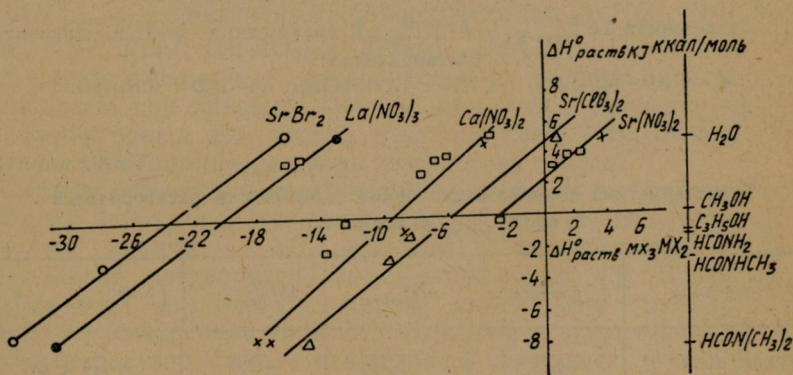


Рис. 2. Зависимости $\Delta H^0_{\text{раств}} \text{КИ} - f(\Delta H^0_{\text{раств}})$ солей типа II—I и III—I в индивидуальных растворителях.

закономерного изменения свойства располагаются в определенный ряд (рис. 1—3).

Указанные характеристики были положены в основу донорно-акцепторных чисел и построения рядов растворителей.

В качестве донорно-акцепторных чисел (табл. 4) мы используем абсолютные значения $\Delta H^0_{\text{раств}}$, $\sum \Delta H^0_{\text{сольв}}$, а также разности их и соответствующих характеристик в выбранном стандартном растворителе, т. е.

$$\Delta \Delta H^0_{\text{раств}} = [(\Delta H^0_{\text{раств}})_R - (\Delta H^0_{\text{раств}})_{R_{\text{СТ}}}] = (\sum \Delta H^0_{\text{сольв}}) - (\sum \Delta H^0_{\text{сольв}}). \quad (10)$$

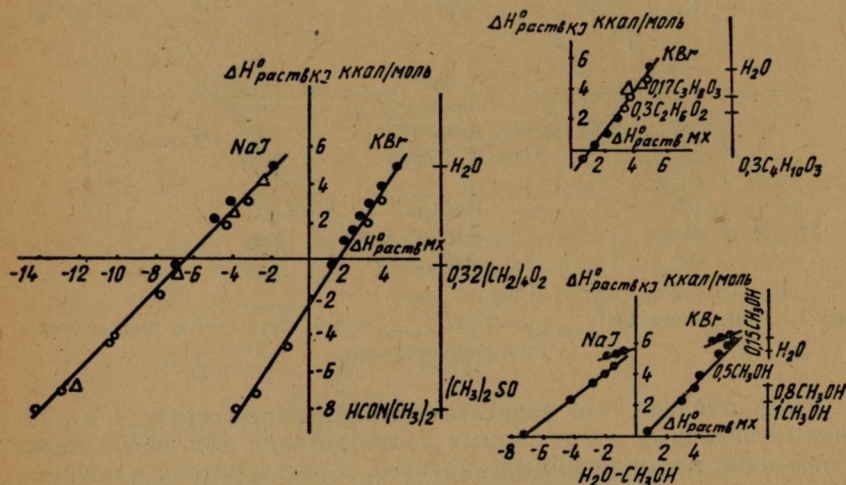


Рис. 3. Зависимости $\Delta H^0_{\text{раств}} \text{ KI} - f(\Delta H^0_{\text{раств}})$ солей типа I—I в смешанных растворителях:

● — $\text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_2)_4\text{O}_2$; ○ — $\text{H}_2\text{O} - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$; △ — $\text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

Таблица 4

Характеристика донорно-акцепторной способности растворителей по $\Delta H^0_{\text{раств}}$ (ккал/моль)

Растворитель	Символ	$\Delta H^0_{\text{раств}}$	$\Delta \Delta H^0_{\text{раств}}$	$(\Delta \Delta H^0_{\text{раств}} \text{ мхв})_{\text{ср}}$
Тяжелая вода	D_2O	5,76	-0,9	$-1,4 \pm 0,7$
Вода	H_2O	4,86	0	0
Метиловый спирт	CH_3OH	0,10	4,8	$5,1 \pm 0,4$
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-0,90	5,8	$5,4 \pm 0,6$
Формамид	HCONH_2	-1,03	5,9	$6,6 \pm 0,6$
Метилацетамид	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	-2,20	7,1	$6,9 \pm 0,4$
Метилформамид	HCONHCH_3	-3,20	8,1	$7,8 \pm 0,6$
Диметилсульфоксид	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	-6,50	11,4	$11,2 \pm 0,6$
Диметилформамид	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	-8,00	12,8	$12,8 \pm 0,7$
Аммиак	NH_3	-9,40	14,3	$13,9 \pm 1,2$

Таким стандартным растворителем может быть вода, поскольку для нее имеется большое число данных и она часто используется как растворитель сравнения. Величины $\Delta H^0_{\text{раств}}$ для различных солей в зависимости от растворителя меняются симбатно. Разницы их по отношению к стандартному растворителю в первую очередь определяются природой растворителя.

В соответствии с изложенным растворители в порядке увеличения экзотермичности процесса растворения располагаются в ряд $\text{D}_2\text{O} < \text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH} \leq \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{HCONH}_2 \leq \text{CH}_3\text{CONHCH}_3 < < \text{HCONHCH}_3 < (\text{CH}_3)_2\text{SO} < \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 < \text{NH}_3$.

→
Усиление донорных свойств

←
Усиление акцепторных свойств

Количественные характеристики донорно-акцепторной способности растворителей приведены в табл. 4.

Усредненные значения $(\Delta\Delta H^0_{\text{раств мх}_B})_{\text{ср}}$ рассчитаны по уравнению

$$(\Delta\Delta H^0_{\text{раств мх}_B})_{\text{ср}} = \Delta\Delta H^0_{\text{раств мх}_B} \text{tg } \alpha, \quad (11)$$

где $\text{tg } \alpha = \left(\frac{\partial \Delta H^0_{\text{раств KI}}}{\partial \Delta H^0_{\text{раств мх}_B}} \right)_R$ — тангенс угла наклона прямых $\Delta H_{\text{раств KI}} = f(\Delta H^0_{\text{раств мх}_B})$ в различных растворителях ($\text{мх}_B = \text{NaI}, \text{RbI}, \text{CsI}, \text{NaBr}, \text{KBr}, \text{RbCl}, \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2, \text{La}(\text{NO}_3)_3$).

В случае смешанных растворителей их донорно-акцепторная способность, как правило, линейно меняется в пределах значений, характерных для чистых растворителей. Исключение составляют лишь водные растворы метилового спирта.

Следует отметить некритическое применение так называемых донорных чисел, представляющих собой изменение энтальпии с обратным знаком $(-\Delta H_{\text{SbCl}_5 \cdot R})$ при взаимодействии $\text{SbCl}_{5\text{гр}}$ с молекулой растворителя в инертной среде [3]. Вследствие неучета при этом связи между молекулами растворителя и между растворенной частицей со второй и последующими молекулами растворителя, а также из-за некоторых других недостатков эти числа по своему физическому смыслу не могут быть характеристиками донорно-акцепторной способности жидкого растворителя. Неслучайно поэтому замена SbCl_5 другими веществами приводит к существенным изменениям в ряду растворителей.

Наиболее правильно определять донорно-акцепторную способность растворителей через величины на основании энергии Гиббса. Использование рядов на основании энтальпийных и

энтропийных характеристик позволяет выявить роль энергетических и структурных параметров при оценке донорно-акцепторной способности растворителя.

Разработка рассмотренного подхода потребовала решения ряда экспериментальных и теоретических вопросов, связанных с получением надежных данных о термодинамических характеристиках ионов в различных растворителях и внешних условиях. Были созданы специальная оригинальная аппаратура и установки для проведения калориметрических, электрохимических исследований, определения растворимости газов и других физических свойств растворов разной природы.

Из теоретических вопросов большое внимание было уделено стандартизации получаемых величин, уровням отсчета термодинамических характеристик, получению согласующихся термодинамических величин, разработке методов их расчета в широком температурном интервале, методов деления данных для стехиометрической смеси ионов на ионные составляющие, разработке дериватографического, термохимического и термодинамического методов исследования ближней и дальней координации ионов, формулировке основных понятий, структурной химии и других [1; 4].

Для решения указанных вопросов наряду с природой растворителя важную роль играет его чистота и прежде всего примесные добавки постоянных газов воздуха, малые примеси других компонентов после лучшей на сегодняшний день очистки растворителей. Она существенно может влиять как на ход процесса, так и на физико-химические свойства растворителей и растворов.

Следует отметить, что внимание исследователей к химическим вопросам физико-химического эксперимента ослаблено, в первую очередь, из-за стремления повышать точность только за счет использования более совершенных приборов.

Исследования последних лет, проведенные в нашей лаборатории, показали, что ряд термодинамических свойств заметно зависит от примесных добавок. К числу их относятся термодинамические характеристики растворения, растворимость, э. д. с. и другие [5; 6]. Полученные результаты имеют фундаментальное значение, так как по-новому ставят вопросы о справочных данных для характеристики индивидуальных веществ.

В заключение отметим, что количественный подход к выявлению роли среды очень важен: он позволяет разработать теоретические основы химии растворов, охватывающие общие закономерности их поведения и принципы подбора растворителей для оптимального проведения разнообразных процессов в растворах.

Список литературы: 1. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., Химия, 1973. 304 с. 2. Крестов Г. А., Захаров А. Г.,

Романов В. А. Характеристика донорно-акцепторной способности растворителей.— Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, № 8, с. 1276—1277. 3. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., Мир, 1971. 220 с. 4. Крестов Г. А., Березин Б. Д. О некоторых общих понятиях структурной химии.— Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, № 12, с. 1807—1815. 5. Крестов Г. А. Некоторые общие вопросы сольватации и комплексообразования.— Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1977, вып. 6, с. 9—20. 6. Кобенин В. А. Влияние обезгаживания растворителя на термодинамику сольватации ионов. Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1977, вып. 6, с. 20—25.

УДК 541.8—541.45—532.7

В. И. ДУЛОВА, д-р хим. наук, Н. Р. МОЛЧАНОВА, канд. хим. наук,
Л. И. ГУРЕЕВА, канд. хим. наук, Н. С. ГОРДИЕНКО, канд. хим.
наук, Н. А. СКИДАН, канд. хим. наук, Л. Т. КАЛИНИЧЕНКО,
А. Л. БРЕЖЕ, В. Н. ГРЕБЕНКИНА

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ И КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИХ СИЛЫ И УСТОЙЧИВОСТЬЮ КОМПЛЕКСОВ С НЕКОТОРЫМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Согласно теории растворов электролитов Н. А. Измайлова [1] дифференцирующее действие растворителей на силу кислот и оснований зависит от взаимодействия молекул и ионов этих соединений с растворителем. Помимо состава продуктов такого взаимодействия на силе кислот и оснований должны отражаться кислотно-основные свойства растворителя, его ДП, стерические затруднения, зависящие при этом взаимодействии от радикалов как молекул кислоты или основания, так и растворителя. Возможно также влияние таутомерных превращений. В случае апротонных кислот — соединений переходных металлов — на взаимодействии их с некоторыми основаниями должно отражаться возникновение π -дативных связей.

При определении силы кислот и оснований спектрофотометрическим или индикаторным методом на константах ионизации ДП растворителя отражается мало, хотя существенную роль играет при оценке констант диссоциации электрометрическими методами.

Исследования силы различных кислот и оснований в неводных растворителях разной природы иллюстрируют влияние на кислотно-основное взаимодействие указанных выше факторов.

Дифференцирующее действие растворителей на силу карбоновых кислот и фенолов. Н. А. Измайловым впервые показано [1], что дифференцирующее действие растворителей на силу карбоновых кислот и фенолов определяется различием состава продуктов их взаимодействия с разными растворителями. В дальнейшем нами установлено, что дифференциация силы

этих кислот зависит также от стерических препятствий, возникающих при взаимодействии кислот с такими растворителями, как спирты и эфиры [2]. С усложнением радикала спирта или эфира уменьшается сила карбоновых кислот и увеличивается дифференциация силы карбоновых кислот и фенолов. Так, при переходе от нормального бутилового спирта к третичному сила нитро- и тиофенолов увеличивается, а карбоновых кислот — уменьшается. Однако и внутри одного класса карбоновых кислот изменение силы неодинаково при переходе от воды к неводному растворителю. В табл. 1 приведены средние (по 5—10 кислотам) значения ΔpK карбоновых кислот с радикалами разной природы.

Т а б л и ц а 1

ΔpK среднее = pK в спирте — pK в воде

Кислоты	<i>n</i> -бутанол	изо-бутанол	цикло-гексан	трет-бутанол
Маркапто- и тиокарбоновые [3]	4,45	5,62	6,22	6,41
Карбоновые [2]	4,61	5,78	5,93	5,55
Галогидкарбоновые [2]	4,55	5,57	5,59	5,89
Оксикарбоновые [3]	3,41	5,01	4,92	5,38
Барбитуровая [3]	2,57	4,12	—	—
Тиобарбитуровая [3]	1,35	3,61	4,64	4,28

Различие во влиянии растворителей на изменение силы кислот разной природы объясняется различиями в строении кислот, распределении заряда в их молекулах и ионах и неодинаковой в связи с этим энергией их взаимодействия с молекулами растворителя, различной ассоциацией молекул кислот [4]. Энергия сольватации анионов при переходе от одного растворителя к другому меняется мало [3]. Таким образом, дифференцирующее действие растворителей на силу исследованных кислот определяется в основном различием во взаимодействии с растворителем молекул кислот.

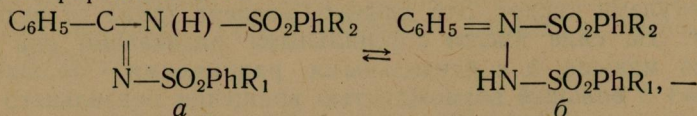
Дифференцирующее действие растворителей на силу фосфорорганических кислот. Влияние пространственных эффектов на силу кислот с разными радикалами и разным числом радикалов можно проследить на примере фосфороорганических кислот. Производные фосфорной кислоты имеют структуру искаженного тетраэдра и склонны к димеризации. М. И. Кабачник с сотр. [5] показали применимость уравнения Гаммета к константам кислотной диссоциации кислот фосфора в водных и водноспиртовых растворах. Однако по Л. Л. Спивак и А. А. Григорьевой [6] в этаноле для кислот фосфора не наблюдается полной корреляции $pK_{\text{дис}}$ с $\sum \sigma_f$. Нами было установлено, что фосфоновые кислоты $RP(O)(OH)_2$, имеющие один радикал в молекуле, мало чувстви-

тельны к пространственным эффектам, связанным со сложностью радикалов их и растворителя [7]. Рассчитанные по методу Кабачника значения σ_f хорошо коррелируют с силой этих кислот в спиртах, кетонах и эфирах. Фосфиновые кислоты $R_2P(O)OH$ и дизамещенные фосфорные кислоты $(RO)_2P(O)OH$ по-разному меняют свою силу в зависимости от радикалов кислоты и растворителя [8; 9], поэтому не наблюдается корреляции между pK кислот и $\sum \sigma_f$ в неводных растворителях, радикалы которых вызывают значительные стерические эффекты при взаимодействии с молекулами кислот. Эти эффекты зависят также от радикалов кислот. На силе кислот с фенильными радикалами они сказываются меньше, а с бензильными радикалами — больше, что связано с большей возможностью вращения бензильного радикала по сравнению с фенильным. Особенно сильно сказывается сложность радикалов как кислот, так и растворителей на силе фосфорных кислот. Фосфиновые и фосфорные кислоты со спиртами могут давать продукты взаимодействия состава 1:2, но у фосфорных кислот возможно также взаимодействие спирта с кислородом группы $P—O—R$, приводящее к увеличению силы кислот. Однако это взаимодействие находится под влиянием пространственных эффектов и наиболее вероятно для дифенилфосфорной кислоты. С усложнением радикала спирта это взаимодействие затрудняется и поэтому наблюдается наибольшее ослабление дифенилфосфорной кислоты при переходе от *n*-бутанола к *трет*-бутанолу и циклогексанолу. При взаимодействии с эфирами дифенилфосфорной и орто-фосфорной кислот пространственные затруднения проявляются мало и по мере увеличения основности растворителя сила этих кислот увеличивается. В то же время у дизамещенных кислот с пространственно сложными радикалами сила кислот падает, несмотря на увеличение основности растворителя. Таким образом, на силу дизамещенных кислот оказывают большое влияние пространственные эффекты, создающиеся при взаимодействии растворителя с кислотой. Это вызывает дифференциацию силы кислот одного класса при переходе от одного растворителя к другому.

Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот, склонных к таутомерным превращениям. Дифференциация силы кислот может быть связана с таутомерными равновесиями. Это можно рассмотреть в качестве примера ацильных производных бензолсульфамидов общей формулы $C_6H_5SO_2NHC(O)R$. Сила этих кислот зависит от индуктивного влияния радикала, однако при переходе от одного растворителя к другому относительное изменение силы кислот происходит по-разному, что может быть связано с различным содержанием таутомерных форм (амидной и имидной) в исследуемых растворителях. Известно, что имидная форма обладает более сильно выраженными кислотными свойствами, чем амидная. При увеличении ос-

новности спирта происходит смещение таутомерных равновесий в сторону более сильной кислоты — имидной формы, что подтверждается ИК-спектрами. В имидной форме влияние радикала на силу кислоты больше, чем в амидной, и поэтому кислоты с разным количеством атомов хлора в радикале резко различаются по силе в *трет*-бутаноле, циклогексаноле, в то время, как в *н*-бутаноле, где превалирует амидная форма, эти различия не велики [10].

Дисульфонильные замещенные бензамидина могут быть в таутомерных формах *a* и *b*:



влияние радикалов в которых различно. Если $\text{R}_1 = \text{R}_2$, то миграция протона не дает новой таутомерной формы. Тогда по большему или меньшему изменению силы кислоты при изменении одного радикала по сравнению с кислотой, содержащей одинаковые радикалы, можно судить о том, в какой форме находится кислота.

Дифференцирующее действие растворителей на силу оснований. На основании исследования силы ряда органических оснований в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах Н. А. Измайловым [1] был сделан вывод, что изменение силы оснований при переходе от одного растворителя к другому определяется химической природой растворителя, а ДП последнего играет подчиненную роль. Естественно ожидать, что на силе оснований должны отражаться также пространственные эффекты, возникающие при взаимодействии их с растворителями.

Таблица 2

pK_B аминов

Амины	<i>н</i> -бутанол	<i>трет</i> -бу- танол	бензило- вый спирт	Вода
Диэтиламин	5,47	6,88	3,46	3,07
Триэтиламин	6,72	8,00	4,98	2,13
Бутиламин	5,37	6,25	4,97	3,40
Дибутиламин	5,61	6,71	3,63	3,00
Трибутиламин	7,43	8,76	4,66	3,11
<i>трет</i> -Бутиламин	4,98	6,73	4,77	3,47
Изоамиламин	5,19	6,46	5,01	3,30
Дециламин	5,32	6,43	4,98	3,36
Аллиламин	6,07	7,36	5,39	4,25
Триаллиламин	6,91	10,58	6,65	—
Бензиламин	5,86	7,79	5,45	4,38
Дибензиламин	5,87	9,12	5,65	—
Трибензиламин	9,24	10,00	8,25	—
N, N-Диметилбензил- амин	7,40	9,92	5,83	5,00

Как следует из табл. 2, сила алифатических аминов уменьшается в спиртах с уменьшением протонодонорных свойств последних. Однако при переходе от воды к спиртам сила аминов с разным числом радикалов меняется различно. При переходе от воды к *n*-бутанолу pK_B первичных аминов увеличивается менее, а у вторичных и третичных аминов более, чем на две единицы pK , что можно объяснить пространственным влиянием радикала бутилового спирта. При переходе от *n*-бутанола к *трет*-бутанолу наблюдается увеличение ΔpK в ряду аминов: первичные < вторичные < третичные. Особенно сильно влияние пространственно сложного радикала *трет*-бутанола отразилось на силе бензиламинов.

Сила анилинов с заместителями в кольце возрастает при переходе от воды к *n*-бутанолу, но уменьшается при переходе к *трет*-бутанолу (табл. 3), что может быть связано с влиянием пространственной сложности радикала *трет*-бутанола. Это влияние особенно сильно отражается на силе *N*, *N*-замещенных анилинов.

Внутри класса пиридиновых оснований наблюдается дифференциация силы как в спиртах, так и в растворителях, не содержащих гидроксильных групп, не содержащих гидроксильных групп [11]. Амино- и окси-пиридины меняют свою силу иначе, чем пиридин и его метилзамещенные, что обусловлено взаимодействием амино- и окси-групп с растворителями. С увеличением протонодонорных свойств спирта упрочняются водородные связи его с кислородом или азотом окси- и амино-групп замещенного пиридина, что уменьшает электронодонорные свойства азота гетероцикла такого основания, а следовательно, и его силу.

Взаимодействие некоторых апротонных кислот с основаниями в неводных растворителях. Комплексообразование солей переходных металлов с лигандами — основаниями можно рассматривать как процесс кислотно-основного взаимодействия с растворителем как апротонной кислоты, так и основания — лиганда. Вследствие взаимодействия лигандов со спиртом происходит нивелирование устойчивости комплексов. В связи с дифференцирующим действием неводных растворителей на силу оснований коррелировать с pK нестойкости комплексов могут быть только pK лигандов, определенные в данном растворите-

Таблица 3
 pK_B анилина и его замещенных в спиртах

Амин	<i>n</i> -бутанол	<i>трет</i> -бутанол
Анилин	8,15	12,70
<i>n</i> -Бром-анилин	9,24	13,43
<i>o</i> -Толуидин	8,48	12,86
<i>m</i> -Толуидин	7,92	12,55
<i>p</i> -Толуидин	7,82	12,16
<i>o</i> -Анизидин	8,18	12,32
<i>m</i> -Анизидин	8,30	12,99
<i>p</i> -Анизидин	7,25	11,85
<i>N</i> , <i>N</i> -Диэтил-анилин	8,52	12,67
<i>N</i> , <i>N</i> -Дибутил-анилин	8,92	13,25
<i>p</i> -Фенетидин	7,48	12,13

ле. Однако, кроме донорно-акцепторного взаимодействия при комплексообразовании соединений переходных элементов с лигандами, способными быть π -акцепторами, проявляется и π -дативное взаимодействие. Поэтому, например, с пиридинами, имеющими электроноакцепторные заместители, комплексы несколько устойчивее, чем с пиридином, хотя замещенные пиридины — более слабые основания, чем пиридин. В таком случае r_K нестойкости и ΔH образования комплексов $Co(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$ коррелируют с r_K лигандов, но получается характер корреляции с пиридинами, имеющими электронодонорные и электроноакцепторные заместители [12]. Так, для комплексов трехводного нитрата меди в бензиловом спирте корреляционные уравнения, связывающие энтальпию образования комплексов с основностью пиридинов, имеют вид: а) для пиридинов с донорными заместителями $\Delta H = 52,2 - 5,0 r_K$, $r = 0,98$; б) для пиридинов с акцепторными заместителями $\Delta H = 33,5 + 5,5 r_K$, $r = 0,99$.

Список литературы: 1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во при Харьк. ун-те, 1959. 707 с. 2. Дулова В. И., Личкова Н. В., Ивлева Л. П. Дифференцирующее действие кислородсодержащих растворителей на силу кислот. — Усп. химии, 1970, т. 39, с. 1893—1919. 3. Гуреева Л. И. Дифференцирующее действие кислородсодержащих растворителей на силу некоторых тио- и окси- кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Днепропетровск, 1970. 138 с. 4. Гуреева Л. И., Дулова В. И. Изучение ассоциации и комплексообразования с растворителями некоторых тио- и окси- кислот методом ИК-спектроскопии. — Вopr. химии и хим. технологии. Харьков, 1974, вып. 35, с. 98. 5. Применение уравнения Гаммета к константам ионизации фосфорорганических кислот в 7 и 80% спирте/ Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, А. Э. Шипов, М. И. Кабачник. — Журн. орган. химии, 1959, т. 29, с. 2178—2182. 6. Спивак Л. Л., Григорьева А. А. Влияние растворителя на силу кислот, содержащих фосфор. — В кн.: Тр. 1 конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам, ч. 2. М., 1968, с. 73—78. 7. О силе фосфоновых кислот в некоторых неводных растворителях/ Н. Р. Молчанова, В. И. Дулова, Л. П. Журавлева, А. Т. Павлин. — Журн. орган. химии, 1970, т. 40, с. 2631—2634. 8. Дулова В. И., Молчанова Н. Р., Журавлева Л. П. О силе фосфоновых кислот в некоторых спиртах. — В кн.: Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Днепропетровск, 1970, с. 61—65. 9. Молчанова Н. Р., Дулова В. И. О силе некоторых фосфорных кислот в неводных растворителях. — Журн. физ. химии, 1970, т. 44, с. 1542—1544. 10. Дулова В. И., Гордиенко Н. С., Дубина В. Л. Кислотные свойства ацильных производных БСА в спиртах. — В кн.: Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Днепропетровск, 1970, с. 69—72. 11. Дулова В. И., Скидан Н. А., Молчанова Н. Р. О силе оснований — пиридина и его замещенных в некоторых спиртах. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2688—2690. 12. Корреляция между термодинамическими характеристиками комплексов солей двухвалентных кобальта, никеля, меди и свойствами азотсодержащих лигандов различных классов/ В. И. Дулова, Е. П. Артюхова, Т. А. Журавель и др. — В кн.: Тез. докл. XII Укр. респ. конф. по физ. химии. Киев, 1977, с. 85.

КРИТЕРИИ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Критерии анализа электролитов в неводных растворах позволяют устанавливать возможность определений, не прибегая к предварительным экспериментам. При потенциометрическом и кондуктометрическом методах титрования, основанных на кислотно-основных взаимодействиях, критериями служат термодинамические константы диссоциации кислот (K_a), оснований (K_b), солей (K_c) и константа автопротолиза растворителя (K_s).

Критерии находятся путем построения теоретических кривых титрования. Уравнения кривых титрования представляют собой полиномы 3, 4, 5 или 6-й степени или системы линейных и нелинейных уравнений, которые решаются на ЭВМ. Нами составлены программы для расчетов уравнений кривых титрования кислот и оснований без учета и с учетом процессов гомоконъюгации [1], солей слабых кислот (или слабых оснований) для случаев полной и неполной диссоциации солей и титранта [2], кривых титрования двухкомпонентных смесей кислот и смесей оснований [3].

Что представляют собой эти критерии? При титровании кислот (или оснований) в конкретном растворителе устанавливается сумма pK_a кислот и pK_b оснований, допускающая количественное определение при определенном значении pK_c и концентрации. Величина суммы pK_a и pK_b положена в основу критериев потому, что степень сольволиза соли (а следовательно, обратимость реакции) зависит от этой суммы. Если титрование кислот (оснований) проводится одним и тем же основанием (кислотой), по величине суммы pK_a и pK_b найти максимальное значение pK_a кислоты (или pK_b основания), для которой еще возможно количественное определение при данной pK_c и концентрации. Чем больше значение pK_s , тем выше граница pK_a (или pK_b), так как увеличивается сумма pK_a и pK_b , лимитирующая определение. На величину этой суммы влияет pK_c . Чем выше pK_c , тем меньше разница между pK_s и суммой ($pK_a + pK_b$). Обычно она ниже pK_s на несколько единиц (в зависимости от концентрации). Однако с ростом pK_c величина суммы pK_a и pK_b увеличивается и может достигнуть pK_s , что расширяет аналитические возможности методов. Это объясняется тем, что с уменьшением степени диссоциации соли снижается степень сольволиза соли. Рассмотрим несколько примеров вывода критериев.

В наших работах совместно с Рожковой Т. В. изучено влияние различных констант на условия титрования кислот с учетом гомоконъюгации [1]. Для примера на рис. 1 показаны теоретические кривые титрования 0,01 н. раствора слабой кислоты с

$pK_a = 12$ слабым основанием ($pK_b = 12$) в растворителе с $pK_s = 33$. Константа гомоконъюгации K_h принята равной 10^3 . Изучалось влияние констант диссоциации нормальной K_d и конъюгированной K_c соли. Принято $pK_a = 5$, а значение pK_c увеличивалось от 3 до 9. Как видно из рис. 1, если константы диссоциации мало отличаются, кривая титрования имеет один скачок. Если же pK_d конъюгированной соли на две единицы выше чем у нормальной, на кривой титрования фиксируют два скачка титрования, соответствующие образованию комплексной и нормальной соли.

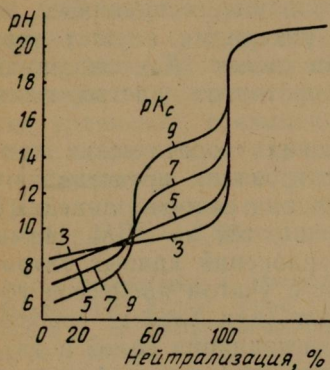


Рис. 1. Теоретические кривые титрования 0,01 н. растворов кислот:

$pK_a = 12$; $pK_b = 12$; $pK_s = 33$; $K_h = 10^3$; $pK_d = 5$; $pK_c = 3 - 9$.

Рассмотрим случай титрования двухкомпонентной смеси кислот [3]. В качестве примера на рис. 2 приведены теоретические кривые потенциометрического титрования двухкомпонентных смесей 0,01 н. растворов кислот ($pK_{a_1} = 1$, $pK_{a_2} = 1 - 17$, $pK_b = 2$, $pK_{c_1} = pK_{c_2} = 1$, $pK_s = 20$). Из рисунка видно, как изменится характер кривых титрования с увеличением разницы в значениях pK_{a_2} и pK_{a_1} . По кривым титрования рассчитаны скачки титрования и установлены условия дифференцированного титрования. Аналогично указанному изучено влияние других констант K_b , K_c , K_s и концентраций.

Реакции вытеснения используются при титровании солей. Критерии анализа установлены в наших работах с Арбатским А. П. и Федяем А. В. [2; 4]. На рис. 3 показаны теоретические кривые титрования 0,01 н. растворов солей, образованных слабыми основаниями ($pK_b = 5 - 15$) и сравнительно сильной кислотой ($pK_a = 1$). Значения pK_c солей взяты равными 3, а $pK_s = 16$. Титрантом служили основания с $pK_b = 1 - 11$. Изучено влияние силы вытесняемого основания и основания — титранта на характер кривых потенциометрического титрования и величины скачков титрования. Аналогично этому изучено влияние других констант — K_a , K_c , и K_s на аналитические возможности метода.

Основываясь на термодинамических константах в качестве нового критерия, имеющего конкретный физический смысл, предложена степень полноты протекания реакции. Например, при титровании солей по реакции вытеснения слабого основания, степень полноты протекания реакции $S(\%)$ рассчитывается, по формуле $S = 100(1 - [BH^+] + [BHA_n] + [HA_n])/C_{\text{соли}}$, где $[BH^+]$ и $[BHA_n]$ — равновесные концентрации ионов соли и молекул в точке эквивалентности, г · ион/л, м/л; $[HA_n]$ — равновесная кон-

центрация недиссоциированных молекул кислоты (продуктов гидролиза соли) в точке эквивалентности, м/л; $C_{\text{соли}}$ — концентрация соли, м/л.

Нами показано, что при потенциметрическом и кондуктометрическом анализе величина S должна быть $\geq 99\%$.

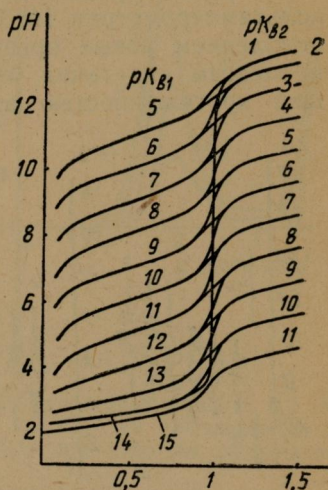
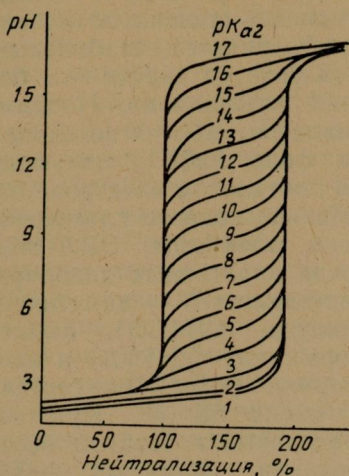


Рис. 2. Теоретические кривые титрования смесей 0,01 н. растворов кислот: $pK_{a1} = 1$; $pK_{a2} = 1-17$; $pK_b = 2$; $pK_{c1} = pK_{c2} = 1$; $pK_s = 20$.

Рис. 3. Теоретические кривые титрования 0,01 н. растворов солей ($pK_{b1} = 5-15$; $pK_a = 1$) основаниями различной силы ($pK_{b2} = 1-11$) при условии $pK_{c1} = pK_{c2} = 3$; $pK_s = 16$.

Список литературы: 1. Худякова Т. А., Рожкова Т. В. Математическое описание процесса титрования кислот основаниями в неводных растворах с учетом гоомоньюгации. Депон. ВИНТИ, № 1175—77, 28.03.77. 2. Худякова Т. А., Арбатский А. П., Федяй А. В. Расчет кривых кислотно-основного титрования солей в различных растворителях с применением ЭВМ. Депон. ВИНТИ, № 1451—77, 18.04.77. 3. Худякова Т. А., Востоков В. М., Алексеева Л. И. Математическое описание процесса нейтрализации двухкомпонентной смеси кислот в неводных растворах. Депон. ВИНТИ, № 1120—77, 22.03.77. 4. Худякова Т. А., Арбатский А. П., Федяй А. В. Критерии количественного определения солей в различных растворителях. Депон. ВИНТИ, № 3063—77, 26.07.77.

УДК 543.253

С. И. ПЕТРОВ, канд. хим. наук, Л. Н. БЫКОВА, д-р хим. наук
РОЛЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В РАЗВИТИИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

С появлением новых разновидностей вольтамперометрических методов углубляется понимание процессов, происходящих в растворах, особенно неводных [1; 2]. Н. А. Измайлов

[3] обогатил аналитическую химию сведениями о роли растворителя в выборе условий определения различных соединений. В первую очередь это понимание распространилось на определение кислот и оснований в неводных средах.

Широкое применение неводных растворителей в методах вольтамперометрии [4; 5] в значительной степени объясняется появлением новых органических растворителей, стабильных к процессам окисления или восстановления, а значит — с большей протяженностью шкал рабочих потенциалов. Например,

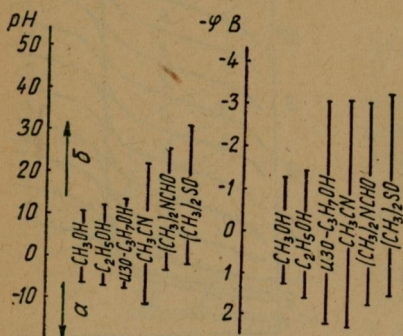


Рис. 1. Шкалы кислотности рА по Н. А. Измайлову и диапазон рабочих потенциалов органических растворителей на Pt-электроде относительно AgCl/Ag на фоне 0,1 М LiClO_4 (а — уменьшение основных свойств растворителя, б — уменьшение кислых свойств).

диапазон рабочих потенциалов на фоне LiClO_4 , полученный на платиновом электроде относительно водного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М, в среде апротонных диполярных растворителей — диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА) и ацетонитрила (CH_3CN) — составляет около 5В [6]. При этом предельный потенциал восстановления достигает $-3,0 \div -3,5$ В. В случае ацетонитрила анодная область простирается до $+2,5$ В.

Наблюдается известная аналогия (рис. 1) между протяженностью и взаимным расположением шкал кислотности неводных растворителей и диапазоном рабочих потенциалов Pt-электрода на фоне 0,1 М LiClO_4 : чем меньшими кислотными свойствами обладает растворитель, тем более отрицательным является катодный предел разряда фона; меньшим же основным свойствам растворителя соответствует больший анодный предел разряда фона. На основании этого по шкалам кислотности неводных и смешанных растворителей [7] можно приближенно оценить катодные и анодные пределы Pt-электрода для растворителей. В частности, в среде апротонных диполярных растворителей, являющихся слабыми СН-кислотами, на Pt-электроде велико перенапряжение восстановления ионов водорода. Это приводит к тому, что предел в катодной области определяется восстановлением ионов лития.

Выигрыш в увеличении диапазона рабочих потенциалов на Pt-электроде в среде ДМФА по сравнению с водой иллюстрирует рис. 2. Как видно, при содержании в ДМФА 0,1% воды на вольтамперной кривой наблюдается волна, которая при увеличении содержания воды в растворе возрастает и при 2,5% во-

ды переходит в разряд фона. Катодный предел такого смешанного растворителя смещается на 2 В в область менее отрицательных потенциалов.

Из сравнения диапазонов рабочих потенциалов смешанных водноорганических растворителей при использовании различных электродов и фоновых электролитов (рис. 3) следует, что в среде ДМФА на фоне 0,1 М LiClO_4 Pt-электрод имеет преимущества перед Hg-электродом как в катодной, так и в анодной областях. Прибавление небольших количеств воды в ДМФА приводит к резкому изменению катодного потенциала разряда фона вследствие уменьшения перенапряжения восстановления водорода на Pt-электроде в присутствии воды.

Ионы лития на ртутном капающем электроде (РКЭ) в среде ДМФА (рис. 3, а) восстанавливаются легче, чем на Pt-электроде. Постоянство же катодного предела в среде смесей ДМФА — H_2O на том же фоне LiClO_4 свидетельствует о неизменности процесса восстановления ионов лития.

С заменой LiClO_4 на фоновый электролит $\text{C}_2\text{H}_5\text{NClO}_4$ той же 0,1 М концентрации существенно изменяются катодные пределы разряда фона — в этом случае Hg-электрод позволяет получить более отрицательную катодную область, чем на Pt-электроде (рис. 3, б).

В смесях ДМФА— H_2O предельный катодный потенциал разряда фона на Hg-электроде практически не меняется, в то время как на Pt-электроде наблюдается смещение катодного предела в менее отрицательную область. Сравнение с зависи-

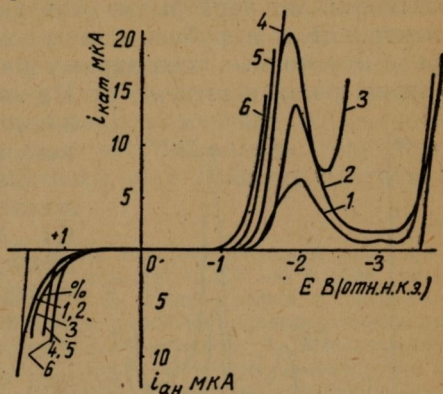


Рис. 2. Вольтамперные кривые 0,1 М раствора LiClO_4 на Pt-электроде в ДМФА— H_2O при массовом содержании H_2O , %:
1 — 0,1; 2 — 0,3; 3 — 1,0; 4 — 2,5; 5 — 5; 6 — 10

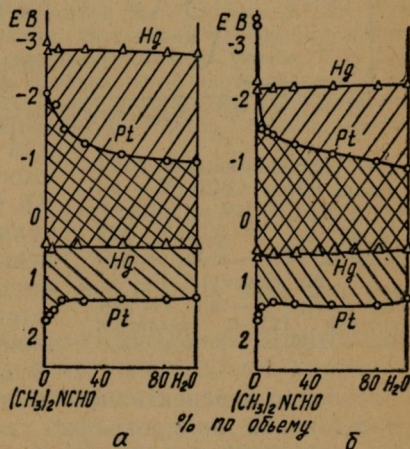


Рис. 3. Диапазоны рабочих потенциалов на РКЭ и Pt-электроде (отн. НКЭ) в среде ДМФА— H_2O :
а — 0,1 М LiClO_4 ; б — 0,1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$

мостью (рис. 3, а) показывает, что независимо от фонового электролита катодный предел обусловлен перенапряжением водорода при восстановлении молекул воды.

Таким образом, в вольтамперметрии выбор подходящего растворителя неразрывно связан с используемым фоновым электролитом и рабочим электродом. При этом Pt-электрод в среде апротонных диполярных растворителей может выступить в новой роли, в отличие от Hg-электрода, традиционно применяемого в воде для катодных процессов.

Большая катодная область, достигаемая на Pt-электроде на фоне 0,1 М LiClO₄ в среде ДМСО, ДМФА и CH₃CN, позволяет осуществить глубокие электрохимические превращения, например, выделение As, Sb и Sn в элементном состоянии. В то же время под влиянием процессов сольватации в неводных средах существенно изменяются окислительные и восстановительные свойства деполаризаторов, их обратимость, что может быть использовано в аналитических целях. Так, найдены [6] условия раздельного определения As (III) и Sb (III) методом инверсионной кулонометрии (субстехиометрический вариант) или кулонометрического титрования смесей As (III), Sb (III) и Sn (II) с использованием биамперометрической фиксации конечной точки [8]. Биамперометрия и бипотенциометрия широко применяются при определении воды в органических растворителях по методу Фишера [9].

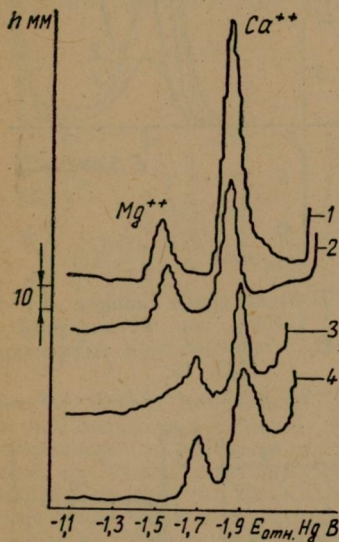


Рис. 4. Переменно-токовые полярограммы смеси CaCl₂ (M = 8,7 · 10⁻⁴) и Mg(ClO₄)₂ (M = 2,610 · 10⁻⁴) на фоне 0,1 М (C₂H₅)₄ NCl в среде ДМФА — H₂O, % H₂O по объему:

1 — 0,2; 2 — 1,2; 3 — 20,2; 4 — 33,5; полярограф ППТ-1; анализ □; U □ = 8 мВ; д. т. = 20 × 100.

Особенно перспективно использование неводных сред в переменноточковой полярографии, если удастся улучшить обратимость редокс-системы при восстановлении деполаризатора. В качестве примера на рис. 4 показано переменноточковое определение ионов Ca (II) и Mg (II) при их совместном присутствии в среде ДМФА на фоне 0,1 М (C₂H₅)₄NI. Поскольку метод переменноточковой полярографии имеет высокую разрешающую способность (~ 40 мВ для обратимых систем), а полярограмма — вид пика, то разница ΔE_{пик} ~ 250 мВ приводит к полностью разрешенным сигналам. С добавлением воды к ДМФА условия раздельного определения Ca (II) и Mg (II) ухудша-

ются, причем обратимость системы Ca(II)/Ca быстро падает — наблюдается уширение сигнала, уменьшение его амплитуды. Такое поведение ионов Ca(II) , несомненно, связано с процессами их пересольватации и изменениями строения электрического двойного слоя, происходящими в ДМФА под влиянием добавок воды. Таким образом, в переменноточковой полярографии, где обратимость процесса разряда — ионизации на электроде определяет форму полярограмм и тем самым разрешающую способность и чувствительность метода, на первый план выступает изучение кинетики восстановления деполяризатора и ее изменения под действием органического растворителя.

Список литературы: 1. *Стромберг А. Г.* Опыт электрохимической классификации вольт-амперных методов. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 4, Сер. хим. наук, 1977, вып. 2, с. 85—93. 2. *Жданов С. И.* Полярография в органических средах. — В кн.: Успехи и перспективы развития полярографического метода. Кишинев, Штиинца, 1972, с. 73—85. 3. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. М., Химия, 1976. 486 с. 4. *Манн Ч.* Неводные растворители в электрохимии. — В кн.: Электрохимия металлов в неводных растворах. М., 1974, с. 7—81. 5. *Манн Ч., Барнес К.* Электрохимические реакции в неводных системах. М., Химия, 1974. 6. *Рамадан А. А., Агасян П. К., Петров С. И.* Субстехиометрическое кулонометрическое определение мышьяка и сурьмы в неводных растворителях. — Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, № 2, с. 322—327. 7. *Быкова Л. Н., Петров С. И.* Кислотно-основные равновесия в среде амфипротных растворителей и потенциометрическое титрование. — Усп. химии, 1972, вып. 11, с. 2065—2093. 8. *Рамадан А. А., Агасян П. К., Петров С. И.* Кулонометрическое титрование в неводных средах Sn(II) , As(III) и Sb(III) и их смесей генерированным йодом. 4. — Зав. лаб., 1975, т. 41, вып. 6, с. 641—644. 9. Условия кулонометрического определения малых количеств воды в апротонных диполярных растворителях/ Н. Быкова, С. И. Петров, М. Г. Хусаинов и др. — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 5, с. 938—944.

УДК 543.257.1

А. П. КРЕШКОВ, д-р хим. наук, С. М. МИЛАЕВ, канд. хим. наук

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОННО-ЭЛЕКТРОННО-ГИДРИДНОЙ КОНЦЕПЦИИ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Развивая учение о кислотах и основаниях и процессах кислотно-основного взаимодействия, Н. А. Измайлов писал: «Вопрос о природе кислот и оснований является одним из основных вопросов химии».

Не останавливаясь на общеизвестных положениях, высказываемых Н. А. Измайловым по этому вопросу [1], отметим, что его исследования в области химии неводных растворов в значительной мере способствовали современному развитию теории кислот и оснований, одной из которых является про-

тонно-электронно-гидридная (ПЭГ) концепция, успешно используемая нами в аналитической химии неводных растворов. ПЭГ покоится на двух основополагающих реакциях протонов (Р) (в том числе свободных протонов или сольватированных ионов водорода, а также связанных протонов, образующих вместе с нейтронами атомные ядра химических элементов, но не способных в обычных условиях, подобно ионам водорода, отщепляться (мигрировать) от одного вещества к другому) с электронами, генерируемыми на поверхности инертного металлического катода (а), а также с гидрид-ионами — антиподами ионов водорода (б): а) $P + e = 1/2 H_2$; б) $H_{\text{сол}}^+ + H^- = H_2 + HM$ (растворитель).

С позиции ПЭГ протоны проявляют свойства кислот независимо от того, способны они или не способны к диссоциации (отщеплению). Свойства кислот могут также проявлять вещества, не содержащие в своем составе водорода. Так ведут себя, как показали наши исследования, и катионы. Самыми сильными кислотными свойствами среди них обладают свободные ионы — сольватированные протоны.

Самые сильные основные свойства проявляют электроны, нейтрализующие не только неорганические и органические кислоты, носители протонов, ионы водорода, но также ионы водорода хорошо известных сильных оснований [2]: а) $H_3O^+ + e \rightarrow 1/2 H_2 + H_2O$; в) $H_2O + e \rightarrow 1/2 H_2 + OH^-$; с) $OH^- + e \rightarrow 1/2 H_2 + O^{2-}$; д) $NH_4^+ + e \rightarrow 1/2 H_2 + NH_3$; е) $NH_3 + e \rightarrow 1/2 H_2 + NH_2^-$; ж) $NH_2 + e \rightarrow 1/2 H_2 + NH^{2-}$.

Эти и подобные им реакции по существу резко отличаются от реакций окисления — восстановления, при которых электроны переходят от вещества-восстановителя к веществу-окислителю.

Кроме того, свойства оснований в соответствующих средах и определенных условиях могут также проявлять все носители электронов — отрицательно заряженные простые, сложные, комплексные и сольватированные ионы в состоянии, соответствующем данной среде, которые могут образоваться в водных и неводных растворах, а также в отсутствие растворителя под влиянием различных факторов, а именно: OH^- , SH^- , O^{2-} , S^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , — (в H_2O); HF_2^- — (в H_2F_2); NH_2^- — (в NH_3); CH_3COO^- — (в CH_3COOH); $C_2H_5O^-$ — (в C_2H_5OH); $SeOCl_3^-$ — (в $SeOCl_2$); HSO_4^- — (в H_2SO_4); $SO_2Cl_3^-$ — (в SO_2Cl_2) и т. д.

Взаимодействие таких соединений с кислотами сопровождается образованием слабых электролитов, прочных комплексов, малорастворимых веществ и нейтральных молекул.

ПЭГ существенно отличается от других основополагающих концепций известных ранее теорий кислот и оснований. В то же время она не противоречит некоторым укоренившимся положениям других авторов, а дополняет их, являясь естественным развитием представлений о кислотах и основаниях, основы ко-

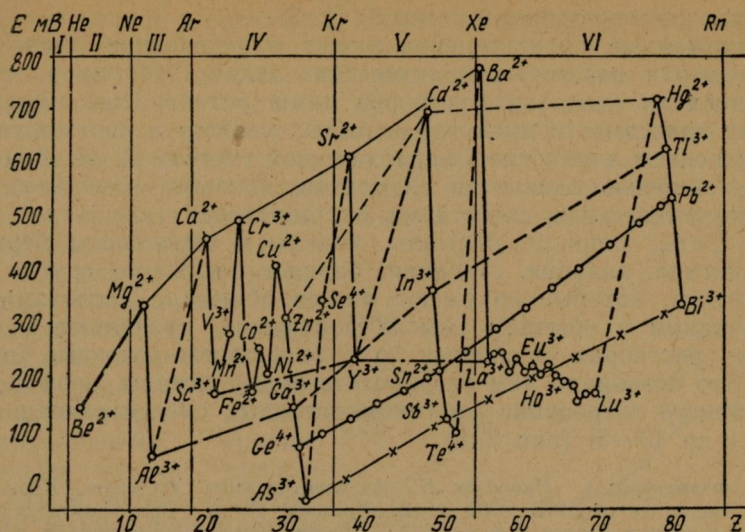


Рис. 1. Зависимость кислотно-основных свойств (E МВ) гидридов в среде метилэтилкетона от порядкового номера элемента (Z) в соответствии с положением в периодической системе Д. И. Менделеева (— II A; --- II B; --- III A; --- III B; -○- IV B; -×- V B).

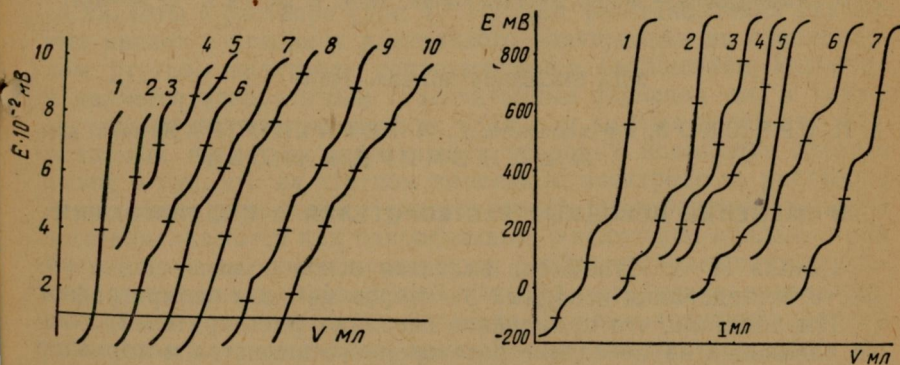


Рис. 2. Кривые автоматического потенциометрического титрования 0,1 н. стандартным раствором гидроксида калия в среде бутанол — ацетон:

HClO_4 (1); $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (2); $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (3); $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ (4); $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (5); $\text{HClO}_4 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (6); $\text{HClO}_4 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ (7); $\text{HClO}_4 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (8); $\text{HClO}_4 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ (9); $\text{HClO}_4 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (10).

Рис. 3. Кривые автоматического титрования 0,1 н. изопропаноловым раствором гидроксида калия в среде метилэтилкетона:

1 — $\text{HI} + \text{AsI}_3 + \text{MgI}_2$; 2 — $\text{AsI}_3 + \text{SbI}_3 + \text{BiI}_3$; 3 — $\text{SbI}_3 + \text{BiI}_3 + \text{TI}_3$; 4 — $\text{SbI}_3 + \text{MgI}_2 + \text{CaI}_2$; 5 — $\text{AsI}_3 + \text{FeI}_2 + \text{MnI}_2$; 6 — $\text{SbI}_3 + \text{CaI}_2 + \text{SrI}_2$; 7 — $\text{AsI}_3 + \text{FeI}_2 + \text{CaI}_2$.

торой заложены русской школой во главе с Д. И. Менделеевым и продолжены советскими учеными [1; 2].

Изложенные представления имеют определенное значение для решения некоторых практических задач. Например, при исследовании неводных растворов нами установлены определенные зависимости кислотно-основных свойств в соответствии с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, степенью окисления элементов, ионными радиусами и физико-химическими свойствами растворителей (рис. 1).

Нитраты, хлориды, бромиды, иодиды и перхлораты бериллия, магния, кальция, стронция, бария и некоторые другие их соединения, которые не имеют ничего общего с кислотами и основаниями в обычном смысле понимания, проявляют в неводных растворах различные по силе кислотно-основные свойства. Это позволило нам разработать новые методы дифференцированного титрования многокомпонентных смесей указанных солей и др. [3—5] (рис. 2, 3).

Список литературы: 1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1965. 707 с. 2. Крешков А. П. Протонно-гидридная концепция теории кислот и оснований. — Журн. аналит. химии, 1976, т. 50, № 7, с. 1735—1739. 3. Дифференцированное титрование неводных растворов солей магния, кальция, стронция и бария потенциометрическим методом/С. М. Милаев, К. А. Комаров, А. П. Крешков, М. М. Балданов. — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, № 11, с. 2157—2161. 4. Крешков А. П., Милаев С. М., Хантургаев Г. А. Анализ полупроводниковых сплавов методом титрования неводных растворов. — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 8, с. 922—923. 5. Автоматическое потенциометрическое титрование соединений мышьяка, сурьмы и висмута/А. П. Крешков, С. М. Милаев, Г. А. Хантургаев, Г. И. Хантургаева — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, № 1, с. 98—101.

УДК 543.253: (547.461+54—145,4)

А. П. КРЕШКОВ, д-р хим. наук, С. Л. РОГАТИНСКАЯ, канд. хим. наук, Г. Н. ЭМИРДЖАНОВА

ПРИМЕНЕНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПОЛЯРОГРАФИИ

Школа Н. А. Измайлова является основополагающей в области исследования неводных растворов методом полярографии.

Им доказано, что применение неводных растворителей, сильно влияющих на поведение растворенного вещества и характер его электрохимического восстановления (окисления), открывает неограниченные возможности полярографического метода. Не останавливаясь на общеизвестных положениях, высказываемых по этому поводу Н. А. Измайловым [1], отметим, что его исследования в указанной области в значительной мере способствовали применению неводных растворов в полярографии и значительно расширили возможности аналитической химии неводных растворов.

В свете протонно-электронно гидридной (ПЭГ) концепции теории кислот и оснований [2] особый теоретический и практический интерес представляет исследование полярографического поведения ОН-органических кислот в безводных апротонных диполярных растворителях [3]. Отсутствие свободных протонов в этих растворителях позволяет уточнить механизм многих электрохимических процессов, связанных с переносом электронов на сольватированный протон или молекулу кислоты и не осложненных химической реакцией гидратации или протонизации под влиянием воды.

Данная работа посвящена исследованию полярографического поведения в ацетоне и ацетонитриле ряда насыщенных дикарбоновых кислот, проявляющих сравнительно слабую кислотность в водных растворах и имеющих близкие значения pK_a .

На фоне перхлората тетраэтиламмония полярограммы насыщенных дикарбоновых кислот представлены одной чет-

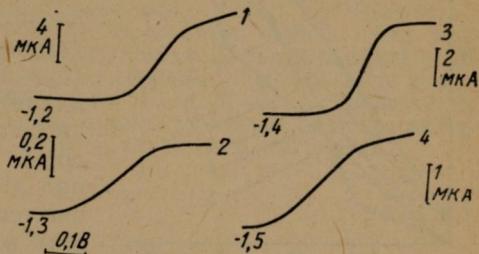


Рис. 1. Полярограммы шавелевой (1), янтарной (2, 4) и малоновой (3) кислот в ацетонитриле (1, 2) и ацетоне (3, 4) на фоне 0,1 М $(Et)_4NClO_4$. Концентрации кислот, ммоль/л:

1 — 3; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 1.

ко выраженной волной, форма которой определяется концентрацией кислоты в растворе (рис. 1). Процесс восстановления указанных кислот в условиях длительного электролиза на стационарном ртутном электроде сопровождается выделением водорода и является необратимым. Рассчитанные значения αn , а также отсутствие полярографических волн для кислых солей рассматриваемых кислот в аналогичных условиях позволяют сделать вывод о том, что на ртутном капельном электроде из растворов апротонных диполярных растворителей дикарбоновые кислоты восстанавливаются как одноосновные. Увеличение концентрации кислот приводит к смещению волн в область более отрицательных потенциалов, предельный ток при этом резко возрастает, однако αn практически не меняется. Кривые концентрационной зависимости предельного тока имеют два участка (рис. 2), соответствующие двум различным механизмам электрохимического процесса. Характерно, что это различие усиливается с уменьшением силы кислоты (о чем свидетельствует величина угла между участками кривой рис. 2).

Показано, что при $C_A < C_{кр}$ электрохимический процесс осложнен предшествующей химической реакцией. В этой области концентраций восстановлению подвергается, по-видимому, сольватированный ион водорода $H_{сол}^+$. Предельные токи не велики,

в ряду кислот значения их изменяются симбатно изменению силы кислот. К поверхности электрода диффундируют не только частицы $H^+_{\text{сол}}$, но и недиссоциированные молекулы и ионные пары. Процессу передачи электрода на $H^+_{\text{сол}}$ предшествует диссоциация кислоты по первой ступени, внося кинетические ограничения в электрохимический процесс.

С повышением концентрации кислоты уменьшается степень ее диссоциации, и восстановлению (при более отрицательном потенциале) подвергается водород недиссоциированной молекулы кислоты. Кинетические ограничения при этом снимаются. Полярографические волны, соответствующие восстановлению недиссоциированных молекул, имеют большую высоту, чем при восстановлении $H^+_{\text{сол}}$, поскольку для таких слабых кислот, какими являются рассматриваемые в ацетоне и ацетонитриле, концентрация недиссоциированных молекул значительнее превышает активную концентрацию ионов водорода.

Рис. 2. Зависимость предельного тока от концентрации кислоты: шавелевой (1, 3), янтарной (2, 5) и адипиновой (4) в ацетоне (1, 2, 4) и ацетонитриле (3, 5) на фоне 0,1 М $(Et)_4NClO_4$.

чательно превышает активную концентрацию ионов водорода.

Полярографические волны разряда $H^+_{\text{сол}}$ (при $C_A < C_{кр}$) могут быть использованы для определения констант скоростей диссоциации кислот в апротонных диполярных растворителях [4; 5], а линейная зависимость потенциалов полуволн восстановления кислот в апротонных диполярных растворителях от значений pK_a этих кислот в соответствующих растворителях [6; 7] и в воде (рис. 3) — для оценки силы кислот данного класса в исследуемом растворителе.

Таким образом, полярографическое восстановление насыщенных органических ОН-кислот в безводных апротонных диполярных растворителях сводится преимущественно к взаимодействию электронов с недиссоциированными молекулами кислот наряду

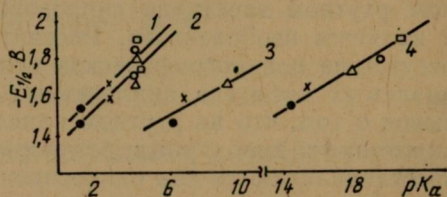
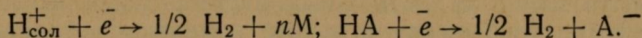


Рис. 3. Зависимость потенциала полуволн восстановления кислот в ацетоне (1, 3) и ацетонитриле (2, 4) от pK_a этих кислот в воде (1, 2), ацетоне (3) и ацетонитриле (4) (концентрации кислот — 1 ммоль/л):

● — шавелевая; × — малоновая; Δ — янтарная;
○ — глутаровая; □ — адипиновая.

с сольватированными ионами $H_{\text{сол}}^+$, что согласно ПЭГ может быть выражено уравнениями



Список литературы: 1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., Химия, 1976. 488 с. 2. Крешков А. П. Протонно-гидридная концепция теории кислот и оснований. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 7, с. 1735—1739. 3. Крешков А. П., Рогатинская С. Л., Эмирджанова Г. Н. Полярографическое поведение насыщенных дикарбоновых кислот в ацетоне. — Журн. орган. химии, 1977, т. 47, № 6, с. 1379—1383. 4. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. Л., Химия, 1975. 352 с. 5. J. Kuta Studium der Rekombinationsgeschwindigkeit der Oxalsäure an der Quecksilbertropfelektrode. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1956, v. 21, N 3, S. 697—706. 6. Tran Tu An, Tóth K., Pungor E. Electrochemical studies in non-aqueous media. III. The dissociation constants of dibasic acids in 90%-acetone. — Mady. kém. folyóirat, 1974, v. 80, N 1, p. 37—41. 7. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Titration in dipolar aprotic solvents of diprotic acids as monoprotic acids. — Analyt. chem., 1975, v. 47, N 12, p. 1921—1926.

УДК 541.11+541.8

А. Ф. ВОРОБЬЕВ, д-р хим. наук

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Вследствие специфики калориметрических исследований растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях предъявляются повышенные требования к методике измерений. Нами для проведения их сконструированы и построены различные типы калориметрических установок. Один из калориметров [1] — с адиабатической оболочкой, магнитной мешалкой и монокристаллом германия в качестве датчика температуры, два других — с изотермической оболочкой. Один из них [2] качающийся, с платиновым термометром сопротивления, второй [3; 4] — с магнитной мешалкой и термисторами «Phylips» в качестве датчика температуры. Все три калориметра герметичные, с объемом калориметрического сосуда 120—150 мл; термометрическая чувствительность всех калориметров — порядка 10^{-5} градусов, точность измерения тепловых эффектов в оптимальных условиях — до сотых долей процента.

Чтобы получить полные данные для простых электролитных систем, нами определены значения энтальпий растворения всех галогенидов щелочных металлов в безводных метилформамиде [5], этилформамиде [6], диметилсульфоксиде, а также хлоратов и перхлоратов щелочных металлов в безводных формамиде и диметилсульфоксиде. При этом мы широко использовали метод разностей в энтальпиях переноса [7; 8]; позволяющий резко сократить число необходимых экспериментальных опреде-

лений без ущерба для надежности и полноты получаемых данных.

Наиболее полно из смешанных растворителей исследованы смеси диметилсульфоксида с водой: измерены энтальпии растворения всех щелочных галогенидов в этих смесях во всей области их составов [9; 10; 11]. Установлены также энтальпии растворения иодидов натрия и калия в смесях формамид—вода [12] и этилформамид—вода [13] во всей области составов растворителя. Особый интерес представляют смеси двух безводных растворителей. В плане изучения таких систем нами измерены энтальпии растворения иодидов калия и натрия в смесях формамид—этилформамид [14] и иодида калия в смесях формамид—диметилсульфоксид [15] и в смесях формамид—диметилформамид [16] во всей области составов растворителей.

Рассчитанные нами на основании экспериментальных данных значения энтальпий кристаллических решеток ряда соединений с небольшой погрешностью позволяют определить энтальпии сольватации всех изученных солей во всех исследованных растворителях.

Перечисленные результаты измерений являются первым этапом систематического изучения термодинамики неводных и смешанных растворов электролитов. Запланированы и продолжаются работы в этом направлении с расширением круга исследуемых объектов (как электролитов, так и растворителей) с привлечением других методов, помимо калориметрии.

Однако уже полученные результаты позволяют сделать определенные выводы о зависимости величин энтальпий растворения и энтальпий сольватации от состава растворителя (в случае смешанных растворителей) и от физико-химических параметров различных неводных и смешанных растворителей. По полученным термохимическим характеристикам электролитов в растворах можно установить корреляции между этими характеристиками и строением растворов.

Список литературы: 1. Костюк Б. Г., Воробьев А. Ф. Высокочувствительный адиабатический калориметр с германиевым термометром сопротивления и полупроводниковыми термпарами для измерения тепловых эффектов в растворах. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 9, с. 2445—2447. 2. Воробьев А. Ф., Бройер А. Ф., Скуратов С. М. Герметичный качающийся калориметр для измерения энтальпий реакций, протекающих в жидкой среде. — Журн. физ. химии, 1967, т. 41, № 4, с. 922—924. 3. Привалова Н. М., Бунатян Р. А., Воробьев А. Ф. Герметичный высокочувствительный калориметр с изотермической оболочкой для определения малых тепловых эффектов в растворах. — В кн.: 5-я Всесоюз. конф. по калориметрии/МГУ. М., 1971, с. 438—442. 4. Привалова Н. М., Смирнова Л. С., Воробьев А. Ф. Измерение малых тепловых эффектов в калориметрии растворов. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 5, с. 1334—1337. 5. Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Смирнова Л. С. Термохимия растворов галогенидов щелочных металлов в безводном метилформамиде. — Термодинамика органических соединений. Горький, 1976, вып. 5, с. 53—57. 6. Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Смирнова Л. С. Термохимия растворов галогенидов щелочных металлов в этилформамиде. — Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 1488—1491. 7. Воробьев А. Ф.

Вопросы корреляции термохимических характеристик растворов электролитов в различных растворителях. — Теорет. и эксперим. химия, 1972, т. 8, № 1, с. 37—43. 8. Воробьев А. Ф. Состояние и проблемы термохимии неводных растворов электролитов. — Современные проблемы физ. химии/МГУ. М., 1976, т. 9, с. 114—162. 9. Воробьев А. Ф., Монаенкова А. С., Падунова И. Д. Энтальпии растворения иодистого калия в смесях диметилсульфоксид — вода. — Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1974, т. 15, № 2, с. 148—153. 10. Монаенкова А. С., Падунова И. Д., Воробьев А. Ф. Термохимия растворов галогенидов натрия и калия в смесях диметилсульфоксид — вода. — Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1977, т. 18, № 6, с. 675—679. 11. Воробьев А. Ф., Монаенкова А. С., Падунова И. Д. Термохимия растворов галогенидов рубидия и цезия в смесях диметилсульфоксид — вода. — Журн. общ. химии, 1977, т. 48, № 1, с. 11—13. 12. Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Соловьев С. Н. Энтальпии растворения йодидов калия и натрия в смесях формамид — вода. — Журн. общ. химии, 1977, т. 47, № 4, с. 731—735. 13. Привалова Н. М., Соловьев С. Н., Воробьев А. Ф. Энтальпии растворения йодидов калия и натрия в смесях этилформамид — вода. — Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 3, с. 766—767. 14. Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Соловьев С. Н., Термохимия растворов йодидов калия и натрия в безводных смесях этилформамид — формамид. — Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 2, с. 338—341. 15. Соловьев С. Н., Привалова Н. М., Воробьев А. Ф. Энтальпии растворения йодида калия в смесях диметилсульфоксид — формамид. — Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 7, с. 1830—1831. 16. Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Соловьев С. Н. Термохимия растворов йодида калия в смесях диметилформамид — вода и диметилформамид — формамид. — Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 1, с. 99—102. 17. Воробьев А. Ф. Вопросы термохимии водных растворов электролитов. — Современные проблемы физ. химии/МГУ. М., 1973, т. 6, с. 165—192

УДК 541.135

В. А. РАБИНОВИЧ, канд. хим. наук

РЕАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ ИОНОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Проблему стандартизации ионометрических измерений можно считать решенной только для рН-метрии в разбавленных водных и некоторых неводных растворах. Между тем, успешная разработка ионоселективных электродов, обратимых по отношению к различным ионам, сделала эту проблему особенно актуальной. Поскольку химические (определяемые через химический потенциал) коэффициенты активности ионов одного вида не определяются в рамках строгой термодинамики [1], реальные значения можно приписать стандартным растворам только благодаря тем или иным внетермодинамическим предположениям. Критерием правильности выбора таких «стандартных» значений коэффициентов активности может служить совпадение их значений, найденных на основании независимых внетермодинамических допущений.

Перспективно в этом отношении использование реальных коэффициентов активности ионов одного вида (γ_i), представляющих собой термодинамически строгие и доступные экспериментальному определению значения [2—4]. Значения γ_i связаны

с химическими коэффициентами активности (γ_i) соответствующих ионов соотношением [4]

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i + \frac{z_i F}{RT} \Delta \chi, \quad (1)$$

где $\Delta \chi$ — изменение поверхностного потенциала исследуемого раствора по сравнению со стандартным раствором; $\Delta \chi$ подобно γ_i , не является строго термодинамической величиной и непосредственно не определяется из эксперимента. Однако при помощи обоснованных внетермодинамических предположений можно найти $\Delta \chi$ и, установив по данным эксперимента значение γ_i^* в растворе, вычислить по уравнению (1) значение γ_i . Достоверность рассчитанного таким способом значения γ_i можно оценить, сопоставив его со значением γ_i , найденным при других внетермодинамических допущениях.

Необходимые для расчетов значения $\Delta \chi$ можно определить, в частности, двумя независимыми методами: методом Фрумкина [5; 6], базирующимся на экспериментальных значениях компенсирующих напряжений вольта-цепей и предположении о вычислении диффузионного потенциала по уравнению Гендерсона; методом Рыбкина, также исходящим из значений компенсирующих напряжений вольта-цепей, но основанном на предположении о стабилизации поверхностного потенциала раствора при введении в него малых добавок поверхностно-активных веществ [7—9].

Найденные по уравнению (1) значения γ_i сопоставимы со значениями γ_i , определенными другими методами, в частности, с вычисленными по методу Бейтса и Робинсона [10—11]. Однако следует иметь в виду, что область применимости последнего метода ограничена, по-видимому, электролитами, составленными либо из крупных ионов с малой плотностью заряда, либо из ионов, близких по размерам и с одинаковыми зарядами.

Указанный метод Бейтса—Робинсона, недостатки которого проанализированы в работе [12], основан на теории сильных электролитов Дебая—Хюккеля, что ограничивает его применение. Однако авторы метода без каких-либо оговорок используют допущение, которое в общем случае следует считать неправильным даже в рамках чисто электростатических представлений. Именно при выводе уравнений, необходимых для расчета значений γ_i , предполагается, что коэффициенты A и B , входящие в уравнение Дебая—Хюккеля, одинаковы для обоих ионов, составляющих электролит. Между тем, микроскопическая диэлектрическая проницаемость, входящая в значения этих коэффициентов, будет в общем случае различна в окрестностях катиона и аниона. Коэффициенты A и B можно считать для катиона и аниона достаточно близкими, если оба иона создают в прилегающих к ним областях раствора электрические поля одинаковой напряженности. Такой случай может иметь место

либо для больших ионов с малым зарядом, создающих слабое электрическое поле, влияние которого на диэлектрическую проницаемость растворителя пренебрежимо мало, либо при одинаковых радиусах и зарядах катиона и аниона. Из этого следует, что удовлетворительное согласие между значениями γ_i , найденными по Бейтсу—Робинсону и по уравнению [1], можно ожидать только для электролитов, состоящих из близких по своим характеристикам ионов.

В табл. 1 и 2 сопоставлены результаты выполненных различными методами расчетов химических коэффициентов активности отдельных ионов в водных растворах HCl, LiCl, NaCl, KCl, KF. Необходимые для расчета по уравнению (1) значения γ_i заимствованы для HCl и хлоридов из работы [13], для KF — из [14]. Значения $\Delta\chi$ по Фрумкину взяты из работы [5]; причем приведенные в молярной шкале значения концентраций пересчитаны на моляльную концентрацию и интерполированы на округленные значения моляльности. Значения $\Delta\chi$ по Рыбкину для растворов HCl даны по работе [8]; для растворов солей аналогичные сведения в литературе отсутствуют.

Как видно из табл. 1, в области концентраций HCl 0,5—2 М расчеты по уравнению (1) с использованием данных Фрумкина [5] и Рыбкина [8] приводят к близким результатам, которые, по-видимому, могут быть положены в основу стандартизации соответствующих ионометрических измерений. Вместе с тем, эти результаты заметно отличаются от данных Бейтса и Робинсона [10], что, вероятно, объясняется существенными различиями характеристик ионов H^+ и Cl^- и неприменимостью вследствие этого предложенных в работе [10] уравнений к растворам HCl. Несколько меньшие, но также значительные расхождения между результатами расчета по уравнению (1) и данными [10] имеют место в растворах LiCl (табл. 2), что, по-видимому, также обусловлено различным влиянием разных по размерам ионов Li^+ и Cl^- на диэлектрическую проницаемость воды в своем ближайшем окружении, приводящим к существенным ошибкам при расчетах по Бейтсу—Робинсону.

Таблица 1

Химические коэффициенты активности отдельных ионов в водных растворах HCl при 25°С

Концентрация HCl, моль /1000 г H ₂ O	γ_{H^+}			γ_{Cl^-}		
	а	б	в	а	б	в
0,5	0,67	0,65	0,812	0,82	0,86	0,706
1,0	0,82	0,76	0,940	0,81	0,88	0,697
2,0	1,06	1,06	1,421	0,92	0,92	0,717
3,0	1,41	1,78	2,357	1,21	0,96	0,735

Примечание: а — Результаты расчета по уравнению (1) с использованием значений $\Delta\chi$ по Фрумкину [5]; б — то же с использованием значений $\Delta\chi$ по Рыбкину [8]; в — данные работы [10].

Напротив, в растворах NaCl, KCl, KF, содержащих более близкие по размерам однозарядные ионы, значения γ_i , вычисленные по уравнению (1) с использованием значений $\Delta\chi$ по Фрумкину, отличаются от данных Бейтса и Робинсона, вплоть до концентраций 3—4 Мл, не более чем на 0,02—0,05 единиц коэффициента активности. Такое совпадение позволяет рекомендо-

вать приведенные результаты в качестве основы для стандартизации ионометрических измерений в соответствующих растворах. Вместе с тем, это совпадение можно рассматривать как подтверждение применимости метода Бейтса — Робинсона к электролитам, составленным из близких по размеру и одинаковых по зарядности ионов.

Приведенные в настоящем сообщении значения химических коэффициентов активности отдельных ионов, вычисленные по уравнению (1) с использованием данных Фрумкина, рекомендуются нами не в качестве стандартных величин, а только как основа для последующей стандартизации. Необходимость уточнения этих значений связана с двумя обстоятельствами. Во-первых, значения $\Delta\chi$ получены Фрумкиным [5; 6] только для небольшого числа концентраций (2—3 точки для каждого электролита), а необходимая в связи с этим интерполяция может внести в результаты дополни-

Т а б л и ц а 2
Химические коэффициенты активности катионов γ_+ и анионов γ_- в водных растворах LiCl, NaCl, KCl, KF при 25° С

Концентрация электролита, моль/1000 г H ₂ O	γ_+		γ_-	
	а	б	а	б
Хлорид лития				
1	0,85	0,882	0,71	0,680
2	1,13	1,233	0,76	0,688
3	1,60	1,893	0,84	0,706
Хлорид натрия				
1	0,72	0,697	0,60	0,620
2	0,74	0,756	0,61	0,590
3	0,85	0,870	0,60	0,586
4	0,99	1,038	0,62	0,591
Хлорид калия				
1	0,66	0,623	0,55	0,586
2	0,63	0,610	0,52	0,538
3	0,63	0,626	0,52	0,517
4	0,71	0,659	0,47	0,506
Фторид калия				
0,5	0,68	0,670	0,66	0,670
1	0,66	0,645	0,63	0,645
2	0,65	0,658	0,67	0,658
3	0,68	0,705	0,73	0,705
4	0,78	0,779	0,77	0,779

Примечание: а — результаты расчета по уравнению (1) с использованием значений $\Delta\chi$ по Фрумкину [5]; б — данные работ [10] и [11].

тельные ошибки. Поэтому стандартизации значений коэффициентов активности предлагаемым методом должно предшествовать повторное определение значений $\Delta\chi$ при достаточно широком наборе концентраций. Во-вторых, значения диффузионного потенциала вычислялись Фрумкиным по уравнению Гендерсона без учета коэффициентов активности ионов, что в некоторых случаях могло заметно повлиять на результаты расчетов [15].

Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение, однако связанные с ним затруднения можно преодолеть, если вычисления по уравнению (1) проводить методом последовательных приближений. На первой стадии расчетов для вычисления $\Delta\chi$ используются значения диффузионного потенциала, найденные по уравнению Гендерсона без учета коэффициентов активности ионов. Полученные затем по уравнению (1) коэффициенты активности (первое приближение) используются для определения уточненного значения диффузионного потенциала и соответственно уточненного значения $\Delta\chi$, с помощью которого находят по уравнению (1) коэффициенты активности во втором приближении. Эта процедура повторяется до получения самосогласованных значений $\Delta\chi$ и γ_i .

Корректность полученных указанным способом значений γ можно оценить, сравнив два различных стандарта. Так, за стандартные активности хлоридного иона (a_{Cl^-}) могут быть приняты независимо определенные значения a_{Cl^-} в растворах KCl и NaCl некоторых концентраций (m_{KCl} и m_{NaCl}). Измерив затем э. д. с. цепи $Ag, AgCl | KCl(m_{KCl}) || NaCl(m_{NaCl}) | AgCl, Ag$ и приняв значение a_{Cl^-} в растворе KCl за стандарт, можно вычислить активность хлоридного иона в растворе NaCl. Полученное значение a_{Cl^-} должно совпадать с ранее найденным в этом растворе с точностью до диффузионного потенциала между сравниваемыми растворами.

- Список литературы: 1. *Guggenheim E. A.* The conceptions of electrical potential difference between two phases and the individual ionic activities. — J. phys. chem., 1929, v. 33, N 6, p. 842—849. 2. *Рабинович В. А.* Э. д. с. обратимого гальванического элемента и термодинамическая активность отдельных ионов. — Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 5, с. 1331—1334. 3. *Rabinovich V. A., Nikerov A. E., Rotstein V. P.* On real thermodynamic single-ion activities. — Electrochim. Acta, 1972, v. 12, N 1, p. 155—159. 4. *Рабинович В. А., Никеров А. Э., Ротштейн В. П.* Реальные коэффициенты активности отдельных ионов как основа построения единой шкалы ионных активностей. — Теорет. и эксперим. химия, 1972, т. 8, № 1, с. 32—36. 5. *Фрумкин А. Н.* К вопросу о строении поверхностного слоя, ч. 1. — Тр. хим. ин-та им. Карпова, 1924, вып. 2, с. 106—126. 6. *Frumkin A. N.* Phasengrenzkraft und Adsorption an der Trennungsfläche Luft/Lösung anorganischer Elektrolyte. — Z. phys. Chem., 1924, Bd 109, S. 34—48. 7. *Рыбкин Ю. Ф., Шевченко Н. Ф.* Вольта-эффект и кислотность растворов электролитов. — Электрохимия, 1965, т. 1, № 1, с. 46—52. 8. *Рыбкин Ю. Ф., Карпенко М. Г.* Абсорбционный сдвиг потенциала на свободной поверхности растворов бромистоводородной и хлорной кислот. — В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М., Наука, 1972, с. 87—91. 9. *Рыбкин Ю. Ф.* Стабилизация поверхностного потенциала и определение активности индивидуальных ионов в растворе. — Усп. химии, 1975, т. 44, № 8, с. 1345—1365. 10. *Bates R. G., Staples B. R., Robinson R. A.* Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths. — Anal. chem., 1970, v. 42, N 8, p. 867—871. 11. *Robinson R. A., Duer W. C., Bates R. G.* Potassium fluoride — a reference standard for fluoride ion activity. — Anal. chem., 1971, v. 43, N 13, p. 1862—1865. 12. *Рабинович В. А., Воронина Л. А.* О применении теории гидратации ионов Стокса — Робинсона для определения коэффициентов активности ионов одного вида. — В кн.: XXVIII Герценовские чтения. Химия. Л., 1976, с. 25—29. 13. *Рабинович В. А., Алексеева Т. Е.* Реальные коэффициенты активности

отдельных ионов в водных растворах. Сообщ. II.— Электрохимия, 1974, т. 10, № 4, с. 521—525. 14. Рабинович В. А., Титов В. Е. Коэффициенты активности отдельных ионов в водных растворах электролитов с отрицательно гидратированным анионом. Фториды щелочных металлов. Депон. ВИНТИ, № 1357, 1976. 19 с. 15. Поддымов В. П. О расчете диффузионного потенциала в водных растворах. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 9, с. 2329—2332.

УДК 532

В. Д. ГРУБА, Ю. М. КЕССЛЕР, д-р хим. наук

МЕЖДУЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МЕХАНИЗМ БЛИЖНЕЙ СОЛЬВАТАЦИИ

Количественное описание процесса сольватации заряженной частицы — одна из сложных задач теории растворов электролитов, поскольку необходимо одновременно и точно учитывать силы дальнего действия и силы короткого действия. Континуальному подходу, например теории Борна — Бьеррума, свойственны, по крайней мере, два существенных недостатка: 1) не учтены явления диэлектрического насыщения вблизи ионов; 2) он применим лишь к бесструктурной среде, т. е. к среде, где положения незаряженных частиц взаимно не коррелированы. Описаны многочисленные попытки устранения этих (чаще первого) недостатков, но каждого порознь. Причем в большинстве работ не рассматривается в явном виде, на молекулярном уровне, влияние взаимодействия $U_{L-L}(r, \vartheta)$ (U — потенциал взаимодействия; L — растворитель; r и ϑ символизируют зависимость U_{L-L} от расстояния и взаимной угловой ориентации молекул) и U_{S-L} ($S = i$ или j , i — катион; j — анион) на сольватацию ионов, а также влияние ионов на структуру растворителя. Между тем, потенциал U_{L-L} влияет на термодинамику сольватации ионов, классическим примером этого являются различия функции сольватации в H_2O и D_2O [см., например, 1]. Подобные явления имеют, как правило, чисто качественную интерпретацию, оперирующую понятиями «более структурированные» и «менее структурированные» растворители; «влияние структуры растворителя» и т. п. [см., например, 2]. Из попыток количественного описания следует отметить феноменологическую теорию Р. Р. Догонадзе и А. А. Корнышева [3], в которой структура растворителя характеризуется параметром корреляции λ , отражающим взаимодействие $L-L$ независимо от его физической природы. Попытка выявить роль отдельных составляющих этого взаимодействия, а также составляющих взаимодействия $S-L$ на молекулярном уровне содержится в цикле работ Юхновского и сотр. [4; 5], однако она не доведена до конца.

Нами показано, что при помощи потенциалов специфического взаимодействия $S-L$ и $L-L$, отличающихся от потенциалов Леннарда—Джонса, можно качественно правильно описать по-

тенциал средней силы ион—ионного взаимодействия в растворителе и учесть эффекты сольватации ионов.

Характер и условия возникновения сольватации изучали методом машинного эксперимента на различных модельных потенциалах специфического взаимодействия $S-L$ и $L-L$, учитывающих, в частности, перенос заряда от растворителя на ион и образование направленных связей между молекулами растворителя. При данном потенциале $S-L$ -взаимодействия при определенной плотности растворителя наблюдается эффект сольватации, отражающийся на вероятности сближения ионов.

Решая поставленную задачу при современном состоянии теории, целесообразно вычислить потенциал средней силы для взаимодействия ион—ион, ион—растворитель, растворитель—растворитель и т. д. Учитываемые взаимодействия удобно представить с помощью диаграмм,

$$\varphi(R) = \text{---} \circ \text{---} \circ + \text{---} \circ \text{---} \text{---} \circ + \text{---} \circ \text{---} \text{---} \text{---} \circ + \frac{1}{2} \left(\text{---} \circ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \circ + \text{---} \circ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \circ \right) + \dots \quad (1)$$

где диаграмма

$$\text{---} \circ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \circ = \frac{2\pi n^* d}{R} \left(\int_0^\infty ds \int_{|R-S|}^{R+S} St \Phi^d(S, t) dt - \right. \\ \left. - \frac{q+q}{3} \int_0^\infty dS \int_{|R-S|}^{R+S} St \varphi^d(S, t) dt \right);$$

$$\Phi^d(S, t) = F_{+d}^0(S) F_{-d}^0(t) \frac{ShG_{+}^d(S, t)}{G_{++}^d(S, t)} - F_{+d}^0 \frac{ShG_{+}^d(S)}{G_{+}^d(S)} - \\ - F_{-d}^0 \frac{ShG_{-}^0(t)}{G_{-}^0(t)} + 1; \quad \varphi^d(S, t) = f(S) f(t) \frac{1}{S^2} \frac{1}{t^2} \quad [6]. \quad (2)$$

Правило вычисления $\varphi(R)$ сводится к суммированию диаграмм ряда (1). Вклад каждой диаграммы описывается выражениями типа (2), зависящими от концентрации n_d^* , расстояния между частицами R и областей интегрирования по локальным взаимным координатам частиц, по которым ведется интегрирование, причем для каждого взаимодействия работает свой потенциал, соответствующий данным сортам частиц. Аналогично этому при помощи более сложных выражений вычисляются все диаграммы. Из физических соображений ясно, что, начиная с некоторого числа частиц в данной группе (диаграмме), его увеличение уже не будет заметно влиять на φ . Найти этот предел — означает построить теорию жидкого состояния. Однако уже в диаграммах из 4-х частиц содержатся основные черты сольватации и отражается влияние взаимодействия между молекулами растворителя на ион-ионные взаимодействия.

Как известно, исходная модель системы и степень ее соответствия реальным объектам определяется исходным гамильтонианом (записана только часть, соответствующая потенциальной энергии) [7]:

$$U = \sum \int \frac{l_a S_a(x - R_i) l_b S_b(x' - R_j)}{|x - x'|} dx dx' + \\ + \sum \int \frac{l_a S_a(x - R_i) m_S \nabla S_S(x - R_i)}{|x - x'|} dx dx' + \\ + \sum \int \frac{m_S \nabla S_S(x - R_i) m_t \nabla S_t(x' - R_j)}{|x - x'|} dx dx',$$

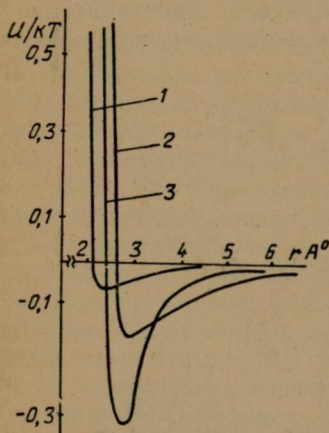


Рис. 1. Прямые короткодействующие потенциалы межчастичного взаимодействия.

т. е. все частицы являются пространственно распределенными и рассматриваются равноправным образом. Следовательно, степень приближения зависит только от вида выбранных парных потенциалов.

Из приведенных аналитических выражений для членов ряда видно, что потенциал короткодействия входит как параметр во все формулы. Таким образом, потенциал средней силы взаимодействия двух ионов существенно зависит от потенциала короткодействия ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий.

Потенциалы короткодействия выбирали как в виде потенциалов Lj , так и не леннард-джонсовские. Потенциалы Lj были взяты из работ [8; 9]. В ходе вычислений потенциалы варьировали.

Значения ψ вычисляли в приближениях 3-го, 4-го и 5-го вириальных коэффициентов, что соответствует учету всех членов ряда формулы (1) (рис. 1).

На рис. 2 изображен потенциал средней силы в приближении 3-го вириального коэффициента. Физически приведенные кривые интерпретируются следующим образом: $\min$ соответствует наибольшей вероятности относительного положения ионов.

Расположение $\min$ при малых R и глубина его (рис. 2, а, кривые 1, 2) свидетельствуют о том, что молекула L не мешает ионам сблизиться, т. е. сольватация слаба. Однако на кривой 2 уже наблюдается слабый минимум при больших R , что соответствует конфигурации $i - L - j$, т. е. начинается сольватация. На кривой 3 уменьшается глубина 1-го $\min$, возникает $\max$ и углубляется 2-й $\min$. Сравнивая этот рисунок с рис. 1, мы видим, что глубина и форма $\Phi(R)$ влияет на взаимодействие ион — ион, и поэтому потенциала Lj не достаточно для описания сольвата-

ции. Данные рис. 2, а приведены для воды, деструктурированной высоким давлением ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), в которой отсутствуют направленные связи. Описанный эффект, (кривая 3) проявляется более резко при нормальной плотности, когда между ее молекулами есть направленные (водородные) связи. В этом случае очевидно физически, что потенциал Lj не может описать реальный раствор (ср. рис. 2, а и 2, б).

Из зависимости $\varphi(R)$ в приближении 3-го вириального коэффициента от дипольного момента μ_L (рис. 3) видно, что в этом

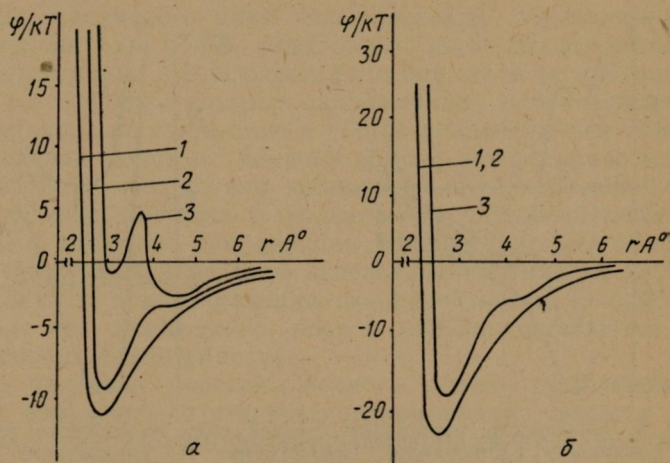


Рис. 2. Потенциалы средней силы межионного взаимодействия в приближении III вириального коэффициента:
а — $\rho > 1 \text{ г/см}^3$; б — $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

приближении сольватация с увеличением μ_L растет, как и считается в обычном ион-дипольном приближении, например, в расчетах К. П. Мищенко и В. Г. Сухотина.

Учет 4-го вириального коэффициента существенно меняет потенциал средней силы, так как при этом учитывается в простейшем виде взаимодействие $L-L$ (рис. 4). Кривая а соответствует более глубокому потенциалу Φ_{L-L} . Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что увеличение взаимодействия $L-L$ при данном потенциале $i-L$ ведет к повышению вероятности сольватации двумя молекулами L , проявляющейся в исчезновении сольватированных ионов одним диполем (min кривой 2 лежит в области положительных значений φ). В то же время вероятность сольватации двумя диполями $i-L-L-j$, $R = 8\text{\AA}$, зависит как от $i-L$, так и от $L-L$ -взаимодействий.

Итак, значение $\varphi(R)$ существенно определяется многочастичным взаимодействием. При неглубоких потенциалах, например Lj , для $i-L$ и $L-L$ в 3-м вириальном коэффициенте сольва-

ция не обнаруживается, однако ее признаки появляются в 4-м вариальном коэффициенте.

Конфигурация разделенной ионной пары $i-L-L-j$ может возникнуть как за счет сильного потенциала $i-L$ и $j-L$ (при слабом потенциале $L-L$), так и за счет сильного потенциала $L-L$ (при слабых потенциалах $i-L$ и $j-L$). Последнее демонстрирует влияние структуры растворителя ($L-L$ -потенциал) на сольватацию ионов и представляет новый и нетривиальный результат.

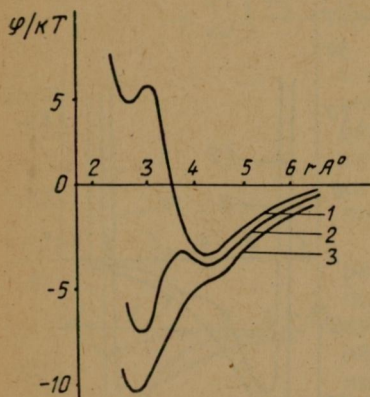


Рис. 3. Зависимость потенциала средней силы межоионного взаимодействия от полярности растворителя. Приближение III вариального коэффициента (ρ : 1 — 2,5; 2 — 1,9; 3 — 1,5).

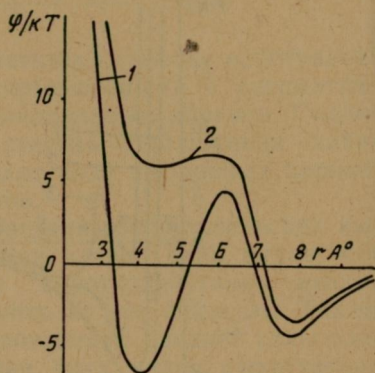


Рис. 4. Потенциал средней силы межоионного взаимодействия в приближении IV вариального коэффициента.

Список литературы: 1. Friedman H. L., Krishnan C. V. Thermodynamics of ion-hydration.— In: Water: comprehensive treatise/Ed. by F. Franks, v. 3, N. У., Plenum Press, 1974, p. 1-118. 2. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд. Л., Химия, 1976. 328 с. 3. Догондзе Р. Р., Корнышев А. А. Рассеяние медленных электронов в полярной среде.— Электрохимия, 1973, т. 9, № 9, с. 1321—1324. 4. Юхновский И. Р., Некрот А. А. Свободная энергия и бинарные функции распределения смешанной ионно-дипольной системы.— Укр. физ. журн. 1963, т. 8, № 6, с. 639—643. 5. Юхновский И. Р., Некрот А. А. Вириальные разложения для плазмы в методе коллективных переменных.— Укр. физ. журн., 1966, т. 11, № 4, с. 363—371. 6. Высочанский В. С. Исследование бинарных функций распределения смешанных ионно-дипольных систем. Дис.... канд. хим. наук. Киев, 1976. 196 с. 7. Bertaut E. F Field and energy in dipole lattices.— Phys. rev., 1953, v. 91, p. 415. 8. Юхновский И. Р. Пространственно распределенные частицы в методе коллективных переменных.— Укр. физ. журн., 1962, т. 7, № 3, с. 267—276. 9. Hogervorst W. Diffusion coefficients of noble-gas mixtures between 300° K and 1400° K.— Physics, 1971, v. 51, p. 59-76.