

286655

# ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА



Жо-14038

П286655/

106

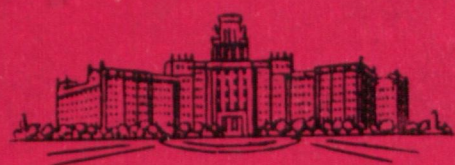
хим. ф.

№ ~~115~~

107

Х И М И Я

ВЫПУСК 5

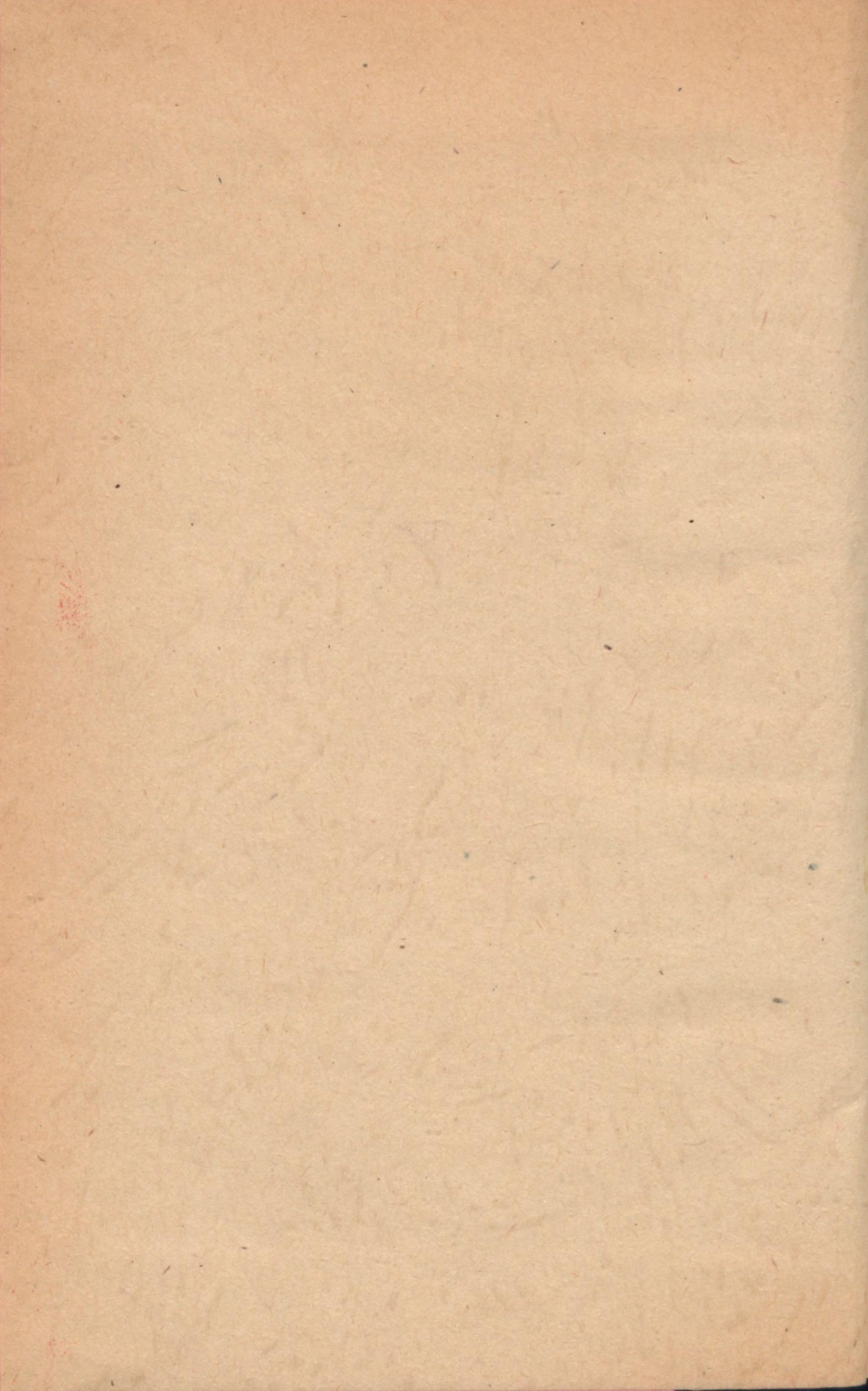


«ВИЩА ШКОЛА»

1 руб.







ВЕСТНИК  
ХАРЬКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

№ ~~115~~

107

Х И М И Я

ВЫПУСК 5



Печатается по решению Ученого совета химического  
факультета ХГУ  
(протокол № 14 от 28/XII 1972 г.)

В сборник включены статьи, посвященные исследованию растворов электролитов в неводных и смешанных средах, кинетике электродных процессов, определению констант ионизации, исследованию комплексообразования в полимерах и квантовомеханическому расчету некоторых систем.

Редакционная коллегия:

проф. А. М. Шкодин (отв. редактор), проф. Л. П. Адамович, доц. В. В. Александров, доц. В. П. Корниенко, проф. В. Ф. Лаврушин, проф. В. Н. Толмачев, ст. научный сотрудник В. А. Подолянко (секретарь).

Адрес редакционной коллегии:

Харьков, 77, пл. Дзержинского, 4, университет, химический факультет.

© Харьковский государственный университет, 1974.

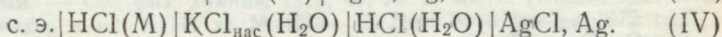
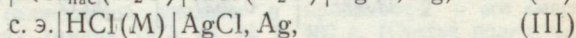
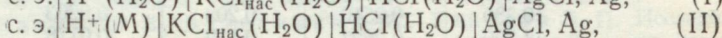
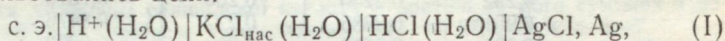


ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
В СМЕСИ ПРОПАНОЛ-2 (50%) — ГЕКСАН (50%) МЕТОДОМ Э. Д. С.

Изучение диссоциации слабых кислот в чистых и смешанных неводных растворителях представляет интерес для выяснения состояния электролита в растворах.

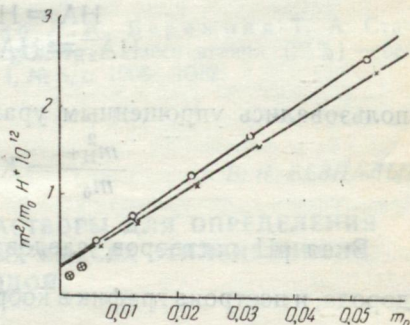
За последнее десятилетие появились работы, в которых диссоциацию кислот рассматривают как процесс образования не только простых ионов, но и комплексных, в частности, типа  $\text{HA}_2^-$ . Ранее показано [1, 2] наличие таких ионов в ацетоне, в смеси пропанол-2 (25%) — бензол (75%), т. е. в средах со средними и низкими значениями диэлектрических проницаемостей.

В настоящей работе методом э. д. с. изучалась диссоциация салициловой кислоты в растворителе, представляющем смесь полярного компонента — пропанола-2 (50%) и неполярного — гексана (50%). Диэлектрическая проницаемость такой смеси 7,2. Использовались цепи:



Очистка растворителей проводилась по известным методикам [3]. Салициловая кислота очищалась двукратной возгонкой. Растворы салициловой кислоты готовили весовым методом с последующим разбавлением. Интервал исследованных концентраций 0,001—0,05  $m$ . Исходный раствор хлористого водорода получали насыщением растворителя газообразным  $\text{HCl}$ .

Применялся стеклянный электрод марки ННТ, хлор-серебряный электрод изготавливали термоэлектролитическим способом [4]. Термостатирование осуществлялось в воздушном термостате при  $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$ . Водородная функция стеклянного электрода проверялась в водных и неводных растворах с различной кон-



Определение  $K_1$  и  $K_2$  салициловой кислоты в смеси пропанол-2 (50%) — гексан (50%): X — без учета коэффициентов активности; O — с учетом коэффициента активности.



центрацией ионов водорода путем измерений э. д. с. цепи с водородным электродом. Зная величины э. д. с. цепей II и IV, рассчитывали рН растворов салициловой кислоты по уравнению

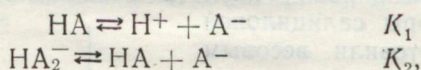
$$pa_{H^+}^M = \frac{E_1 - E_2}{\theta} - \lg m_{HCl} - \lg \alpha \gamma.$$

Концентрационная зависимость  $\lg \alpha \gamma$  определялась из значений э. д. с. цепи III. Цепь III использовалась для установления величины рН образцового раствора, который мог служить стандартом при измерении рН исследуемых растворов салициловой кислоты. На основании измерений этой цепи найдена термодинамическая константа диссоциации хлористого водорода ( $pK_a = 4,8$ ) в исследуемой смеси. Методика расчета дана в [5]. Некоторые данные по цепи III приведены в табл. 1.

Таблица 1

$m \cdot 10^4$	$-E, \text{ в}$	$\alpha$	$-\lg \alpha \gamma$
1,008	0,1819	0,395	0,4833
1,991	0,1999	0,332	0,6100
4,252	0,2230	0,260	0,7513
6,961	0,2385	0,222	0,8476
10,380	0,2510	0,203	0,9203
17,300	0,2627	0,112	0,0178

Для расчета констант  $K_1$  и  $K_2$ , отвечающих равновесиям



пользовались упрощенным уравнением (вывод см. в [2]).

$$\frac{m_{H^+}^2}{m_0} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot m_0.$$

Зная рН растворов, следовательно, концентрацию ионов водорода, и построив график в координатах  $\frac{m_{H^+}^2}{m_0} - m_0$ , можно определить  $K_1$  и  $K_2$ . Это было сделано в двух вариантах: без учета коэффициентов активности (принимая активности равными концентрациям) и с учетом значений их, вычисленных по первому приближению Дебая (см. рисунок). В обоих случаях были получены практически совпадающие результаты:

без учета коэффициентов активности  $pK_1=12,58$ ;  $pK_2=2,20$ ;  
с учетом коэффициентов активности  $pK_1=12,58$ ;  $pK_2=2,22$ .

Таблица 2

$m \cdot 10^2$	$-E, \text{ в}$	pH	$\frac{m_{\text{H}}^{2+}}{m_0} \cdot 10^{12}$
0,14	0,1568	7,85	0,140
0,325	0,1370	7,52	0,276
0,60	0,1225	7,27	0,477
1,245	0,1070	7,01	0,771
2,19	0,0940	6,79	1,209
3,28	0,0848	6,63	1,645
5,23	0,0740	6,45	2,406

Как видно из рисунка и табл. 2, расчет констант диссоциации салициловой кислоты в предположении, что процесс идет по обычному механизму и управляется единственной константой  $K_1$ , не дает постоянных значений этой константы. По-видимому, процесс более сложный и допущение о существовании в системе частицы  $\text{HA}_2^-$  позволяет удовлетворительно объяснить экспериментальные данные.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. В., Зудочкина А. И., Приступа Л. К. Дослідження дисоціації салицилової кислоти в ацетоні та його сумішах з водою. — «Вісник Харківськ. ун-ту. Хімія», 1973, № 97, вип. 4, с. 3—7.
2. Александров В. В., Зудочкина А. И., Зайцева Л. П. Исследование диссоциации салициловой кислоты в пропаноле-2 и его смеси с бензолом. — «Ж. физ. химии», 1973, 47, № 2, 480 с. (Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 4956—72. Деп. от 3 ноября 1972 г.).
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 275—277, 315—317.
4. Taniguchi H. and Janz G. J. The Silber—Silber Halide Electrodes. — „Chem. revs.“, 1953, 53, p. 397—420.
5. Александров В. В., Осипенко Л. К., Бережная Т. А. Стандартная э. д. с. цепи  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$  в смеси этанол (25%) — бензол (75%). — «Электрохимия», 1957, 4, № 8, с. 1008—1012.

УДК 541.13

Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ

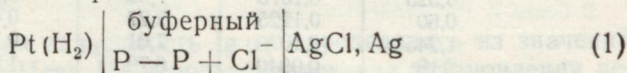
#### СТАНДАРТНЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ В 10 И 30%-НЫХ СМЕСЯХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ВОДОЙ

Для определения кислотности применяется метод, основанный на использовании в измерениях стандартных буферных растворов, значения pH которых должны быть известными. Для большинства неводных и смешанных растворителей набор таких стандартов отсутствует. Мы подобрали четыре буферные системы, которые удовлетворяют требованиям растворимости веществ, входящих в состав буфера, и их практического исполь-



зования для приготовления растворов: тетраоксалатная, гидротартратная, о-гидрофталатная и фосфатная.

Для определения рН предлагаемых буферных растворов мы применяли электрометрический метод, основанный на измерениях э. д. с. гальванических элементов. С этой целью измерялась э. д. с. цепей без переноса



при различных концентрациях хлорид-иона в буферном растворе.

Все измерения проводились компенсационным методом на потенциометре Р-307 в водяном термостате при 25° С. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ . В качестве нуль-инструмента использовали гальванометр М-95. Очистка растворителя, веществ, входящих в состав буферных систем, и хлоридов натрия и калия описана в [1—3]. Смеси этиленгликоля с водой готовили весовым способом. Концентрация хлорид-ионов изменялась в пределах от 0,001 до 0,02 моль/1000 г растворителя. Полученные значения э. д. с. приведены к парциальному давлению водорода, равному 760 мм рт. ст.

Методом АНБС [4] определялись величины

$$p_w \text{H} = \frac{(E - E_{0i}) F}{2,3 RT} + \lg m_{\text{Cl}^-}.$$

Значения  $p_w \text{H}$  откладывали на графиках как функцию молярной концентрации прибавленного хлорида и экстраполяцией на  $m_{\text{Cl}^-} = 0$  находили  $p_w \text{H}_0$ . Зависимости  $p_w \text{H}$  от концентрации хлорид-иона для всех буферных растворов линейные. Коэффициенты наклона полученных прямых очень мало зависят от составов смеси и буфера.

Необходимые для расчетов  $p_w \text{H}$  значения стандартных э. д. с.  $E_{0i}$  получены из данных о концентрационной зависимости э. д. с. цепи (1) в растворах хлористого водорода обычными экстраполяционными методами [5]. Полученные значения  $E_{0i}$  хорошо согласуются с литературными данными [6].

Значения  $p_w \text{H}_0$  отличаются от  $p_{\text{aH}^+}$  на величину  $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}$

$$p_{\text{aH}^+} = p_w \text{H}_0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-}, \quad (2)$$

где  $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}$  — коэффициент активности хлорид-иона при ионной силе соответствующего буферного раствора. Оценить величину  $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}$  можно различными путями, но чаще всего ее определяют по уравнению Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}. \quad (3)$$

Величину  $a$  в (3) приняли равной  $4\text{\AA}$ , ионную силу определяли, исходя из концентрации соответствующей соли, потому что константы диссоциации буферных кислот настолько малы, что вкладом их ионизации в общую ионную силу можно пренебречь.

В таблице представлены значения  $p_w H_o$  и  $pa_{H^+}$  исследуемых буферных растворов в 10 и 30%-ных (по весу) смесях этиленгликоля с водой при  $25^\circ\text{C}$ . Здесь же для сравнения приведены величины  $pa_{H^+}$  буферов, определенные в воде. Из этих данных видно, что значения  $pa_{H^+}$  повышаются при переходе от воды

Буфер	Растворитель				
	Вода	10 вес. % этиленгликоля + 90 вес. % воды		30 вес. % этиленгликоля + 70 вес. % воды	
		$pa_{H^+}$	$p_w H_o$	$pa_{H^+}$	$p_w H_o$
Тетраоксалат калия 0,05M	1,68	2,11	2,04	2,12	2,07
Гидротартрат калия насыщенный . . . . .	3,56	3,75	3,68	4,04	3,98
О-гидрофталат калия 0,05M	4,01	4,42	4,33	4,64	4,56
Моногидрофосфат натрия 0,025M +					
Дигидрофосфат калия 0,025M . . . . .	6,86	7,27	7,21	7,48	7,42

к неводным растворителям. Возрастание  $pa_{H^+}$  с увеличением содержания этиленгликоля в системе, очевидно, связано с ослаблением силы буферных кислот (диэлектрическая проницаемость при этом уменьшается от 75,7 для 10%-ного растворителя до 69,8 для 30%-ной смеси этиленгликоля с водой).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М., ИЛ. 1958, с. 1—518.
2. Виноградова Е. Н. Методы определения концентрации водородных ионов. Изд-во Моск. ун-та, 1956, с. 1—156.
3. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947, с. 1—574.
4. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л., «Химия», 1968, с. 1—398.
5. Карнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952, с. 1—596.
6. Sen U., Kundu K. K., Das M. N. Standard Potentials of the Silver—Silver Chloride Electrode in Ethylene Glycol and Ints Aqueous Mixtures at Different Temperatures and Related Thermodynamic Quantities. „J. Phys. Chem.“, 1967. Vol. 71, № 11, p. 3665—3671.



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ  
В СМЕСЯХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ВОДОЙ

Подобранные буферные системы должны обладать некоторой буферной емкостью, характеризующей сопротивляемость данного раствора изменению рН при разбавлении, при добавлении кислоты или щелочи. Для буферного раствора данного состава емкость тем больше, чем выше концентрация растворенных веществ. Поэтому для приготовления стандартных буферных растворов необходимо, чтобы растворимость веществ, составляющих данный раствор, была относительно велика (не ниже 0,01 М/л).

Нами подобраны четыре буферные системы: тетраоксалат калия (0,05 М/л), гидротартрат калия (насыщенный раствор), орто-гидрофталат калия (0,05 М/л) и фосфатная смесь моногидрофосфата натрия (0,025 М/л) и дигидрофосфата калия (0,025 М/л). Хотя буферная емкость растворов кислых солей обычно меньше, чем растворов слабых кислот или оснований с их солями, они широко применяются для приготовления стандартных растворов, так как в них строго фиксируется соотношение соли и анионной кислоты.

Замена растворителя изменяет свойства растворенного в нем вещества, и поэтому каждый новый растворитель, а таким растворителем является каждая новая смесь, требует дополнительных исследований. В связи с этим для каждой смеси этиленгликоля с водой проведен подбор веществ, пригодных для изготовления буферных растворов.

Чтобы буферный раствор был наиболее эффективным в отношении регулирования кислотности, он должен быть мало чувствительным к изменениям общей концентрации компонентов буфера. Для проверки этого свойства буферных систем введена величина  $\Delta \text{pH}_{1/2}$ , названная числом разбавления [1]. Она равна

$$\Delta \text{pH}_{1/2} = (\text{pH})_{C_{1/2}} - (\text{pH})_C. \quad (1)$$

Нами определены величины  $\Delta \text{pH}$  для всех исследуемых буферных растворов в 10 и 30 %-ных смесях этиленгликоля с водой при 25 и 45° С. Для их определения необходимо иметь значения рН буферных растворов подобранного состава и рН буферов, разбавленных растворителем в два раза.

Определение рН рекомендуемых буферных систем мы проводили по методу Американского национального бюро стандартов [2], заключающегося в измерениях э. д. с. гальванической цепи без переноса, содержащей электрод, обратимый к ионам водо-

рода, и электрод, обратимый к ионам галоида, в буферных растворах с различными добавками галогенид-иона. Из измеренных э. д. с. водород-хлорсеребряной цепи и ее стандартного потенциала рассчитывалась величина

$$p_w H = -\lg a_{H^+} \gamma_{Cl^-} = \frac{(E - E_{0l})F}{2,3 RT} + \lg m_{Cl^-}, \quad (2)$$

экстраполяцией которой на ионную силу буферного раствора определялась величина  $p_w H_0$ . Пример экстраполяции приведен

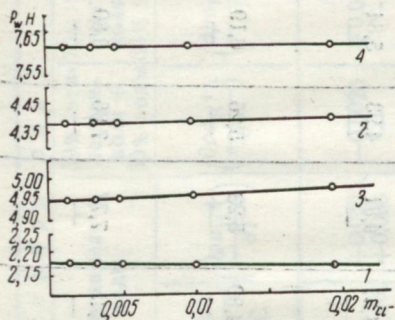


Рис. 1. Зависимость  $p_w H$  от концентрации хлорид-иона для исследуемых буферных растворов в смеси этиленгликоль (50%)—вода (50%) при 45° С:

1 — тетраоксалатный; 2 — гидротартратный; 3 — о-гидрофталатный; 4 — фосфатный.

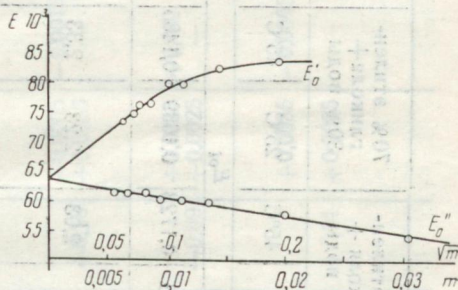


Рис. 2. Экстраполяционное определение стандартной э. д. с. водород-хлорсеребряной цепи в смеси этиленгликоль (95%)—вода (5%) при 45° С.

на рис. 1. Стандартные потенциалы исследуемой цепи были найдены экстраполяцией зависимостей

$$E'_0 = E + \frac{2 \cdot 2,3 RT}{F} \lg m_{HCl} \quad (3)$$

$$E''_0 = E'_0 - \frac{2 \cdot 2,3 RT}{F} A \sqrt{m_{HCl}}. \quad (4)$$

от  $\sqrt{m}$  и  $m$  соответственно на величину  $m=0$ . На рис. 2 в качестве примера представлено экстраполяционное определение стандартного потенциала водород-хлорсеребряной цепи в смеси этиленгликоль (95 вес. %) — вода (5 вес. %). Определенные нами стандартные потенциалы хорошо совпадают с имеющимися в литературе [3] величинами для некоторых исследуемых смесей этиленгликоля с водой.

Необходимые для расчета величин  $p_{aH^+}$  по уравнению

$$p_{aH^+} = p_w H_0 + \lg \gamma_{Cl^-} \quad (5)$$



Таблица 1

Буфер	Разбавление	$E_{0,1}$											
		10% этилен-гликоля + 90% воды		30% этилен-гликоля + 70% воды		50% этилен-гликоля + 50% воды		70% этилен-гликоля + 30% воды		90% этилен-гликоля + 10% воды		95% этилен-гликоля + 5% воды	
		25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C
Тетраоксалат ка- лия 0,05 M/l	— 1/2	0,2151	0,2005	0,2030	0,1875	0,1896	0,1723	0,1689	0,1485	0,1183	0,0937	0,0917	0,0630
		2,04 2,04	2,06 2,07	2,07 2,24	2,12 2,30	2,08 —	2,03 —	2,23 —	2,33 —	3,09 —	3,15 —	3,43 —	3,65 —
Гидротартрат ка- лия насыщен- ный	— 1/2	3,68 3,87	3,68 3,87	3,98 4,14	3,97 4,15	4,34 —	4,31 —	4,81 —	4,93 —	5,84 —	5,81 —	6,34 —	6,32 —
		4,33 4,15	4,36 4,21	4,56 4,45	4,59 4,50	4,78 —	4,80 —	5,23 —	5,26 —	6,19 —	6,17 —	6,61 —	6,66 —
О-гидрофталат калия 0,05 M/l	— 1/2	7,21 7,20	7,22 7,17	7,42 7,45	7,49 7,50	7,46 —	7,45 —	7,77 —	7,86 —	8,80 —	8,80 —	9,20 —	9,22 —

## Растворитель

Буфер	Разбавление	10% этиленгликоля + 90% воды		30% этиленгликоля + 70% воды		50% эти- ленгли- коля + 50% воды		70% эти- ленгли- коля + 30% воды		90% эти- ленгли- коля + 10% воды		95% эти- ленгли- коля + 5% воды	
		$(\Delta p_{H^+})_{1/2}$		$(\Delta p_{H^+})_{1/2}$		$(\Delta p_{H^+})_{1/2}$		$(\Delta p_{H^+})_{1/2}$		$(\Delta p_{H^+})_{1/2}$		$(\Delta p_{H^+})_{1/2}$	
		25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C
Тетраоксид калия 0,05 M/l	1/2	0	+0,01	+0,001 +0,0015	+0,17	+0,18	+0,0025 +0,003	-0,0025	+0,005	+0,003	+0,011	—	—
	1,2	+0,19	+0,19	0 0	+0,16	+0,18	-0,0005 +0,0005	-0,0015	+0,006	-0,0015	-0,001	—	—
О-гидрофталат калия 0,05 M/l	1/2	-0,18	-0,15	+0,0015 +0,003	-0,11	-0,09	+0,0015 +0,0025	+0,001	+0,0015	-0,001	+0,0025	—	—
	—	—	—	+0,0005	—	—	+0,0035	-0,0005	+0,0045	0	+0,001	—	—
Моногидрофосфат нат- рия 0,025 M/l + дигидрофосфат калия 0,025 M/l	1/2	-0,01	-0,05	-0,0015	+0,03	+0,01	+0,0025	—	—	—	—	—	—



значения коэффициентов активности хлорид-ионов рассчитывались на основании теории Дебая—Гюккеля из соотношения

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (6)$$

Величины  $p_{\text{aH}^+}$ , полученные при разбавлении и без разбавления буфера при 25 и 45° С, приведены в табл. 1, из которой видно, что увеличение неводного компонента в системе повышает значения  $p_{\text{aH}^+}$ .

Одним из требований, предъявляемых к буферным растворам, является малый температурный коэффициент  $p_{\text{aH}^+}$ , чтобы уменьшить ошибки, связанные с колебаниями температуры при определении кислотности растворов.

Проведенные измерения  $p_{\text{aH}^+}$  при 25 и 45° С позволили определить величины температурных коэффициентов  $\frac{\partial p_{\text{aH}^+}}{\partial T}$ . Температурные коэффициенты  $p_{\text{aH}^+}$  для исследуемых буферных растворов при 25° С даны в табл. 2. Здесь же приводятся и числа разбавления. Из табл. 2 видно, что числа разбавления малы, следовательно, разбавление буферов растворителем в два раза не вызывает значительных изменений  $p_{\text{aH}^+}$ , что свидетельствует о заметной буферности подобранных систем.

Повышение температуры на 20° С приводит почти к таким же изменениям  $p_{\text{aH}^+}$  буферных растворов, как и в воде [4]. Температурные коэффициенты  $p_{\text{aH}^+}$  исследуемых буферов в водно-этиленгликолевых смесях и в водных растворах близки между собой [5]. Изменение концентрации буфера не оказывает заметного влияния на величины температурных коэффициентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bates R. G. „Analyt. Chem.“, 1954, Vol. 26, p. 871—874.
2. Bates R. G. „The analyst“, 1952, Vol. 77, p. 653—657.
3. Sen U., Kundu K. K., Das M. N. Standard Potentials of the Silver—Silver Chloride Electrode in Ethylene Glycol and Ints Aqueous Mixtures at Different Temperatures and Related Thermodynamic Quantities. „J. Phys. Chem.“, 1967, Vol. 71, № 11, p. 3665—3671.
4. Александров В. В., Врублевская Л. В., Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. —Сб. «Исследования в области физико-химических измерений», вып. 68 (128). М.—Л., Стандартгиз. 1963, с. 59—65.
5. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л. «Химия». 1968, с. 1—398.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ЕГО СМЕСЯХ С ВОДОЙ

Экспериментальное определение кислотности растворов с использованием метода э. д. с. предполагает обычно измерения в цепях с переносом. Для водных растворов, а также для некоторых неводных сред методика измерений разработана. Однако введение в практику нового растворителя требует всегда дополнительных исследований, по крайней мере подбора электрода сравнения и вещества, пригодного для приготовления солевого моста.

В нашей работе использовалась цепь типа



где в качестве электрода сравнения использовался серебряный электрод, в качестве индикаторного — стеклянный электрод. На возможность использования серебряного электрода в диметилформамиде, устойчивость и воспроизводимость его потенциала есть указания в литературе [1].

Водородная функция стеклянного электрода проверялась



Постоянство э. д. с. этой цепи в различных по составам растворах говорит о возможности использования стеклянного электрода марки ННТ в данной области рН.

Чтобы приготовить солевой мост, используемый для уменьшения диффузионного потенциала, применяются хорошо растворимые соли с близкими подвижностями катиона и аниона. Такой солью в ДМФА оказался салицилат натрия. Данные по электропроводности электролитов в ДМФА [2—4] говорят о том, что подвижность иона водорода не является аномальной, различные ионы меньше различаются по скоростям движения. Поэтому вопрос о подвижности при выборе электролита для моста в ДМФА имеет меньшее значение, чем в воде. Применение растворов различной концентрации салицилата натрия (1 н, 0,1 н) в качестве моста показали, что э. д. с. цепи I не изменяется, поэтому в дальнейшем мы использовали 0,1 н раствор салицилата натрия в неводном растворителе.

Э. д. с. цепи I представляет разность электродных потенциалов и потенциала на границе двух растворов —  $E_j$

$$E_{\text{ц}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ст}}^0 + E_j - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$



Если концентрация раствора в электроде сравнения постоянная, то, обозначив  $E_{Ag} - E_{ст}^0 + E_I \equiv E_0^*$ , имеем  $E_{ц} = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$ .

Величина  $E_{Ag} - E_{ст}^0 = \text{const}$ , поэтому постоянство  $E_0^*$  говорит о неизменности  $E_I$ . Для проверки постоянства  $E_0^*$  мы использовали сильную в ДМФА кислоту *n*-толуолсульфоновую. Измерив  $E_{ц}$  при разных концентрациях кислоты и рассчитав к. а. по уравнению Дебая—Хюккеля, находим величину  $E_0^*$ . Данные о  $E_0^*$  позволяют определить рН, измерив э. д. с. цепи I в любом неизвестном растворе.

Мы измеряли рН растворов, которые были ранее исследованы в цепях без переноса. Данные, полученные при измерении с помощью цепи I, приведены в таблице (графа 1).

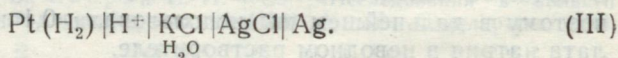
Буферный раствор	Цепь типа I				Цепь типа IV			
	50% ДМФА	70% ДМФА	90% ДМФА	100% ДМФА	50% ДМФА	70% ДМФА	90% ДМФА	100% ДМФА
Салицилатный . . . .	3,45	4,00	5,61	6,45	3,49	3,95	5,90	6,75
Бензоатный . . . . .	4,87	5,87	8,25	10,52	5,39	6,23	8,87	10,94
Тетраоксалатный . .	2,44	3,17	—	—	2,43	3,01	—	—
Бифталатный . . . .	—	—	7,66	—	—	—	7,96	—
Фенольный . . . . .	—	—	—	—	11,29	12,31	14,16	—

Для каждого растворителя необходима проверка стабильности потенциала электрода сравнения и подбора вещества для солевого моста.

Часто в практике в качестве электрода сравнения используется водный каломельный (хлорсеребряный) и насыщенный водный раствор KCl, в качестве солевого моста. Тогда на границе соприкосновения исследуемый раствор — насыщенный KCl возникает диффузионно-фазовый потенциал.

В [5—7] было показано, что в метаноле, этаноле, пропаноле-2, ацетоне и их смесях с водой, потенциал на границе водный—неводный растворы остается постоянным. Однако, каждый новый растворитель требует дополнительной проверки возможности измерения в таких цепях.

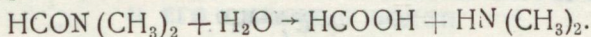
Измерялись кислотности растворов в ДМФА и его смесях с водой с использованием цепи:



Хлорсеребряные электроды готовились термоэлектролитическим методом [8]. Измерения производились на высокоомном потенциометре Р-307 с использованием в качестве нуля-инструмента лампового усилителя ЛПУ-01. Вещества и растворитель тща-



тельно очищалась по известным методикам [9, 10]. Смеси заданного состава готовились перед измерением из свежеперегнанного растворителя и воды, так как при стоянии смеси ДМФА с водой разлагаются с образованием диметиламина и муравьиной кислоты по уравнению



Смеси готовились объемным методом. Термостатирование осуществлялось в воздушном термостате с точностью  $\pm 0,5^\circ \text{C}$ .

Мы определили э. д. с. цепи III в растворах с различной концентрацией HCl в смесях ДМФА с водой, содержащих 50, 70, 90 об. % ДМФА. Зависимость  $E$  от  $\lg m_{\text{к-ты}}$  при уменьшении концентрации HCl превращается в линейную как для воды, так и для неводного раствора. Эти прямые смещены относительно друг друга и разность  $(E^M - E^{\text{H}_2\text{O}})$  от концентрации  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л остается постоянной. В чистом ДМФА в связи с неполной диссоциацией HCl, все измерения производились с *n*-толуолсульфоновой кислотой.

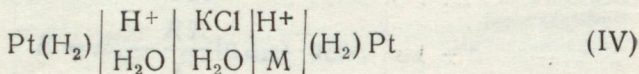
При одинаковой концентрации HCl и *n*-толуолсульфоновой кислот в воде и неводном растворителе величина  $(E^M - E^{\text{H}_2\text{O}})$  равна  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}-M}^{\text{H}^+} + E_j^{M-\text{H}_2\text{O}} = \Delta$ , где  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}-M}^{\text{H}^+}$  — изменение нормального потенциала водородного электрода при переходе от воды к неводному растворителю,  $E_j$  — диффузионно-фазовый потенциал на границе насыщенного KCl в воде — раствор в неводном растворителе и остаточный диффузионный потенциал на границе исследуемый водный раствор — насыщенный KCl в воде. Полученные значения  $\Delta$  приведены в таблице.

Если величина  $\Delta$  остается постоянной, независящей от состава буферного раствора, а определяется лишь природой растворителя, то, используя ее, можно определить pH любого раствора.

Воспользовавшись полученными значениями  $\Delta$  и проведя измерения э. д. с. цепи III в буферных растворах,  $\text{pH}$  которых ранее были измерены в цепях без переноса, мы рассчитали величину pH. В таблице приведены эти данные.

Достаточно хорошее совпадение результатов измерений в цепях с переносом и без переноса говорит о независимости  $E_j$ , и, значит,  $\Delta$  от состава раствора, а лишь от состава растворителя. Для подтверждения независимости  $\Delta$  и  $E_j$  от состава раствора необходима проверка его постоянства в широкой области pH. Наличие этой величины и ее постоянство позволяет использовать водные стандартные буферные растворы для определения pH в неводных средах.

Так, разность э. д. с. цепи III в буферных растворах в воде и неводном растворителе представляет собой э. д. с. цепи





и связана с активностью ионов водорода в воде и неводном растворителе следующим уравнением:

$$E = E^M - E^{H_2O} + E_I^{M-H_2O} = E_{02}^{H_2O} - E_0^M + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{H^+}^{H_2O}}{a_{H^+}^M} + E_I^{M-H_2O}.$$

Следовательно, измерив э. д. с. цепи IV в стандартном буферном растворе в воде и в исследуемом буфере в неводном растворителе величина  $pH^M$  находится по уравнению

$$p_a H^M = \frac{E^M - E^{H_2O}}{\theta} + p_a H_{ст}^{H_2O} - \frac{(\Delta) E}{\theta},$$

где  $\theta = \frac{2,3 RT}{F}$ .

Значения величины  $\Delta$  для всех исследованных смесей

50% ДМФА	29,4 мв.
70% ДМФА	42,7 мв.
90% ДМФА	13,0 мв.
100% ДМФА	7,0 мв.

## ЛИТЕРАТУРА

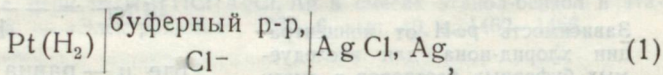
1. Chateau H., Moncet M. Compt. rend. Acad. Sci. France, 1963, vol. 256, 7, 1504 p.
2. Thomas A., Rochov E. J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, 3. 1843 p.
3. Chateau H., Moncet M., Compt. rend. Acad. Sci. France, 1961, vol. 252, 19. 2875 p.
4. Dawson L. R., Golben M., Leader L. P., Zimmerman Lr. J. Electrochem. Soc., 1952, vol. 99, 11. 23 p.
5. Bates R. G., Paabo M., Robinson R. A. J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, 1833 p.
6. Ligny C. L., Rehbach M. Rec. trav. chim. 1960, vol. 79. 727 p.
7. Александров В. В., Бурахович А. А. Об измерении pH неводных растворов. С сб. «Физическая химия растворов». М., «Наука», 1972, с. 154—159.
8. Bates R. G., Electrometric pH determinations. N. Y., Ed. I. Wiley a. Sons, Juc., 1954, p. 1—451.
9. Виноградова Е. Н. Методы определения концентрации водородных ионов. Изд-во Моск. ун-та, 1950. с. 1—85.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Тупс, Риддик Дж. Органические растворители, М., ИЛ, 1958. с. 1—518.

# СТАНДАРТНЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ЕГО СМЕСЯХ С ВОДОЙ

Раствор диметилформамида широко применяется в практике. Однако вопрос об измерении рН в растворах ДМФА и его смесях с водой не получил окончательного решения. В связи с этим была поставлена задача разработать стандартные буферные растворы в ДМФА и его смесях с водой и провести измерения кислотности этих растворов. Исследовались смеси ДМФА с водой, содержащие 50, 70, 90 об. % ДМФА, и чистый ДМФА.

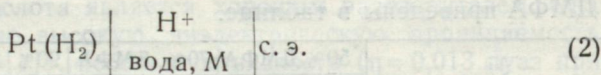
Соли, обычно применяемые для приготовления стандартных буферных растворов в воде, тетраоксалат калия, бифталат калия хорошо растворимы в исследованных смесях, поэтому они использовались. Кроме того, были приготовлены буферные растворы, составленные из салициловой кислоты — салицилата натрия, бензойной кислоты — бензоата калия ( $C_{к-ты} = C_{соли} = 0,01$  моль/л). В диметилформамиде соли, используемые для приготовления буферных растворов, оказались неполностью диссоциированными, поэтому мы применяли соли сильного основания — тетраэтиламмоний гидрата [1] — салициловой и бензойной кислот. Ионная сила создавалась различными концентрациями тетра-н-бутиламмоний хлорида.

Обычно для определения рН стандартных растворов используется цепь без переноса.

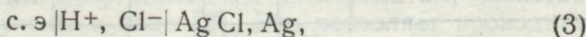


предложенная ANBS [2, 3].

Газовый водородный электрод был заменен стеклянным электродом марки ННТ, так как потенциал водородного электрода устанавливается очень медленно. Водородная функция стеклянного электрода проверялась в цепи



Следовательно, исследуемая нами цепь была



э. д. с. этой цепи определяется уравнением

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}.$$



Стандартная э. д. с. цепи (3) находилась путем измерения э. д. с. цепи в растворах хлористого водорода различной концентрации. Во всех исследованных смесях HCl полностью диссоциирован, и поэтому  $E_0$  цепи находилось обычной экстраполяцией

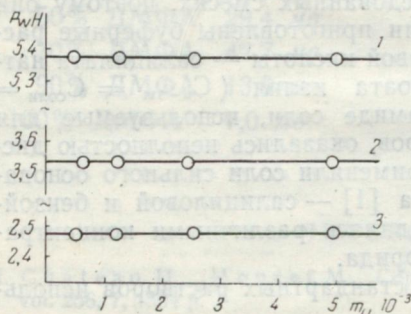
$$E'_0 = E_{\text{ц}} + \frac{2,3 RT}{F} \lg m_{\text{HCl}} \text{ от } \sqrt{m_{\text{HCl}}},$$

$$E_0^* = E'_0 - \frac{2,3 \cdot 2RT}{F} A \sqrt{m_{\text{HCl}}} \text{ от } m_{\text{HCl}}.$$

Данные э. д. с. цепи (3) в буферных растворах при различной концентрации Cl-иона дают возможность рассчитать величину

$$p_{\text{wH}} = -\lg m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \quad p_{\text{wH}} = \frac{(E - E_0)F}{2,3RT} + \lg m_{\text{Cl}^-}.$$

Экстраполяцией  $p_{\text{wH}}$  на нулевое содержание хлорид иона находится величина  $p_{\text{wH}}^0$ , а затем  $p_{\text{aH}}$ .  $p_{\text{aH}} = p_{\text{wH}}^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-}$ . На рисунке приведена зависимость  $p_{\text{wH}}$  от концентрации добавленного хлорид иона для 50%-ной смеси ДМФА с водой.



Зависимость  $p_{\text{wH}}$  от концентрации хлорид-иона для исследуемых буферных растворов в смеси диметилформамид (50%)—вода (50%).

1 — бензоатный, 2 — салицилатный, 3 — тетраоксалаатный.

Коэффициенты активности хлорид иона определяли по уравнению Дебая—Хьюкеля

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = - \frac{A \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}},$$

где  $\mu$  — равна ионной силе буферного раствора; расстояние наименьшего сближения ионов «а» принято равным 4Å.

Рассчитанные значения  $p_{\text{aH}}$  для смесей 50, 70, 90 об. % ДМФА приведены в таблице.

Буферный раствор	50% ДМФА		70% ДМФА		90% ДМФА		100% ДМФА	
	$p_{\text{wH}}^0$	$p_{\text{aH}}$	$p_{\text{wH}}^0$	$p_{\text{aH}}$	$p_{\text{wH}}^0$	$p_{\text{aH}}$	$p_{\text{wH}}^0$	$p_{\text{aH}}$
Салицилатный . . . . .	3,53	3,47	4,03	3,96	5,91	5,80	7,99	7,84
Бензоатный . . . . .	5,38	5,32	6,36	6,29	8,83	8,72	12,09	11,93
Бифталатный . . . . .	—	—	—	—	7,73	7,62	—	—
Тетраоксалаатный . . . . .	2,48	2,42	3,11	3,04	—	—	—	—

Для расчета  $p_{\text{H}}$  в чистом ДМФА необходимо знать  $E_0$  цепи (3), так как HCl не является сильной кислотой в ДМФА. Обычный метод экстраполяции при определении  $E_0$  становится незаконным, поэтому мы воспользовались методом, предложенным в [4]. Если известна константа диссоциации хлористого водорода в ДМФА, то

$$E_{\text{ц}} = E_{0i} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E_{0i} - \frac{RT}{F} \ln K_g C_{\text{HCl}}^0 (1 - \alpha),$$

$$E_{\text{ц}} = E_{0i} - \frac{2,3RT}{F} \lg K_g - \frac{2,3RT}{F} \lg C_{\text{HCl}} (1 - \alpha) = E_{0i}^* - \frac{2,3RT}{F} \lg C_{\text{HCl}} (1 - \alpha).$$

В области концентрированных растворов, величиной  $\alpha$  по сравнению с 1 ( $\alpha \ll 1$ ) можно пренебречь, тогда  $E_{\text{ц}}$  — линейная функция от  $\lg C$  с теоретическим углом наклона. Определив  $E_0^*$  и рассчитав  $\alpha$  для разбавленных растворов по формуле Оствальда

$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$  определяем концентрационные  $K_d$  и экстраполяцией  $pK_s$  на  $\sqrt{Ca} = 0$  определяем  $pK_a$ , зная которую можно найти  $E_{0i}$ . При  $E_0^* = -120$  мв значение константы совпало со значением константы, полученной нами методом электропроводности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах. М., МХТИ, 1965, с. 1—164.
2. Bates R. G., Chem. Reviews, vol. 42, 4, 1948.
3. Hamer and Acree. J. Res. Nat. Bur. Stand., vol. 23, 647, 1939.
4. Александров В. В., Бережная Т. А., Осипенко Л. К. Стандартные э. д. с. цепи  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$  в смесях этанол-бензол и этанол-бензол-вода. — «Электрохимия», 1970, 6, вып. 10, с. 1462—1466.

УДК 532.77; 541.8

Е. Ф. ИВАНОВА, канд. хим. наук

#### ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ РАСТВОРЫ В МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ 25°С

Муравьиная кислота является хорошим растворителем. Она имеет сравнительно высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 56,1$  при 25°С [1]), небольшую вязкость ( $\eta = 0,013$  пуаз при 25°С [1]) и обладает хорошей растворяющей способностью по отношению ко многим неорганическим электролитам, свойства которых хорошо изучены в воде [2]. Это позволяет проводить сравнительное исследование водных и муравьинокислых растворов одних и тех же электролитов.

Изучены многие свойства муравьинокислых растворов электролитов. Прекрасный обзор этих работ приведен в монографии



[2]. Однако в литературе отсутствуют данные о термодинамических характеристиках растворения и сольватации электролитов в этом растворителе. Мы определили концентрационные зависимости интегральных теплот растворения галогенидов щелочных металлов в муравьиной кислоте и плотность этих растворов при 25° С [3—7].

Такое исследование представляло интерес и для сопоставления с водными растворами тех же электролитов ввиду особого положения воды среди других растворителей. Согласно [8, с. 33], одной из причин этого являются структурные особенности воды и те изменения в структуре, которые вызываются появлением ионов при температурах, не слишком удаленных от температуры плавления растворителя. Исследованные же неводные растворители (метанол, ацетон и др.) имеют очень низкую температуру плавления, и в случае температуры, при которой обычно изучают растворы (25° С), их структура значительно разрушена тепловым движением. Появление иона в таких растворителях приводит в основном к упорядочению системы за счет образования сольватных оболочек ионов.

В отличие от ранее изучавшихся растворителей муравьиная кислота имеет высокую температуру замерзания (+8,2° С). Сама муравьиная кислота представляет собой цепочно ассоциированную через водородные связи жидкость с фактором ассоциации больше трех. Она более структурирована, чем ацетон, спирты и другие жирные кислоты [2]. Близость температуры, при которой проводятся калориметрические исследования, к температуре замерзания растворителя позволяет предположить, что структура муравьиной кислоты не будет сильно разрушена тепловым движением. Таким образом, возникает возможность оценить роль структурных факторов в свойствах растворов.

### Термодинамические характеристики электролитов в муравьинокислых растворах

Значения первых энтальпий растворения  $\Delta H_0$ , энтальпий, изобарно-изотермических потенциалов и энтропий сольватации  $\Delta H_c$ ,  $\Delta G_c$  и  $\Delta S_c$  электролитов в муравьиной кислоте приведены в табл. 1. Для сравнения даны соответствующие величины для растворов электролитов в воде, метаноле, формамиде, *N*-метилформамиде, т. е. в растворителях, для которых описан полный набор термодинамических функций сольватации. Во всех растворителях величины  $\Delta H_c$ ,  $\Delta G_c$  и  $\Delta S_c$  имеют отрицательное значение (за исключением  $\Delta S_c$  CsI в муравьиной кислоте). Функция  $\Delta G_c$  характеризует устойчивость системы и может быть избрана в качестве характеристики термодинамической устойчивости сольватов ионов в растворе. Между термодинамической устойчивостью сольватов ионов и прочностью связи иона с молекулами растворителя в сольватной оболочке существует

Электролит	Термодинамическая функция	Размерность	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	KBr	KI	CsI
Растворитель									
Вода	$-\Delta H_0$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	-0,99	-4,10	-4,00	-4,16	-4,75	-4,86	-7,95 [9]
	$-\Delta H_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	187,52	167,40	161,52	155,71	160,01	150,34	138,65 [9]
	$-\Delta G_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	177,07	160,46	155,47	149,90	154,17	146,11	135,56 [10]
	$-\Delta S_c$	э. е.	31,7	23,3	20,3	19,5	19,6	14,2	10,4
Муравьиная кислота	$-\Delta H_0$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	0,20	0,36	0,91	1,25	-0,20	-0,05	-1,90 [3-6]
	$-\Delta H_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	188,65	171,80	166,43	161,12	164,56	155,15	144,70 [9]
	$-\Delta G_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	177,57	157,96	154,47	143,40	151,87	144,41	145,56 [10]
	$-\Delta S_c$	э. е.	37,18	46,78	40,14	52,54	42,58	36,13	-2,89
Метанол	$-\Delta H_0$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	2,00	-1,10	-1,30	-2,40	-0,90	-0,20	-4,10 [9]
	$-\Delta H_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	190,45	170,40	164,22	157,47	163,86	156,10	142,50 [9]
	$-\Delta G_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	172,37	154,46	149,47	139,90	149,17	142,11	132,56 [10]
	$-\Delta S_c$	э. е.	60,67	53,16	49,51	58,96	49,30	59,10	32,01
Формамид	$-\Delta H_0$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	2,10	-0,82	-0,71	-0,95	-0,23	1,02	-2,23 [9]
	$-\Delta H_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	190,55	170,68	164,81	158,98	164,53	156,22	144,37 [9]
	$-\Delta G_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	175,27	158,46	153,47	144,00	—	—	— [13]
	$-\Delta S_c$	э. е.	51,28	41,02	38,06	43,56	—	—	—
N-метилформамид	$-\Delta H_0$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	1,24	-0,31	—	-0,89	0,83	2,22	-0,71 [9]
	$-\Delta H_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	189,66	171,19	—	158,98	165,59	158,42	145,89 [9]
	$-\Delta G_c$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	174,17	157,10	141,6	—	—	—	— [13]
	$-\Delta S_c$	э. е.	51,99	45,74	—	—	—	—	—



связь, выражаемая соотношением  $\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c$ . Мерой прочности связи является величина  $\Delta H_c$ , которая представляет изменение той общей энергии системы, которая произошла в результате разрыва старых и установления новых связей. Сольватный комплекс тем прочнее, чем экзотермичнее  $\Delta H_c$ .

Величина  $(-T\Delta S_c)$  является той частью общей энергии сольватации, которая расходуется на изменение упорядоченности системы при образовании раствора, содержащего сольватированные ионы, из ионов и чистого растворителя. Так как при сольватации обычно  $\Delta S_c < 0$ , то величина  $(-T\Delta S_c)$  эндотермична.

Общая энергия сольватации иона, являющаяся мерой устойчивости сольвата в растворе, представляет собою сумму обоих составляющих. Поэтому в процессах сольватации иона в одном и том же растворителе, как правило,  $|\Delta G_c| < |\Delta H_c|$ .

При сопоставлении термодинамических характеристик сольватации в различных растворителях [3—5, 9, 10] для чистых растворителей обычно:  $|\Delta G_c| < |\Delta G_r|$ . Из этого неравенства следует, что гидраты ионов в водном стандартном растворе устойчивее сольватов тех же ионов в стандартном неводном растворе. В то же время прочность связи у жидких сольватов ионов больше, чем у жидких гидратов ионов:  $|\Delta H_c| > |\Delta H_r|$ . Выигрыш энергии за счет прочности связи, однако, перекрывается проигрышем энергии, необходимой для упорядочения системы при попадании иона в раствор:  $|\Delta S_c| > |\Delta S_r|$ . Более экзотермичное значение  $\Delta H_c$  по сравнению со значением  $\Delta H_r$  и более отрицательное значение  $\Delta S_c$  по сравнению со значением  $\Delta S_r$  для данного иона связано с индивидуальной структурой и свойствами растворителей.

Указанные выше явления наблюдаются и при сравнении свойств ионов в воде и в муравьиной кислоте, за исключением NaCl и CsI, для которых  $\Delta G_c > \Delta G_r$  (NaCl);  $\Delta S_c > 0$  (CsI). По данным калориметрических исследований и по термодинамическим функциям сольватации электролитные растворы в муравьиной кислоте относятся к группе неводных растворителей, несмотря на то, что температура исследования близка к температуре замерзания растворителя. Структура муравьиной кислоты не подверглась еще значительным разрушениям. Очевидно, недостаточно растворителю иметь мало разрушенную структуру, чтобы проявить «водоподобность». Важен и тип структуры растворителя: вода имеет трехмерную пространственную сетку водородных связей, а муравьиная кислота даже при температуре замерзания — цепочечные водородные мостики. Это отличие, вероятно, и объясняет особенности поведения указанных растворителей.

Мы разделили энтальпии сольватации электролитов на ионные составляющие, исходя из следующих соображений. Для объяснения процессов сольватации ионов простая схема ион-



дипольного взаимодействия недостаточна. Для понимания природы связи в первичных сольватах ионов используют представления о донорно-акцепторном взаимодействии между ионом и молекулами растворителя [11, 12]. При этом предполагается, что основной вклад в энтальпию сольватации вносит первичная сольватация. Из этих представлений следует, что теплоты сольватации изоэлектронных ионов должны быть приблизительно одинаковы в ряду растворителей, содержащих один и тот же электродонорный атом. В качестве стандартной соли для разделения энтальпий гидратации на ионные составляющие используется иодистый цезий [8, с. 67] на том основании, что различия в кристаллографических радиусах катиона и аниона компенсирует асимметрию диполя молекулы воды:  $\Delta H_r(\text{Cs}^+) = \Delta H_r(\text{I}^-)$ . Для неводных растворов выбор такой соли (стандарта) не произведен.

На основании представлений о существенной роли донорно-акцепторного взаимодействия между ионом и молекулами растворителя в процессах сольватации мы использовали CsI для разделения энтальпий сольватации на ионные составляющие, так как эта соль состоит из изоэлектронных ионов с большими радиусами:  $\Delta H_c(\text{Cs}^+) = \Delta H_c(\text{I}^-)$ . Этот прием унифицирует выбор стандартного электролита для деления энтальпий сольватации на основании теоретических соображений для всех растворителей, содержащих одинаковый электродонорный атом [11, 12], и ограничивает произвол в выборе соли для разделения на основании известного эмпирического приема [13]:

$\frac{\Delta H_{r(\text{катион})}}{\Delta H_{r(\text{анион})}} = \frac{\Delta H_{c(\text{катион})}}{\Delta H_{c(\text{анион})}}$ , часто используемого в литературе. В табл. 2 приведены энтальпии сольватации отдельных ионов в различных растворителях при условии:  $\Delta H_c(\text{Cs}^+) = \Delta H_c(\text{I}^-)$ .

Таблица 2

$\frac{-\Delta H_c}{\text{ккал/г-ион}}$ ион	Вода	Муравьи- ная кисло- та	Метанол	Формамид	Метил- формамид	Метил- ацетамид	Диметил- формамид	Диметил- сульфо- ксид
Li <sup>+</sup>	128,54	—	132,27	128,82	130,91	131,72	129,32	132,23
Na <sup>+</sup>	101,14	99,88	104,23	103,92	104,00	103,46	107,21	105,50
K <sup>+</sup>	81,02	83,02	84,18	84,03	85,47	85,07	87,87	86,98
Rb <sup>+</sup>	75,14	77,63	78,00	78,04	79,15	78,59	81,68	—
Cs <sup>+</sup>	69,33	72,35	71,23	72,19	72,95	72,33	75,43	74,72
F <sup>-</sup>	119,94	—	—	125,92	113,61	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	86,38	88,77	86,22	86,73	86,03	86,12	91,27	84,76
Br <sup>-</sup>	78,99	81,51	79,76	80,58	80,12	79,35	80,78	80,75
I <sup>-</sup>	69,33	72,35	71,25	72,19	72,95	72,33	75,43	74,72



## Объемные свойства муравьинокислых растворов электролитов

Концентрационная зависимость плотности растворов солей NaCl, KCl, RbCl, CsCl, KBr, NaI, KI, RbI и CsI описывается полиномом  $d = d_0 + Am + Bm^2$ . Коэффициенты  $A$  и  $B$  представлены в табл. 3. По данным плотности было вычислено изменение объе-

Таблица 3

Соль	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	KBr	NaI	KI	RbI	CsI
Интервал концентраций, $m$	0,02—0,8	0,02—2,0	0,02—3,2	0,02—1,0	0,04—1,1	0,02—1,2	0,04—2,1	0,02—1,0	0,02—1,0
$A$	0,0472	0,0555	0,1029	0,1522	0,1025	0,4361	0,1441	0,1807	0,2355
$-B$	0,0065	0,0049	0,0046	0,0602	0,0099	0,0099	0,0099	0,0087	0,0095

ма при образовании раствора из твердой соли и жидкого растворителя по формуле  $\Delta V = \frac{1000 + mM_2}{d} - \left( \frac{1000}{d_0} + m \frac{M_2}{d_{\text{ТВ}}} \right)$ , где  $d$ ,

$d_0$ ,  $d_{\text{ТВ}}$  — плотности раствора, чистого растворителя и твердой соли, соответственно;  $M_2$  — молекулярный вес соли;  $m$  — моляльность раствора. Для всех муравьинокислых растворов наблюдается сжатие раствора, увеличивающееся с ростом концентрации соли. Соли с одинаковым анионом по действию образуют ряд:  $\text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$ . Обращает на себя внимание поведение солей цезия, вызывающих гораздо меньшее сжатие, чем соли натрия (рис. 1,  $a$ ). В водных растворах электролитов наблюдается аналогичная картина — соли цезия ведут себя отлично от других солей. Так, CsI вызывает не сжатие, а расширение раствора, CsCl до концентрации 2,5  $m$  вызывает небольшое сжатие, а при более высоких концентрациях — расширение раствора (рис. 2,  $a$ ).

Ход кривых  $\Delta V - m$  для водных и муравьинокислых растворов галогенидов щелочных металлов дает суммарный эффект структурных изменений. Появление ионов в растворителе вызывает нарушение структуры последнего. При этом чем больше ион, тем больше его разрушающее действие и тем больше сжатие раствора следует ожидать. Образование сольватных оболочек у иона должно сопровождаться эффектом расширения системы, так как даже при сжатии молекул растворителя в сольватной оболочке под действием поля иона объем сольватного комплекса, вероятно, будет больше объема пустот в структуре растворителя. Для всех исследуемых солей, кроме солей цезия, превалирующим оказалось сжатие раствора. Соли цезия ведут себя «аномально». Меньшее сжатие раствора под действием иона  $\text{Cs}^+$  по сравнению с действием других ионов не может быть

объяснено только образованием сольватной оболочки вокруг иона. Так как координационные числа сольватации ионов  $Rb^+$  и  $Cs^+$  одинаковы, а радиусы обоих ионов достаточно велики, то следовало бы ожидать, что эти два иона окажут примерно одинаковое действие на раствор. В действительности же соли цезия

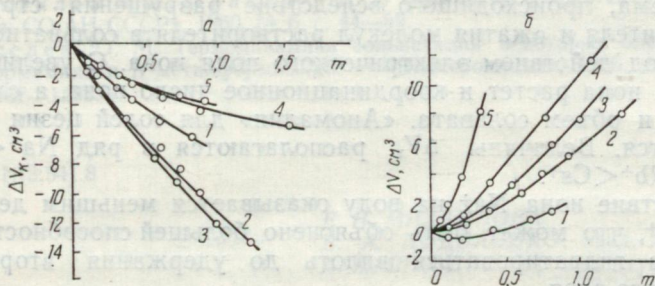


Рис. 1. Зависимость  $\Delta V$  (а) и  $\Delta V_k$  (б) от концентрации электролитов в муравьинокислых растворах: 1 — NaCl, 2 — KCl, 3 — RbCl, 4 — CsCl, 5 — CsI.

и соли рубидия оказывают противоположный эффект.

«Аномалия» в поведении солей цезия, по нашему мнению, объясняется тем, что соли цезия имеют объемноцентрирован-

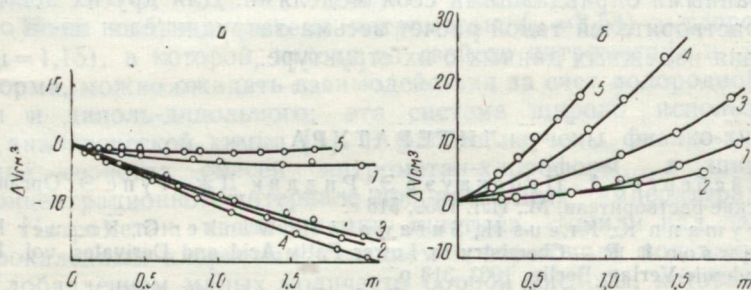


Рис. 2. Зависимость  $\Delta V$  (а)  $\Delta V_k$  (б) от концентрации электролитов в водных растворах: 1 — LiCl, 2 — NaCl, 3 — KCl, 4 — RCl, 5 — CsCl.

ную кубическую решетку, а остальные соли гранецентрированную кубическую решетку. Следовательно, объем пустот в кристаллической решетке одного моля вещества будет различным для этих двух типов электролитов. Мы исключили из рассмотрения пустоты в твердых солях, подсчитав «корректированное»

изменение объема раствора по формуле  $\Delta V_k = \frac{1000 + mM_2}{d} - \left[ \frac{1000}{d_0} + \frac{4}{3} \pi N m \Sigma r_i^3 \right]$ , где  $r_i$  — кристаллографический радиус



иона по Гольдшмидту. Результаты расчета представлены на рис. 1, б и 2, б. Характер зависимости  $\Delta V_k - m$  для водных и муравьинокислых растворов имеют аналоговый характер —  $\Delta V_k$  положительны. Вероятно, увеличение объема системы за счет образования сольватов ионов превалирует над уменьшением объема, происходящего вследствие разрушения структуры растворителя и сжатия молекул растворителя в сольватной оболочке под действием электрического поля иона. С увеличением радиуса иона растет и координационное число иона, а следовательно, и объем сольвата. «Аномалия» для солей цезия не наблюдается. Величины  $\Delta V_k$  располагаются в ряд  $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ .

Действие иона  $\text{Na}^+$  на воду оказывается меньшим действия иона  $\text{Li}^+$ , что может быть объяснено большей способностью последнего гидратироваться вплоть до удержания вторичного гидратного слоя.

Для сравнения действия ионов в одном и том же растворителе логично пользоваться величинами  $\Delta V_k$ , а не  $\Delta V$ . Для сравнения же действия одного и того же иона на различные растворители следовало бы принять во внимание и различие в объемах пустот структуры в каждом растворителе. Такой учет легко сделать для воды с хорошо известной структурой и разработанными оправдавшими себя моделями. Для других неводных растворителей такой расчет весьма затруднителен из-за отсутствия надежных данных о их структуре.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители, М., ИЛ, 1959, 518 с.
2. Heymann K., Kraus H., Surawski H., Winker G., Knauer H., Dawson L. R. — Chemistry in Lower Fatty Acid and Derivates, vol. IV, Akademie-Verlag, Berlin, 1963, 313 p.
3. Котлярова Г. П., Иванова Е. Ф. Определение теплот растворения  $\text{KCl}$  и  $\text{RbCl}$  в муравьиной кислоте. — ЖФХ, 1964, т. 38, № 2, с. 423—426.
4. Котлярова Г. П., Иванова Е. Ф. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. XX. Некоторые галогениды щелочных металлов в муравьиной кислоте при 25° С. — ЖФХ, 1966, т. 40, № 10, с. 997—1000.
5. Иванова Е. Ф., Котлярова Г. П. Свойства электролитов в муравьиных растворах. — «Труды 1 конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химических свойств. Часть II. Физико-химические свойства неводных растворов». М., 1968, с. 11—15.
6. Иванова Б. Ф., Фесенко В. Н. Термохимическое исследование растворов бромистого калия в смесях вода—муравьиная кислота. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 4, с. 1006—1008.
7. Фесенко В. Н., Иванова Б. Ф., Котлярова Г. П. Кажущиеся и парциально-молярные объемы некоторых галогенных солей в муравьиной кислоте. — ЖФХ, 1968, № 10, с. 2667—2670.
8. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Кн. «Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов». Л., «Химия», 1968. 351 с.

9. Воробьев А. Ф. Исследование в области термохимии разбавленных растворов электролитов. Автореф. докт. дис., М., 1970, 62 с.
10. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд-во ХГУ, Харьков, 1959, 958 с.
11. Измайлов Н. А., Кругляк Ю. А. К вопросу о сольватации ионов. — ДАН СССР, 1960, т. 134, № 6, с. 1390—1393.
12. Михайлов В. А., Дракин С. И. О механизме сольватации ионов. — «Изв. СО АН СССР», 1960, № 6, с. 44—52.
13. Кесслер Ю. М. Термодинамика сольватации некоторых электролитов в формамиде и *N*-метилформамиде. — «Электрохимия», 1966, т. 2, № 12, с. 1467—1468.

УДК 541.13;541.8

Е. Н. МИХАЙЛОВА,  
В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук,  
А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук

### ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ НИТРОМЕТАН-ХЛОРОФОРМ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Чистый нитрометан и смеси его с малополярными компонентами широко применяются в научных исследованиях и в практике.

Нами выбрана система нитрометан ( $\mu=3,54$ ) — хлороформ ( $\mu=1,15$ ), в которой, исходя из свойств нитрометана и хлороформа, можно ожидать взаимодействия за счет водородной связи и диполь-дипольного; эта система широко используется в аналитической химии [1]. В работе изучены физико-химические свойства смесей нитрометан-хлороформ в широком концентрационном интервале при различных температурах.

Нитрометан, квалификации «чистый», сушили над дважды прокаленным хлористым кальцием и перегоняли под вакуумом с добавлением малых количеств борной кислоты, которая, как отмечается в [2], стабилизирует нитрометан, частично разлагающийся при кипении [3]. Хлороформ очищали по методике [4]. Чистота растворителей проверялась по данным плотности, вязкости, а нитрометана — также по значениям электропроводности. Кроме того снимались хроматограммы на приборе Хром-3.

Измерены плотность  $d$  и вязкость  $\eta$  14 смесей нитрометана с хлороформом при 20, 25, 30, 35° С, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и показатель преломления  $n$  при 25° С. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Плотность растворов определялась пикнометрически, вязкость — в вискозиметре Оствальда, диэлектрическая проницаемость — на компенсационной схеме, приведенной в [5]. Дополнительно изучены ИК-спектры растворов нитрометана с хлороформом при эквимольном соотношении компонентов на приборе UR-20 с толщиной слоя в кювете 0,04 мм.



Таблица 1

$N_{\text{CHCl}_3}$ молярная доля	20°C		25°C		30°C		35°C		$\epsilon$	$n$
	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ , спз	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ , спз	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ , спз	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ , спз		
0	1,1384	0,6359	1,1313	0,6233	1,1249	0,5782	1,1180	0,5493	38,0	1,3812
0,0692	1,1658	0,6405	1,1586	0,6242	1,1523	0,5795	1,1449	0,5560	30,9	1,3854
0,1432	1,1936	0,6446	0,1864	0,6239	1,1794	0,5838	1,1722	0,5627	28,3	1,3910
0,2228	1,2257	0,6490	1,2184	0,6256	1,2109	0,6028	1,2037	0,5675	26,4	1,3944
0,3083	1,2558	0,6529	1,2486	0,6126	1,2407	0,5833	1,2300	0,5645	23,2	1,4032
0,3485	1,2733	0,6572	1,2654	0,6238	1,2576	0,5842	1,2495	0,5634		
0,4007	1,2900	0,6589	1,2824	0,6211	1,2743	0,5834	1,2663	0,5600	21,3	1,4071
0,5007	1,3255	0,6606	1,3175	0,6183	1,3096	0,5888	1,3010	0,5580	17,8	1,4140
0,5515	1,3428	0,6610	1,3359	0,6135	1,3275	0,5846	1,3190	0,5563		
0,6094	1,3636	0,6582	0,3555	0,6082	1,3467	0,5820	1,3381	0,5540	15,2	1,4216
0,7268	1,4010	0,6390	1,3925	0,5947	1,3836	0,5731	1,3747	0,5389	11,5	1,4295
0,7912	1,4223	0,6415	1,4133	0,5930	1,4053	0,5680	1,4149	0,5372		
0,8575	1,4442	0,6308	1,4335	0,5870	1,4256	0,5651	1,4170	0,5302	8,3	1,436
1,0000	1,4887	0,6178	1,4189	0,5765	1,4697	0,5442	1,4617	0,5129	4,7	1,445

На основании экспериментальных данных рассчитаны псевдомольный объем  $\Theta$ , кинематическая вязкость  $\nu$  при четырех указанных температурах, энергия активации вязкого течения  $E$ , молярная рефракция по Лорентцу—Лоренцу  $R_m$ , ориентационная поляризация по Сыркину—Осипову  $P_{op}$  и степень ассоциации  $f$  молекул компонентов. Расчетные данные систематизированы в табл. 2.

Изотермы вязкости при всех температурах (рис. 1) выпуклы от оси состава и имеют размытый максимум, приходящийся на  $\sim 0,5$  мольной доли хлороформа. Максимум на изотермах вязкости свидетельствует об образовании внешней водородной связи [6]. Изотермы кинематической вязкости при этих же температурах имеют более плавный ход.

$N_{\text{CHCl}_3}$ молярная доля	20°C			25°C		
	$\Theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\Delta\Theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\nu$ сст	$\Theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\Delta\Theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\nu$ сст
0	53,62	0	0,585	53,95	0	0,5511
0,0692	55,82	0,36	0,5494	56,17	0,37	0,5388
0,1432	58,14	0,72	0,5433	58,50	0,73	0,5259
0,2228	60,41	0,87	0,5295	60,77	0,86	0,5136
0,3083	62,92	1,11	0,5199	63,29	1,09	0,4906
0,3485	64,14	1,12	0,5161	64,54	1,14	0,4930
0,4007	65,44	1,18	0,5108	65,83	1,17	0,4843
0,5007	68,09	1,22	0,4982	68,50	1,16	0,4693
0,5515	69,42	1,15	0,4923	69,78	1,08	0,4592
0,6094	70,83	1,02	0,4827	71,26	1,02	0,4487
0,7268	73,84	0,91	0,4561	74,29	0,90	0,4271
0,7912	75,35	0,67	0,4510	75,85	0,72	0,4196
0,8575	76,91	0,51	0,4368	77,48	0,60	0,4095
1,0000	80,19	0	0,4150	80,69	0	0,3897

Политермы динамической вязкости имеют линейный характер, что говорит о неизменности структуры смешанного растворителя в изученном интервале температур (20 — 35° С). На сохранение структуры в этом интервале температур указывает также анализ уравнения Бачинского [7, 8]. Зависимость  $\frac{1}{\eta} - d$  линейна. Для таких растворов температурная зависимость вязкости описывается уравнением

$$\eta = A \exp \frac{E}{RT}. \quad (1)$$

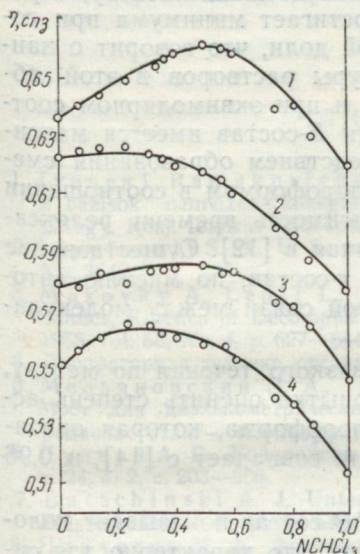


Рис. 1. Изотермы вязкости  $\eta$  системы нитрометан-этилацетат при различных температурах °С: 1 — 20, 2 — 25, 3 — 30, 4 — 35.

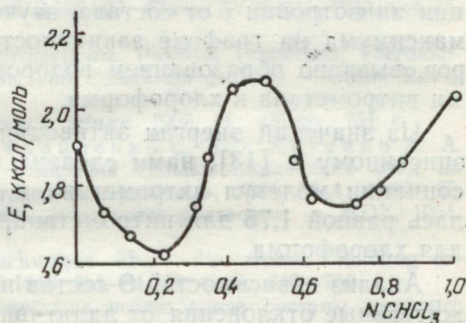


Рис. 2. Зависимость энергии активации вязкого течения ( $E$ ) от состава растворителя.

Таблица 2

30°С			35°С			$E$ , ккал/моль	$R_m$	$P_{op}$
$\theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\Delta\theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\nu$ сст	$\theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\Delta\theta$ см <sup>3</sup> /моль	$\nu$ сст			
54,26	0	0,5141	54,60	0	0,4913	1,1924	12,53	245,1
56,48	0,35	0,5029	56,84	0,37	0,4856	1,731	13,18	217,5
58,84	0,72	0,4950	59,20	0,72	0,4800	1,666	13,90	200,9
61,14	0,87	0,4978	61,51	0,87	0,4714	1,613	14,55	199,0
63,69	1,12	0,4701	64,09	1,14	0,4578	1,739	15,47	190,0
64,94	1,5	0,4645	64,36	1,19	0,4509	1,853		
66,25	1,18	0,4578	66,66	1,24	0,4422	2,053	16,21	180,3
68,91	1,15	0,4496	69,37	1,22	0,4289	2,067	17,12	146,4
70,22	1,09	0,4404	70,67	1,14	0,4218	1,878		
71,72	1,03	0,4320	72,18	1,08	0,4140	1,773	18,09	127,9
74,77	0,91	0,4142	75,25	0,97	0,3920	1,750	19,17	97,84
76,28	0,68	0,4042	75,76	0,74	0,3793	1,808		
77,91	0,53	0,3964	78,38	0,57	0,3742	1,858	20,28	69,6
81,23	0	0,3703	81,67	0	0,3509	2,041	21,48	33,2



Зависимость энергии активации вязкого течения от состава (см. рис. 2) падает при добавлении небольшого количества хлороформа, что, вероятно, связано с разрушением димеров нитрометана с добавлением менее полярного компонента хлороформа. Об ассоциации нитрометана в димеры свидетельствуют работы [9—11]. Энергия активации достигает минимума при содержании хлороформа  $\sim 0,25$  мольной доли, что говорит о наибольшей разупорядоченности структуры растворов в этой области. Затем значение ее возрастает и при эквимольном соотношении компонентов на зависимости  $E$ -состав имеется максимум, что, по-видимому, является следствием образования смешанных ассоциатов нитрометана с хлороформом в соотношении  $\sim 1:1$ . Аналогичный ход имеет зависимость времени релаксации анизотропии  $\tau$  от состава, изученная в [12]. Существование максимума на графике зависимости  $\tau$ -состав, по мнению авторов, вызвано образованием водородной связи между молекулами нитрометана и хлороформа.

Из значений энергии активации вязкого течения по методу, описанному в [13], нами сделана попытка оценить степень ассоциации молекул нитрометана и хлороформа, которая оказалась равной 1,75 для нитрометана, что совпадает с [14], и 0,96 для хлороформа.

Анализ зависимостей  $\Theta$ -состав и  $\Delta\Theta$ -состав показывает положительные отклонения от аддитивности, что характерно для систем со значительными флуктуациями плотности [15].

Изотермы показателя преломления и молярной рефракции совпадают с рассчитанными по правилу аддитивности, что указывает на слабую чувствительность этих свойств и на малую энергию взаимодействия.

Зависимость диэлектрической проницаемости от состава имеет вид плавной кривой, выпуклой к оси состава, что не позволяет сделать однозначного вывода о причинах неидеальности системы. Ориентационная поляризация, рассчитанная по уравнению Сыркина—Осипова [16]:

$$P_{\text{ор}} = \frac{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \theta_m - R_m}{1 - \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right)^2}, \quad (2)$$

имеет положительные отклонения от аддитивности, что свидетельствует о взаимодействии между компонентами системы [17].

Анализ ИК-спектров эквимольной смеси нитрометана с хлороформом обнаруживает существование слабой водородной связи между молекулами компонентов системы.

Таким образом, можно сделать вывод, что изученная система образована ассоциированным компонентом  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и неассоциированным  $\text{CHCl}_3$ , между которыми при соотношении  $\sim 1:1$  образуются смешанные ассоциаты за счет водородной связи (энергия взаимодействия  $\sim 2-3$  ккал/моль).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Iyenes I., Ramakurishnan S. V., Biner oldószerelgy kiválasztása a bázisok nemvizes közegben történő potenciometrikus titrálásához. — „Magy. Kém. folyirat“, 1971, evf. 77, uz. 9, s. 449—452.
2. Lippincott S. B., U. S. patent 2.233 620; Chem. Abstracts, 1941, vol. 35, No. 3649.
3. Маковь А., Ленй Л., Nitromethane. Physical Properties, Thermodynamics, Kinetics of Decomposition, and Utilization as Fuel. — Chem. Revs., 1958, vol. 58, No. 4, p. 627—644.
4. Лабораторная техника органической химии. 1966, М., «Мир», 751 с.
5. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлектрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах. — «Приборы и техн. эксперимента», 1961, № 4, с. 92—95.
6. Луцкий А. Е. Водородная связь и вязкость растворов. — ЖОХ, 1954, т. 24, в. 2, с. 203—206.
7. Batschinski A. J. Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten. — Z. phys. Chem., 1916, Bd. 84, H. 6, S. 643—706.
8. Панченко М. Ф. Физико-химическое исследование системы уксусный ангидрид—этанол. — В сб. «Физическая химия растворов», М., «Наука», 1972, 247 с.
9. Paul R. Ch., Kaushal K., Pahil S. S. Nitromethane as a Polar Solvent. Part I. Nature of the Solutions of Acids and Bases in Nitromethane. — „J. Indian Chem. Soc.“, 1965, vol. 42, No. 7, p. 483—495.
10. De Maine P. A. D., De Maine M. M., Gobble A. G. Experimental Studies of Solutions Processes. Part I. — Evidence of the Dimerization of Nitromethane in Carbon Tetrachloride and Cyclohexane. — „Trans. Farad. Soc.“, 1957, vol. 53, No. 412, p. 427—432.
11. Petzold D. R., Radeaglia R. NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Solvation in binären Lösungsmittelgemischen. — Z. phys. Chem., 1972, Bd. 249, H  $3/4$ , S. 253—262.
12. Атаходжаев А. К., Тухватуллин Ф. Х. Влияние водородной связи на ширину линии релеевского и комбинационного рассеяния. — «Иzv. вузов. Физика», 1970, № 11, с. 7—11.
13. Смородинов В. С. Определение степени ассоциации молекул по температурной зависимости вязкости жидкостей. — «Иzv. Томск. политехн. ин-та», 1970, т. 53, в. 6, с. 145—153.
14. Walden P. Electrochemie nicht Wässerischer Lösungen, Leipzig, Verlag von J. A. Batt, 1934, S. 544.
15. Кудра О. К., Фиалков Ю. Я., Тарасенко Ю. А. Физико-химический анализ систем трифторуксусная кислота—индифферентный растворитель. — Укр. хим. ж., 1964, т. 30, в. 4, с. 347—352.
16. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, «Техника», 1969, 218 с.
17. Сисов О. А., Шеломов И. К. Определение константы нестойкости комплексных соединений методом поляризации. — «Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология», 1959, № 2, с. 253—255.



А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук,  
В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук,  
Л. Д. ГРИЦАН

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ—ТЕТРАГИДРОФУРАН

В работе приводятся результаты исследования вязкости  $\eta$  и плотности  $d$  системы этиленгликоль—тетрагидрофуран (ТГФ),

Таблица 1  
Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$ , плотность  $d$  и вязкость  $\eta$  системы  
этиленгликоль—тетрагидрофуран

Мольная доля ТГФ, $N_{\text{ТГФ}}$	$\varepsilon_{25^\circ\text{C}}$	$d, \text{г/см}^3$				$\eta, \text{сПз}$			
		20°C	25°C	30°C	35°C	20°C	25°C	30°C	35°C
0,000	37,7	1,1136	1,1100	1,1066	1,1028	21,24	16,83	13,55	10,94
0,043	36,5	1,1021	1,0978	1,0941	1,0910	16,99	13,79	11,17	9,136
0,087	34,6	1,0894	1,0864	1,0819	1,0784	14,74	12,10	10,11	8,481
0,177	30,5	1,0641	1,0607	1,0568	1,0527	9,811	8,284	6,980	6,000
0,270	26,1	1,0405	1,0368	1,0322	1,0278	6,490	5,596	4,914	4,165
0,371	22,6	1,0161	1,0123	1,0076	1,0032	4,139	3,648	3,231	2,807
0,463	19,1	0,9936	0,9889	0,9846	0,9798	2,721	2,452	2,149	1,926
0,564	16,2	0,9697	0,9658	0,9607	0,9556	1,818	1,680	1,490	1,368
0,668	13,8	0,9492	0,9444	0,9389	0,9338	1,237	1,127	1,031	0,950
0,775	11,2	0,9278	0,9226	0,9175	0,9124	0,865	0,798	0,743	0,695
0,886	9,0	0,9073	0,9018	0,8966	0,8910	0,633	0,600	0,563	0,533
0,942	8,4	0,8972	0,8919	0,8865	0,8807	0,559	0,533	0,502	0,478
1,000	7,4	0,8879	0,8811	0,8773	0,8707	0,503	0,471	0,453	0,429

Кинематическая вязкость  $\nu$ , псевдомольный объем  $\Theta$ , отклонения  
по Кирквуду  $P$ , энергия активации вязкого течения  $E$ , абсолютный  $\alpha_\eta$   
этиленгликоль —

Мольная доля ТГФ, $N_{\text{ТГФ}}$	20°C				25°C				30°C	
	$\nu, \text{сст}$	$\Theta, \text{см}^3/\text{моль}$	$-\Delta\Theta$	$\Delta d \cdot 10^2$	$\nu, \text{сст}$	$\Theta, \text{см}^3/\text{моль}$	$-\Delta\Theta$	$\Delta d \cdot 10^2$	$\nu, \text{сст}$	$\Theta, \text{см}^3/\text{моль}$
0,000	19,07	55,74	0	0	15,16	55,93	0	0	12,24	56,09
0,043	16,42	56,71	0,13	0,24	12,66	56,94	0,11	0,21	10,21	57,13
0,087	13,53	57,78	0,17	0,34	11,13	57,94	0,24	0,46	9,341	58,18
0,177	9,220	60,00	0,25	0,44	7,810	60,19	0,31	0,55	6,605	60,41
0,270	6,357	62,25	0,35	0,58	5,449	62,48	0,42	0,69	4,761	62,75
0,371	4,073	64,75	0,44	0,53	3,604	64,99	0,52	0,65	3,207	65,30
0,463	2,739	67,15	0,39	0,56	2,435	67,46	0,43	0,62	2,185	67,76
0,564	1,875	69,87	0,24	0,35	1,739	70,13	0,37	0,50	1,551	70,50
0,668	1,304	72,44	0,29	0,38	1,195	72,80	0,36	0,46	1,098	73,23
0,775	0,932	75,28	0,19	0,24	0,865	75,71	0,24	0,29	0,811	76,13
0,886	0,698	78,21	0,09	0,11	0,666	78,69	0,12	0,14	0,628	79,14
0,942	0,623	79,72	0,02	0,02	0,598	80,20	0,08	0,09	0,566	80,69
1,000	0,567	81,21	0	0	0,536	81,76	0	0	0,517	82,19

Мольная доля каждого из компонентов в которой изменялась от нуля до единицы, при температурах 20, 25, 30 и 35° С, а также данные измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  этих смесей при 25° С. Очистку растворителей проводили по методикам, изложенным в [1, с. 335; 2, с. 602]. Вязкость определяли в вискозиметре типа Оствальда, плотность измеряли ликнометрически, диэлектрическую проницаемость — на установке, описанной в [3].

Данные, характеризующие зависимость вязкости, плотности и диэлектрической проницаемости изученных смесей от состава при различных температурах, представлены в табл. 1. На основании полученных данных рассчитаны энергия активации вязкого течения  $E$  по методу наименьших квадратов, кинематическая вязкость  $\nu$ , температурные коэффициенты вязкости  $\alpha_\eta = \frac{d\eta}{dT}$

$\beta_\eta = \frac{d\eta}{dT \cdot \eta}$ , мольная поляризация  $P$  и псевдомольный объем  $\Theta$  (табл. 2). Величина  $P$  рассчитывалась по уравнению Кирквуда

$$P = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon - 1)}{9\epsilon} \cdot \Theta. \tag{1}$$

Таблица 2

мольного объема  $\Delta\Theta$  и плотности  $\Delta d$  от аддитивности, поляризация и относительный  $\beta_\eta$  коэффициенты вязкости системы тетрагидрофуран

30°С		35°С				$P$	$E, \text{ ккал/моль}$	$\alpha_\eta$	$\beta_\eta \cdot 10^2$
$-\Delta\Theta$	$\Delta d \cdot 10^2$	$\nu, \text{ ссм}$	$\Theta, \text{ см}^3/\text{моль}$	$-\Delta\Theta$	$\Delta d \cdot 10^2$				
0	0	9,922	56,28	0	0	462,2	7,86	0,687	6,276
0,09	0,17	8,374	57,29	0,14	0,27	456,2	7,47	0,502	5,308
0,18	0,35	7,864	58,37	0,22	0,43	440,6	6,74	0,402	4,998
0,30	0,52	5,700	60,65	0,33	0,57	403,1	5,95	0,254	4,235
0,38	0,62	4,052	63,02	0,41	0,67	357,5	5,27	0,155	3,721
0,48	0,57	2,798	65,58	0,54	0,67	321,4	4,63	0,089	3,164
0,42	0,59	1,966	68,09	0,48	0,67	280,2	4,14	0,058	2,731
0,31	0,41	1,432	70,87	0,38	0,50	245,5	4,03	0,030	2,262
0,27	0,35	1,017	73,62	0,36	0,45	215,6	3,17	0,019	2,014
0,19	0,23	0,762	76,55	0,29	0,34	179,8	2,77	0,011	1,630
0,07	0,08	0,598	79,64	0,14	0,16	147,9	2,07	0,007	1,251
0	0	0,542	81,22	0,07	0,07	139,9	2,24	0,005	1,130
0	0	0,496	82,82	0	0	122,3	1,87	0,005	1,154

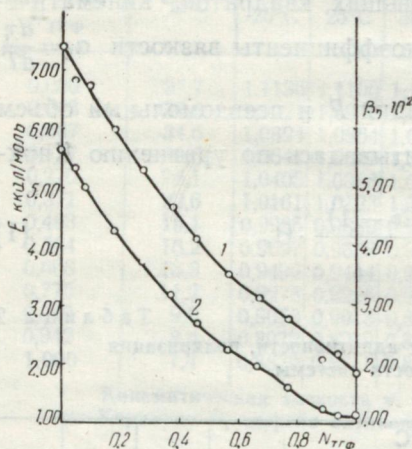


а  $\Theta$  — по формуле

$$\Theta = \frac{\sum_i M_i N_i}{d}, \quad (2)$$

где  $M_i$  — молекулярный вес,  $N_i$  — мольная доля компонентов смеси,  $d$  — плотность смеси.

Анализ полученных данных указывает на неидеальность системы этиленгликоль-тетрагидрофуран. Это, в частности, следует из того факта, что кривые, выражающие зависимость плотности от объемной доли ТГФ ( $V_{\text{ТГФ}}$ ), при всех изученных температурах располагаются несколько выше, а изотермы  $\Theta = f(N_{\text{ТГФ}})$  — ниже аддитивной прямой. Приведенные в табл. 2



Зависимость энергии активации вязкого течения  $E$  (1) и относительного температурного коэффициента вязкости  $\beta_{\eta}$  (2), от состава растворителя, выраженного в мольной доле ТГФ.

отклонения плотности  $\Delta d$  и мольного объема  $\Delta \Theta$  от значений, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия, характеризуют степень неидеальности этой системы. Как видно из таблицы, экстремальные значения величин  $\Delta d$  и  $\Delta \Theta$  наблюдаются при соотношении компонентов приблизительно 1:1.

Изотермы вязкости для всех температур монотонно выпуклы к оси состава, что характерно для систем с большим различием значений вязкости компонентов и относительно невысокой степенью взаимодействия. Анализ зависимости  $\eta = f(N_{\text{ТГФ}})$  проведен по методу Фиалкова [4, с. 107]. Представленная на рисунке зависимость относительного ко-

эффициента вязкости  $\beta_{\eta}$  от состава достаточно хорошо отражает характер систем со слабым взаимодействием, а кривая абсолютного температурного коэффициента  $\alpha_{\eta}$  повторяет ход изотерм вязкости.

Вместе с тем необходимо отметить, что в исследованном интервале температур ( $20 \div 35^\circ \text{C}$ ) для всех изученных смесей функция  $\ln \eta = f(1/T)$  линейна, что свидетельствует о стабильности структуры при изменении температуры в этих пределах. На это указывает также линейность зависимости  $1/\eta$  от  $1/d$ , что согласно А. И. Бачинскому [5], может служить критерием сохранения структуры жидкости. Это позволяет, пользуясь уравнением

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT) \quad (3)$$

рассчитать энергию активации вязкого течения  $E$ . Из приведенных на рисунке данных видно, что при добавлении ТГФ к этиленгликолю величина  $E$  падает. Это может быть обусловлено постепенным разрушением образованных за счет водородных связей ассоциатов этиленгликоля [6].

Изотерма диэлектрической проницаемости  $\epsilon = f(V_{\text{ТГФ}})$  имеет вид плавной кривой, провисающей к оси состава. Зависимость поляризации от состава  $P = f(N_{\text{ТГФ}})$  нелинейна: при  $N_{\text{ТГФ}} \sim 0,5$  наблюдается излом на кривой.

Таким образом, анализ полученных данных указывает на наличие межмолекулярного взаимодействия в системе этиленгликоль—тетрагидрофуран.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Органические растворители. М., ИЛ, 1958, 518 с. Авт.: А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.
2. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. М. «Мир», 1966, 751 с.
3. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлектрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах. — «Приборы и техника эксперимента», 1961, № 4, с. 92—95.
4. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, «Техника», 1969, 220 с.
5. Бачинский А. И. О вязкости бинарных жидких смесей. — «Изв. Физ. ин-та при Моск. научн. ин-те и Ин-та биол. физики НКЗдр.», 1921, т. I, вып. V—VI, с. 293—301.
6. Buckley P., Giguère P. A. Unframed studies on rotational isomerism. I. Ethylene glycol. — Canad. J. Chem., 1967, vol. 45, N 4, p. 397—407.

УДК 541.8; 541.13

В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук,  
Е. Н. МИХАЙЛОВА,  
А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ИОДИСТОГО ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В ИЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ИЗОМОЛЬНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ НИТРОМЕТАНА

Исследована электропроводность иодистого тетрабутиламмония в изодиэлектрических смесях нитрометана с растворителями различной химической природы и полярности — диоксаном ( $\mu=0,45$ ), этилацетатом ( $\mu=1,76$ ), хлороформом ( $\mu=1,15$ ).

Очистка растворителей производилась по ранее описанным методикам [1—4]. Соль применялась квалификации «особо чистая». Состав и свойства смесей приведены в таблице. Электропроводность  $[C_4H_9]_4NI$  определена в 10 смесях нитрометана с диоксаном, 11 смесях нитрометана с этилацетатом и 10 смесях нитрометана с хлороформом в интервале  $\epsilon \sim 38—7,7$ . Предель-



Растворитель								
Состав			Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ )			Вязкость ( $\eta$ ), (спз)		
$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{NCH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{NCHCl}_3$	смесей с $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	смесей с $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	смесей с $\text{CHCl}_3$	смесей с $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	смесей с $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	смесей с $\text{CHCl}_3$
0	0	0	38,0	38,0	38,0	0,6233	0,6233	0,6233
0,0657	0,0715	0,0692	32,0	32,3	30,9	0,6383	0,5858	0,6242
0,1367	0,1477	0,1432	29,1	29,1	28,3	0,6605	0,5956	0,6239
0,2134	0,2290	0,2228	26,8	24,4	26,4	0,6769	0,5666	0,6256
0,2968	0,3160	0,3083	22,8	21,3	23,2	0,7062	0,5407	0,6126
0,3877	0,4090	0,4007	18,9	18,1	21,3	0,7504	0,5224	0,6211
0,4871	0,5097	0,5007	14,8	15,0	17,8	0,7862	0,5077	0,6183
0,5963	0,6179	0,6094	12,0	12,4	15,2	0,8408	0,4830	0,6082
0,6551	0,7349	0,7268	10,5	10,1	11,5	0,8750	0,4662	0,5947
0,7169	0,8156	0,8575	8,5	9,1	8,3	0,9271	0,4530	0,5870
—	0,8611	—	—	7,7	—	—	0,4432	—

ные эквивалентные электропроводности ( $\lambda_0$ ) и константы диссоциации (рК) рассчитывались по методу Шидловского, а в смесях с  $\epsilon \leq 12$  — по методу Крауса — Брея, так как тангенс

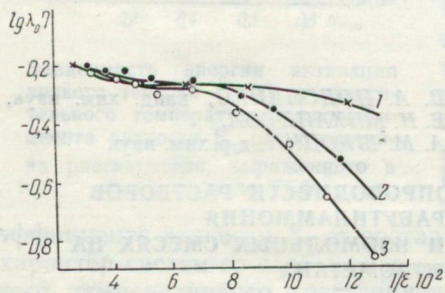


Рис. 1. Зависимость  $\lg \lambda_0 \eta - 1/\epsilon$  растворов  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$  в смесях нитрометана с хлороформом (1), диоксаном (2), этилацетатом (3).

$\lambda_0[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{NI}$  уменьшается, хотя вязкость ( $\eta$ ) в случае смесей с этилацетатом падает, для смесей с диоксаном — увеличивается, а с хлороформом практически постоянна.

Для смесей нитрометан — диоксан отмечено большее уменьшение подвижности с падением диэлектрической проницаемости.

угла наклона изотерм электропроводности в логарифмических координатах ( $\lg \lambda - \lg C$ ) в этих смесях приближается к 0,5. Точность экстраполяции проверялась методом наименьших квадратов. Статистически определены наибольшие ошибки расчета  $\lambda_0$  и рК, равные соответственно 1 и 0,02. Значения этих величин приведены в таблице.

Во всех трех системах при переходе от растворов в нитрометане к растворам в смешанном растворителе

В смесях с $C_4H_8O_2$		В смесях с $CH_3COOC_2H_5$		В смесях с $CHCl_3$	
$ом^{-1} \frac{\lambda_0}{\epsilon} \frac{з}{см^2} \frac{эКв^{-1}}{см^2}$	pK	$ом^{-1} \frac{\lambda_0}{\epsilon} \frac{з}{см^2} \frac{эКв^{-1}}{см^2}$	pK	$ом^{-1} \frac{\lambda_0}{\epsilon} \frac{з}{см^2} \frac{эКв^{-1}}{см^2}$	pK
101,5	1,89	101,5	1,89	101,5	1,89
98,4	2,08	102,6	2,15	100,0	1,92
94,6	2,02	101,0	2,38	93,7	2,06
86,7	2,12	101,1	2,23	92,1	2,12
85,0	2,26	103,3	2,54	87,0	2,27
70,4	2,67	102,0	2,67	89,3	2,46
65,8	2,94	105,3	3,12	89,3	2,48
58,8	3,65	87,7	3,23	86,2	2,73
50,0	3,88	66,7	3,72	82,0	3,13
31,2	4,44	40,8	3,80	77,5	3,82
—	—	30,8	4,31	—	—

сти, а для смесей с этилацетатом — незначительное снижение с уменьшением  $\epsilon$ .

Из рис. 1, где представлена зависимость  $Ig \lambda_0 \eta_0$  как функция  $1/\epsilon$ , видно, что природа второго компонента мало влияет на подвижность  $[C_4H_9]_4NI$  в смесях, богатых нитрометаном, до ди-

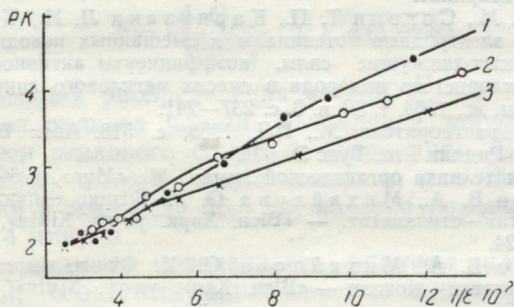


Рис. 2. Зависимость  $pK - 1/\epsilon$  растворов  $(C_4H_9)_4NI$  в смесях нитрометана с диоксаном (1), этилацетатом (2) и хлороформом (3).

электрических проницаемостей  $\sim 14$ . Но при дальнейшем понижении диэлектрической проницаемости картина становится иной; в изодиэлектрических смесях с большим содержанием второго компонента и в изомольных наблюдаются значительные различия в подвижностях электролита.



В этой же области составов и диэлектрических проницаемостей начинает сказываться дифференцирующее действие второго компонента и на силу электролита (рис. 2). Наибольшей диссоциирующей способностью обладают смеси нитрометана с хлороформом, что, по-видимому, обусловлено разницей в сольватационных эффектах исследованных растворителей.

В изомольных и в изодиэлектрических смесях отклонение свойств растворов  $[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{NI}$  ( $pK$  и  $\lg \lambda_0 \eta_0$ ) от линейности в смесях нитрометана с этилацетатом и диоксаном происходит в области  $\epsilon \sim 14-12$ , а в смесях нитрометана с хлороформом — при более высоких значениях диэлектрических проницаемостей — 20—18. В этой же области по данным физико-химического анализа, проведенного нами [1, 5, 6] и литературным данным [7—10] происходит образование смешанных ассоциатов между компонентами растворителя в соотношении 1 : 1, либо за счет водородной связи, либо диполь-дипольного взаимодействия.

Зависимость  $pK$  от  $1/\epsilon$ , как и от состава, в системах нитрометан—этилацетат и нитрометан—диоксан имеет излом и при содержании  $\sim 0,7$  мольной доли нитрометана, где согласно физико-химическим исследованиям [5, 6] также образуются межмолекулярные ассоциаты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлова Е. Н., Подолянко В. А., Шкодин А. М. Статья в настоящем сборнике.
2. Шкодин А. М., Согоян Т. П., Каркузаки Л. И., Козынюк Л. Стандартные электродные потенциалы в смешанных неводных растворителях. I. Электродвижущие силы, коэффициенты активности и энергии сольватации хлористого водорода в смесях метилового спирта и диоксана. — Укр. хим. ж., 1964, т. 30, в. 3, с. 237—241.
3. Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 518. Авт.: Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Рж., Тупс Э.
4. Лабораторная техника органической химии. М., «Мир», 1966, 751 с.
5. Подолянко В. А., Михайлова О. М. Фізико-хімічний аналіз суміші нітрометан—етилацетат. — «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія», 1973, вип. 4, № 97, с. 21—24.
6. Подолянко В. А., Михайлова О. М. Фізико-хімічні властивості системи нітрометан—діоксан. — «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія», 1973, вип. 4, № 97, с. 25—26.
7. Bayless N. S., Brackenridge I. J. The Perturbation of the Ultraviolet Spectrum of Nitromethane in Mixed Solvents, with a Note on Complex Formation. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, No. 15, p. 3959—3963.
8. Kolling O. W., Mc Millan D. J. Dielectric Constant Measurements on Binary Solvents Containing p-Dioxane, Acetonitrile and o-Dichlorobenzene. — „Trans. Kansas Acad. Sci.“, 1964, vol. 67, No. 3, p. 470—480.
9. Kuntz I. D., Johnston M. D. Nuclear Resonance Solvent Effects and Molecular Interactions. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, No. 24, p. 6008—6017.
10. Атаходжаев А. К., Тухватуллин Ф. Х. Влияние водородной связи на ширину линии релеевского и комбинационного рассеяния. — «Изв. вузов. Физика», 1970, № 11, с. 7—11.



# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ПОРОШКООБРАЗНЫХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА. СООБЩЕНИЕ I

Дисперсность порошкообразных металлов, определенным образом влияющая на их химические и физические свойства, имеет существенное практическое значение.

Порошкообразные никель и кобальт получались термическим разложением их оксалатов в токе азота с последующим восстановлением продуктов термоллиза в токе водорода при температурах 400°, 500° и 600° С [1—3]. Дебаеграммы продуктов восстановления при всех температурах показали наличие никеля и кобальта с гранецентрированными кубическими решетками. Этот кобальт устойчив при обычных методах получения выше 480° С, т. е. наблюдается стабилизация неравновесного фазового состояния.

Для определения гранулометрического состава порошков был использован седиментационный анализ с аналитическим методом построения кривой распределения, предложенным Н. Н. Цюрупой [4] и практически усовершенствованным Н. И. Михайловым [5]. Эмпирическое уравнение кривой распределения имеет вид

$$F = \frac{4 \cdot Q_m}{100 \cdot r_0} \cdot \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)}, \quad (1)$$

где  $F$  — функция распределения частиц,  $Q_m$  и  $r_0$  — константы,  $\alpha$  — функция радиуса частиц. Осаждение порошков проводилось в смеси этилового спирта с глицерином. Вязкость среды 20,2 сантипуаз, высота столба жидкости над чашечкой 10 см, вес чашечки в жидкости 26,5 мг, навеска порошка 0,3 г, время измерения 4 минуты.

По значениям  $r_0$  определялись радиусы наиболее вероятных частиц ( $r_n$ ), соответствующих максимальному значению функции распределения, минимальных ( $r_{np}$ ), и максимальных по величине частиц ( $r_m$ ). Их значения приведены в таблице.

Как видно из таблицы, с повышением температуры восстановления значения радиусов наиболее вероятных частиц ( $r_n$ ), предельно малых ( $r_{np}$ ) и максимальных частиц ( $r_m$ ) возрастают у обоих металлов. Причем радиусы частиц порошков, полученных при 600° С, практически в два раза превышают радиусы частиц, полученных при 400° С, что указывает на большую степень спекания и комкования частиц порошков никеля и кобальта, полученных при 600° С.



$t^{\circ}\text{C}$	$r_{\text{н}},$ мкм	$r_{\text{м}},$ мкм	$r_{\text{пр}},$ мкм	$S, \text{ м}^2/\text{г}$ мет. с.	$\Delta Q_0$	$m',$ г/см <sup>3</sup>	$v',$ см <sup>3</sup> /г	$D/r_{\text{м}}$	$r_{\text{пр}}/r_{\text{н}}$	$r_{\text{н}}/r_{\text{м}}$
---------------------	------------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------------------	--------------	----------------------------	-----------------------------	------------------	------------------------------	-----------------------------

#### Co

400	4,01	27,31	2,54	1,096	92,40	0,9154	1,095	$2,93 \cdot 10^2$	0,146	0,85
500	5,76	38,76	4,36	0,844	39,84	0,9915	1,009	$2,06 \cdot 10^2$	0,148	0,75
600	7,77	52,23	6,61	0,396	30,50	0,9945	1,006	$1,53 \cdot 10^2$	0,150	0,63

#### Ni

400	5,11	34,38	2,94	0,927	60,40	1,1659	0,861	$2,32 \cdot 10^2$	0,148	0,57
500	6,71	45,21	3,01	0,919	48,08	2,0174	0,492	$1,77 \cdot 10^2$	0,148	0,56
600	9,74	65,52	5,46	0,573	21,83	2,2762	0,365	$1,22 \cdot 10^2$	0,150	0,44

На рис. 1 приведены аналитические кривые распределения для порошка никеля, полученного при 400° С (кривая 1), 500° С (кривая 2) и 600° С (кривая 3).

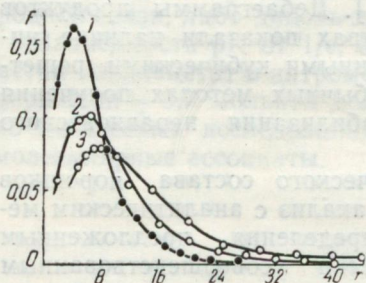


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения порошка кобальта, полученного при 400° С (1), 500° С (2), 600° С (3).

Наличие резкого максимума на кривой 1 и его существенное уменьшение и сглаживание на кривых 2 и 3 указывает на увеличение равномерности распределения частиц по дисперсности с повышением температуры восстановления порошка никеля. В соответствии с кривыми распределения (рис. 1) процент частиц ( $\Delta Q_0$ ) с наиболее вероятными радиусами довольно резко падает от кривой 1 к кривой 3 (см. таблицу). На рис. 2 показаны аналитические кривые распределения для кобальта. Поскольку максимумы на кривых распределения у кобальта не так удалены по величине  $F$  друг от друга, влияние температуры восстановления на распределение частиц по размерам у никеля выражено более резко.

Удельная поверхность также является свойством, характеризующим дисперсность полученных материалов. Наиболее просто удельная поверхность определяется методом адсорбции красителя из раствора [6—8], а также методом адсорбции легколетучих органических жидкостей [9, 10]. Мы определяли удельную поверхность никеля и кобальта методом адсорбции метиленовой сини из водного раствора и эксикаторным методом адсорбции паров метанола. Для работы использовался раствор метиленовой сини с концентрацией 0,2 г/л. Расчет величины удельной поверхности в  $\text{м}^2/\text{г}$  проводился по формуле

$$S = S_0 \cdot N \cdot C, \quad (2)$$

где  $S_0$  — площадь, занимаемая одной молекулой красителя при адсорбции на металле;  $N$  — число Авогадро;  $C$  — мономолекулярная емкость в г-мол/л. Из кинетических кривых адсорбции получали значения величины адсорбции для мономолекулярного слоя и рассчитывали мономолекулярную емкость  $C$ . Значение  $S_0$  взято из [8]. Были рассчитаны величины удельной поверхности порошков никеля и кобальта, полученных при трех температурах (см. таблицу). Из таблицы видно, что повышение температуры способствует понижению величины удельной поверхности металлических порошков. Величины удельной поверхности металлов, полученные методом адсорбции метанола и рассчитанные по уравнению (2), аналогичны предыдущему определению. Сходимость между отдельными опытами достаточно высокая, воспроизводимость практически полная. Полученные результаты дают основание считать, что метод адсорбции метиленовой сини из водного раствора и эксикаторный метод адсорбции паров метанола являются вполне пригодными для определения относительной величины удельной поверхности металлических порошков, полученных термоллизом с последующим низкотемпературным восстановлением.

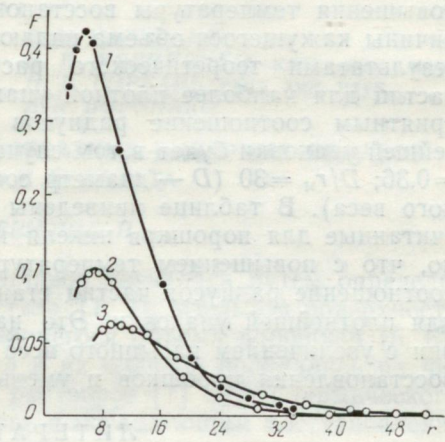


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения порошка никеля, полученного при 400°С (1), 500°С (2), 600°С (3).

Для сравнения результатов седиментационного анализа с величинами удельной поверхности нами был проведен расчет [11] приближенных величин удельной поверхности исходя из радиусов наиболее вероятных частиц, и приближенных радиусов частиц, исходя из величин удельной поверхности. Рассчитанные и определенные экспериментально величины удельной поверхности и радиусы частиц имеют одинаковую температурную зависимость. Но порядок рассчитанных величин на единицу ниже экспериментальных. По-видимому, это объясняется так. Частицы исследуемых порошков имеют дендритный характер. Это хорошо видно под микроскопом при увеличении в 600 раз. Значит, их поверхность сильно разветвлена и существенно превышает поверхность сферических частиц, модель которых берется в основу при расчете приближенной удельной по-



верхности. Расчетные радиусы частиц также получаются заниженными, так как они определяются из реальной удельной поверхности, учитывающей все изгибы рельефа частицы, а не только примерные ее очертания.

Техническими дисперсными характеристиками послужили насыпной вес ( $m'$ ) и кажущийся объем ( $v'$ ). Их значения приведены в таблице. Величины насыпного веса порошков по мере повышения температуры восстановления увеличиваются, а величины кажущегося объема падают. Этот факт подтверждается результатами теоретического расчета соотношения радиусов частиц для наиболее плотной упаковки [12]. Наиболее благоприятным соотношение радиусов частиц порошка для плотнейшей упаковки будет в том случае, если  $r_{\text{пр}}/r_{\text{н}} = 0,15$ ;  $r_{\text{н}}/r_{\text{м}} = 0,36$ ;  $D/r_{\text{м}} = 30$  ( $D$  — диаметр сосуда для определения насыпного веса). В таблице приведены значения этих величин, рассчитанные для порошков никеля и кобальта. Из таблицы видно, что с повышением температуры восстановления порошков соотношение радиусов частиц становится более благоприятным для плотнейшей упаковки. Это находится в полном соответствии с увеличением насыпного веса при повышении температуры восстановления порошков и уменьшением кажущегося объема.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корниенко В. П., Дубровская М. Н., Шаповалова Г. М. Термическое разложение солевых твердых растворов. — Укр. хим. журн., 1963, т. 19, с. 271—278.
2. Шаповалова Г. М., Вьюнник И. Н., Марков Е. В., Горбань Н. Д., Карякина Э. Л., Корниенко В. П. Окисляемость порошкообразных бинарных сплавов системы железо—кобальт. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1970, вып. 1, с. 39—41.
3. Шаповалова Г. М., Горбань Н. Д., Корниенко В. П. Окисляемость железо-никелевых порошкообразных сплавов. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия», 1971, вып. 2, с. 30—32.
4. Цюрупа Н. Н. Получение кривых распределения порошка по размеру частиц. — «Химическая промышленность», 1961, № 3, с. 37—42.
5. Михайлов Н. И., Абрамов Ю. А., Маколкин И. А. Седиментационный анализ металлических порошков. — «Порошковая металлургия», 1963, № 3, с. 3—8.
6. Креймер С. Г., Ваховская М. Р., Сафонова О. С., Богино Э. Э. Методы определения дисперсности и удельной поверхности порошков вольфрама и карбида вольфрама. — «Заводская лаборатория», 1949, т. 15, № 2, с. 159—161.
7. Шейнекер Н. С. Об адсорбции красителей различной дисперсности. — ЖФХ, 1933, т. 4, вып. 6, с. 865—863.
8. Паничкина В. В., Уварова И. В. Определение удельной поверхности мелкодисперсных порошков никеля и вольфрама. — «Порошковая металлургия», 1965, № 9, с. 20—30.
9. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. — Гос. изд. иностр. лит-ры, М., т. 1, 1948, 784 с.
10. Телетов И. С., Шапошникова Л. Д. Исследование адсорбционной способности трепловидной кремнисто-глинистой харьковской породы. — «Тр. НИИ химии и химического факультета Харьк. ун-та», 1937, т. 3, с. 15—21.



11. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В., Филипповский В. В. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по спротивлению фильтрации разреженного воздуха. Изд. АН СССР, М., 1957. 60 с.
12. Живанович Б., Микиель В. Вибрационное уплотнение дисперсионных тепловыделяющих элементов для ядерных реакторов. — «Порошковая металлургия», 1972, № 5, с. 93—99.

УДК 536.7+541.11/12

Г. М. КАЛЬЧЕНКО,  
В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук,  
Н. Д. ГОРБАНЬ, канд. хим. наук,  
Е. И. ВОРОНЬКО

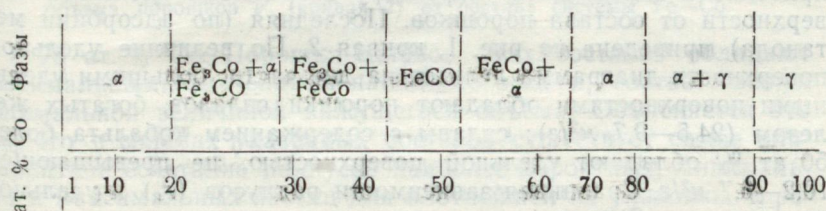
## ДИСПЕРСНОСТЬ ПОРОШКООБРАЗНЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

### СООБЩЕНИЕ II

Дисперсность порошков сплавов изучалась путем определения гранулометрического состава [1, 2], удельной поверхности [3, 4], насыпного веса и кажущегося объема порошков [5, 6].

Порошки железа, кобальта и их сплавов получались из чистых оксалатов и их твердых растворов [7] путем термического разложения в атмосфере азота с последующим восстановлением водородом при 500° С.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe — Co при 500° С показано ниже [8]:



Полученные порошки металлов не являются равновесными. Это следует из рентгенографического изучения  $\alpha$ -твердых растворов, результаты которого указывают на нелинейный характер зависимости параметров решетки  $\alpha$ -фазы от состава, обусловленный метастабильностью этих твердых растворов [9]. Естественно полагать, что и фазовый состав порошков различных областей диаграммы состояния будет в известной мере отклоняться от равновесного состава изотермического сечения при 500° С.

Гранулометрический состав порошков определялся седиментационным анализом с аналитическим построением кривой распределения. Методом [1, 2] рассчитаны радиусы наиболее вероятных ( $r_n$ ), минимальных ( $r_{пр}$ ) и максимальных ( $r_m$ ), частиц,



а также процентное содержание ( $\Delta Q_0$ ) наиболее вероятных частиц в интервале 6 мкм и минимальных частиц в интервале 6 мкм. Зависимость  $r_n$  от состава приведена на рис. 1, кривая 1. Как видно, от железа к кобальту значения  $r_n$  уменьшаются от 26 до 5,7 мкм. На аддитивную прямую ложатся точки, соответствующие составам с 54 и 82 ат. % кобальта. Остальные точки отклоняются от аддитивной прямой. В сторону больших значений  $r_n$  отклоняются составы с 25, 50 и 66 ат. % кобальта, которым на изотермическом сечении диаграммы состояния соответствуют гомогенные области существования соединений Курнакова  $Fe_3Co$  и  $FeCo$ , а также  $\alpha$ -твердого раствора  $Co$  в  $Fe$ . В сторону меньших значений отклоняются точки составов с 18, 33 и 75 ат. %  $Co$ . Согласно [10] области гетерогенности в системе порошков  $Fe-Co$  заметно расширены, а гомогенные сужены по сравнению с равновесной диаграммой. Поэтому можно допустить, что указанным составам соответствуют двухфазные области изотермического сечения диаграммы состояния:  $\alpha + Fe_3Co$ ,  $Fe_3Co + FeCo$ ,  $\alpha + \gamma$  фаза. Это допущение подтверждается двухфазностью третьего из упомянутых сплавов (по рентгенографическим данным), однако в равновесном состоянии этот сплав должен представлять собой соединение Курнакова  $FeCo_3$ , существующее при температуре ниже 400° С.

Удельная поверхность порошков определялась по адсорбции метиленовой сини из водного раствора [4], а также по адсорбции паров метанола эксикаторным методом [3]. Оба метода приводят к одинаковому характеру зависимости удельной поверхности от состава порошков. Последняя (по адсорбции метанола) приведена на рис. 1, кривая 2. По величине удельной поверхности диаграмма делится на две части: большими удельными поверхностями обладают порошки сплавов, богатых железом (24,5—9,7 м<sup>2</sup>/г); сплавы с содержанием кобальта более 50 ат. % обладают удельной поверхностью, не превышающей 10,2—6,7 м<sup>2</sup>/г. Сравнивая зависимости радиусов ( $r_n$ ) и удельной поверхности ( $S$ ) от состава, можно заметить, что между этими величинами соблюдается необходимое соответствие: максимальным удельным поверхностям отвечают минимальные радиусы частиц. В области сплавов, богатых  $Co$ , эта связь выражена менее четко. Вероятно, это обусловлено тем, что в этих порошках доля наиболее вероятных частиц при увеличении содержания  $Co$  от 50 до 100 ат. % увеличивается от 19 до 57,5%. Радиусы минимальных частиц от железа к кобальту уменьшаются с 6,9 до 4,8 мкм, но доля предельно малых частиц в том же направлении увеличивается: для порошка железа — 5,6%, в сплаве с  $Co$  50 ат. % — 11,8%, в порошке  $Co$  — 19,8%. Следовательно, величину удельной поверхности порошков, богатых  $Co$ , определяют не только наиболее вероятные, но и предельно малые частицы.



Результаты измерения насыпного веса и кажущегося объема приведены на рис. 2. Кривая 1 характеризует зависимость насыпного веса от состава порошков, кривая 2 — кажущегося объема. На этих кривых выделяются экстремальные точки: 25,

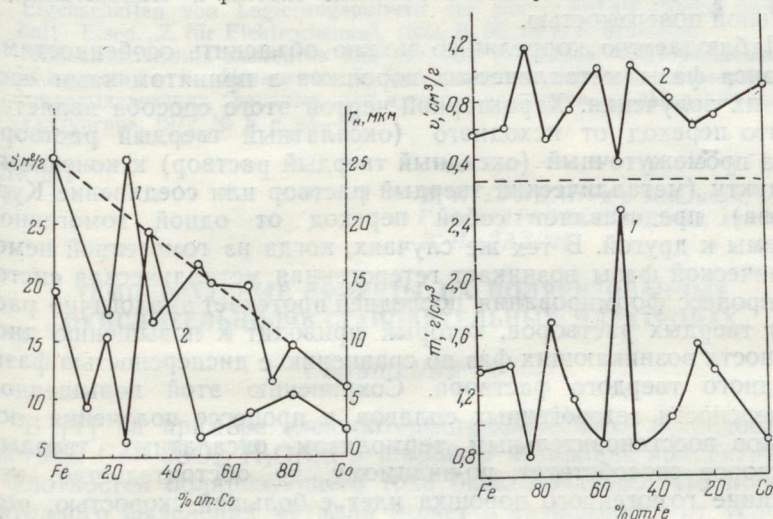


Рис. 1. Зависимость радиусов наиболее вероятных частиц  $r_n$  (кривая 1), удельной поверхности порошков  $S$  (кривая 2) от состава системы Fe—Co.

Рис. 2. Зависимость величины насыпного веса  $m'$  (кривая 1) и кажущегося объема порошков  $v'$  (кривая 2) от состава системы Fe—Co.

50 и 75 ат. % Co. Порошки сплавов этих составов обладают максимальными значениями насыпного веса и, соответственно, минимальной величиной кажущегося объема. Объясняется это тем, что в сплавах указанных составов существует самое благоприятное сочетание радиусов наиболее вероятных, минимальных и максимальных частиц для плотнейшей их упаковки. В результате расчета, произведенного согласно [11], для сплавов всех составов получен следующий порядок убыви благоприятного соотношения радиусов и снижения плотности упаковки частиц: 50, 25, 75 ат. % Co, 100 ат. % Fe и т. д. в соответствии с расположением точек на кривой 1 рис. 2. Следовательно, частицы порошков сплавов гомогенных областей системы образуют более плотные упаковки, чем порошки сплавов гетерогенных областей.

Полученные в этой работе дисперсионные характеристики порошков сплавов железа и кобальта связаны не только между собой, но коррелируются также и с равновесной диаграммой состояния системы. Эта корреляция состоит в том, что: 1) гомогенные сплавы, отвечающие соединениям Курнакова  $Fe_3Co$  и  $FeCo$  и  $\alpha$ -твердому раствору Co в Fe, обладают максималь-



ными величинами радиусов наиболее вероятных частиц и минимальной удельной поверхностью; 2) гетерогенные сплавы, содержащие 18, 33, 75 ат. % Со, обладают минимальными величинами радиусов наиболее вероятных частиц и максимальной удельной поверхностью.

Наблюдаемую корреляцию можно объяснить особенностями генезиса фазы металлических порошков в принятом нами способе их получения. Характерной чертой этого способа является то, что переход от исходного (оксалатный твердый раствор) через промежуточный (оксидный твердый раствор) к конечному продукту (металлический твердый раствор или соединение Курнакова) представляет собой переход от одной гомогенной системы к другой. В тех же случаях, когда из гомогенной неметаллической фазы возникает гетерогенная металлическая система, процесс формирования последней протекает аналогично распаду твердых растворов, который приводит к повышению дисперсности возникающих фаз по сравнению с дисперсностью фазы исходного твердого раствора. Сохранению этой повышенной дисперсности гетерогенных сплавов в процессе получения порошков восстановительным термолизом оксалатных твердых растворов способствует, по-видимому, то обстоятельство, что спекание гомогенного порошка идет с большей скоростью, чем спекание порошка гетерогенного сплава. Вероятно, фазовые границы играют заметную роль в замедлении процесса спекания. Выяснению этой роли служат проводимые в настоящее время работы нашей лаборатории.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цюрупа Н. Н. Получение кривых распределения порошка по размеру частиц. — «Химическая промышленность», 1961, № 3, с. 37—42.
2. Михайлов Н. И., Абрамов Ю. А., Маколкин И. А. Седиментационный анализ металлических порошков. — «Порошковая металлургия», 1964, № 3, с. 3—8.
3. Паничкина В. В., Уварова И. В. Определение удельной поверхности мелкодисперсных порошков никеля и вольфрама. — «Порошковая металлургия», 1965, № 9, с. 20—30.
4. Телетов И. С., Шапошникова Л. Д. Исследование адсорбционной способности трепеловидной кремнисто-глинистой харьковской породы, — «Тр. НИИ химии и химического факультета Харьк. ун-та», 1937, т. 3, с. 15—21.
5. Помосов А. В., Мурашова И. Б. Исследование влияния режимов электролиза на дисперсность и насыпной вес никелевого порошка. — «Порошковая металлургия», 1966, № 6, с. 1—5.
6. Власюк Р. З., Радомысельский И. Д. Исследование технологических свойств тонкодисперсного железного порошка. — «Порошковая металлургия», 1968, № 2, с. 10—12.
7. Корниенко В. П., Дубровская М. Н., Шаповалова Г. М. Термическое разложение солевых твердых растворов. — «Укр. хим. журн», 1963, т. 19, с. 271—278.
8. Волл А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, 1962, Физматгиз, М., т. 2, 982 с.



9. Шаповалова Г. М., Бьюнник И. Н., Марков Е. В., Горбань Н. Д., Карякина Э. Л., Корниенко В. П. Окисляемость порошкообразных бинарных сплавов системы железо—кобальт. — «Вест. Харьк. ун-та. Химия», 1970, вып. 1, с. 39—41.
10. Lihl F., Wagner H., Zemisch P. Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Legierungspulvern der Sistem Kobalt—Nickel und Kobalt—Eisen. „Z. für Elektrochemie“, 1952, B. 56, № 7, S. 619—624.
11. Жданович Б., Микиель В. Вибрационное уплотнение дисперсионных тепловыделяющих элементов для ядерных реакторов. — «Порошковая металлургия», 1972, № 5, с. 93—99.

УДК 541

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,  
Г. Л. ШАТРОВСКИЙ, канд. хим. наук,  
В. И. ЛАРИН

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.

### СООБЩЕНИЕ IX

В [1] на примере электротермографического исследования системы  $\text{Cd}/\text{CdSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cd}$  в широком интервале концентраций и плотностей поляризующего тока было показано, что процесс катодного выделения металла может в зависимости от условий электролиза сопровождаться выделением или поглощением тепла. При выделении кадмия в виде плотных мелкокристаллических осадков температурный эффект на катоде  $\Delta T_{\text{км}} < 0$ , в порошкообразной форме —  $\Delta T_{\text{км}} > 0$ . В [2—4] высказано предположение о том, что экзотермический тепловой эффект, наблюдаемый при электроосаждении металлических порошков, вызван наступлением крайней необратимости процесса электролиза. В [2], кроме того, было показано, что температурный скачок, обусловленный этим тепловым эффектом, не связан с ростом омического сопротивления прикатодного слоя вследствие резкого обеднения его разряжающимися металлоионами, так как введение в электролит индифферентной соли, концентрация которой в 15—30 раз превышала концентрацию соли кадмия, не только не уменьшает, а наоборот, увеличивает положительный температурный скачок.

С целью более детального изучения этого явления и выяснения механизма влияния индифферентного электролита на  $\Delta T$  было проведено электротермографическое исследование системы  $\text{Cd}/\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cd}$ . Результаты исследования приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, а, при электролизе 0,01 М раствора  $\text{CdSO}_4$  без добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $\Delta T_{\text{км}}$  линейно зависит от  $i$  и экстраполируется в начало координат. При введении в раствор  $\text{CdSO}_4$  сульфата натрия  $\Delta T_{\text{км}}$  уменьшается, причем, чем выше концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , тем меньше величина  $\Delta T_{\text{км}}$ . Объяснить это



можно тем, что введение нейтральной соли, увеличивая электропроводность электролита не только в объеме, а и в прикатодном слое, снижает омическую поляризацию, что в конечном счете приводит к уменьшению затрат энергии на электролиз.

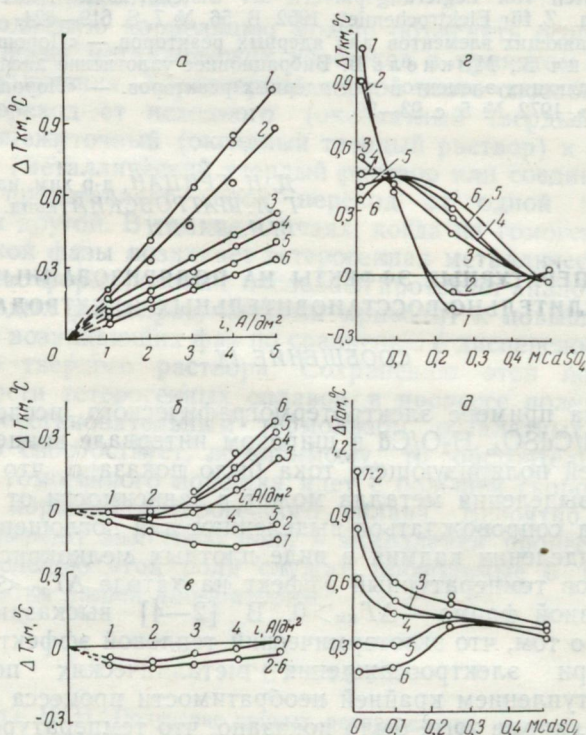


Рис. 1. Зависимость  $\Delta T_{км}$  (а—е) и  $\Delta T_{ам}$  (д) от  $i$  (а—в) и  $C$  (з—д) при электролизе в системе Cd/CdSO₄, Na₂SO₄, H₂O/Cd с концентрациями (г·моль/л):

- 1) CdSO₄ — а) — 0,01; б) — 0,25; в) — 0,5;
- 2) Na₂SO₄ — 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,5; 6 — 1,0.

Плотность тока  $i = \text{const} = 5 \text{ A/dm}^2$  (в, з).

При увеличении концентрации CdSO₄ наблюдается более сложная зависимость  $\Delta T_{км}$  от  $i$ . Так, в 0,1 М растворе CdSO₄  $\Delta T_{км}$ , сохраняя линейную зависимость от  $i$ , не уменьшается с увеличением концентрации индиферентного электролита, а, как и в [2], возрастает. При электролизе 0,25 М раствора CdSO₄  $T_{км}$  также возрастает, но уже по экспоненциальному закону (рис. 1, б). При электролизе растворов 0,5 М CdSO₄ с добавлением Na₂SO₄  $\Delta T_{км}$  снова уменьшается, принимая более отрицательные значения (рис. 1, в).

Сопоставляя результаты измерения  $\Delta T_{\text{км}}$ , приведенные на рис. 1, б, с одновременно снятыми поляризационными и  $\varphi - t$  кривыми, можно увеличение  $\Delta T_{\text{км}}$  в 0,1—0,25 М растворах  $\text{CdSO}_4$  с добавкой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  отнести за счет снижения предельного тока диффузии. Уменьшение  $\Delta T_{\text{км}}$  в более концентрированных растворах  $\text{CdSO}_4$  с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  может быть связано с тем, что кадмий выделяется в компактной форме.

Характер влияния индифферентного электролита на величину и знак  $\Delta T_{\text{км}}$  может быть показан более наглядно на графике, построенном в координатах  $\Delta T_{\text{км}} - C_{\text{CdSO}_4}$  при постоянной плотности поляризующего тока (рис. 1, з), где особенно отчетливо просматриваются области концентраций  $\text{CdSO}_4$ , в которых влияние  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на  $\Delta T_{\text{км}}$  различно.

В области разбавленных растворов (до  $\sim 0,03 \div 0,08$  М  $\text{CdSO}_4$ , что зависит от плотности тока и сдвигается в сторону меньших концентраций с уменьшением  $i$ ) добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  снижает температурный эффект на катоде, обусловленный тепловой омической поляризацией, и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  является «фоном». С ростом концентрации сульфата кадмия электропроводность раствора увеличивается и уже где-то в области концентраций 0,03  $\div$  0,08 М  $\text{CdSO}_4$  присутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  практически не влияет на величину  $\Delta T_{\text{км}}$ .

Дальнейшее увеличение  $C_{\text{CdSO}_4}$  в интервале от  $\sim 0,1$  до  $\sim 0,45$  М, также зависящем от  $i$ , приводит к тому, что изменение концентрации вызывает изменение структуры раствора [5]. Это подтверждается данными электротермографического исследования [6].

Хотя концентрации исследованных растворов не достигают значений, отвечающих ГПГ (по [7]  $M_{\text{гпг}}$  находится в пределах 2,14—4,63 М), в интервале  $C_{\text{CdSO}_4} = 0,1 \div 0,45$  М с добавкой 0,01—1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  возможна частичная перегидратация ионов. Вследствие этого энергия, затрачиваемая на дегидратацию электроактивных ионов при их разряде, уменьшается и  $\Delta T_{\text{км}}$  с ростом  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  повышается. Не исключено, что уменьшение предельного тока диффузии, отмеченное выше, в какой-то степени также связано со структурными изменениями раствора.

Температурные эффекты на аноде  $\Delta T_{\text{ам}}$ , обусловленные теплотой разрушения кристаллической решетки и гидратацией ионов кадмия при их переходе в раствор, имеют сложную зависимость от концентрации раствора (рис. 1, д). Сопоставление кривых, аналогичных приведенным на рис. 1, д, снятых при различных  $i = \text{const}$ , также имеют характерные особенности в изменении  $\Delta T_{\text{ам}}$  в той же области концентраций, что и  $\Delta T_{\text{км}}$ .

Изучение влияния природы катиона индифферентного электролита на  $\Delta T$  показало, что при электролизе в системах  $\text{Cd}/\text{CdSO}_4$ ,  $\text{MeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cd}$ , где  $\text{Me} - \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , катион оказывает влияние не только на  $\Delta T_{\text{км}}$ , а и на  $\Delta T_{\text{а}}$  (рис. 2, а,



б). При соотношении концентраций  $[\text{CdSO}_4] : [\text{MeSO}_4] \ 1 : 1$  различие в природе катиона сказывается в основном на величине  $\Delta T_{\text{ам}}$  и практически мало влияет на  $\Delta T_{\text{км}}$ . С увеличением концентрации индифферентного электролита до соотношения  $1 : 50$  катион щелочного металла уже в большей мере влияет на величину  $\Delta T_{\text{км}}$ , уменьшая его значение. Степень влияния катиона на величину  $\Delta T_{\text{ам}}$  уменьшается и зависимость  $\Delta T_{\text{ам}}$  от  $i$  становится более сложной.

Можно предполагать, что влияние природы катиона индифферентного электролита на  $\Delta T_{\text{км}}$  обусловлено различием в распределении потенциала в электрическом поле двойного слоя в присутствии катионов различного радиуса. В присутствии слабее гидратированных катионов (например,  $\text{Cs}^+$ ) двойной слой должен иметь менее диффузное строение, чем в присутствии других ионов щелочных металлов той же концентрации. Уменьшение диффузности ДЭС при переходе от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ , которое можно наблюдать по увеличению дифференциальной емкости электрода, например ртутного [8—9] (что качественно остается справедливым и для Cd-электрода), приводит к изменению скорости катодной реакции восстановления, а, следовательно, и к изменению  $\Delta T_{\text{км}}$ .

Представляло интерес провести электротермографическое исследование влияния анионов на электрокристаллизацию кадмия.

Исследование процесса электролиза различных солей кадмия в широком интервале концентраций показало, что в разбавленных растворах  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ , как и растворах  $\text{CdSO}_4$ , наблюдаются положительные температурные эффекты как на катоде, так и на аноде, возрастающие с уменьшением концентрации раствора и увеличением плотности тока. Однако зависимость  $\Delta T_{\text{км}}$  и  $\Delta T_{\text{ам}}$  от скорости процессов имеет различный характер. Для катодного процесса  $\Delta T_{\text{км}}$  линейно зависит от  $i$ , в то время как для  $\Delta T_{\text{ам}}$  линейность соблюдается в логарифмических координатах (рис. 2, г). Наблюдаемое в некоторых случаях при низких концентрациях  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  и больших  $i$  отклонение зависимости  $\Delta T_{\text{км}} = \Delta T_{\text{км}}(i)_{c=\text{const}}$  от линейной объясняется нарушением гидродинамического режима, вызванного осыпанием порошкообразного осадка и выделением пузырьков водорода.

Следует однако отметить, что в том случае, если природа аниона не оказывает заметного влияния на характеристики порошкообразного осадка кадмия, то величина скачка  $\Delta T$ , как это видно из рис. 2, существенно зависит от природы аниона. Так, электроосаждение кадмия из растворов азотнокислой соли сопровождается наибольшим температурным эффектом, из растворов йодида и бромидка кадмия — наименьшим. Аналогичное влияние оказывают анионы и на  $\Delta T_{\text{ам}}$ .

Зависимость величины  $\Delta T$  от природы аниона может быть выражена в виде рядов:

для  $\Delta T_{\text{км}} - \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{I}^- > \text{Br}^-$

для  $\Delta T_{\text{ам}} - \text{NO}_3^- \gg \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{I}^- > \text{Br}^-$

Приведенные ряды анионов подобны полученным в работе [10] при исследовании влияния анионов на катодную поляри-

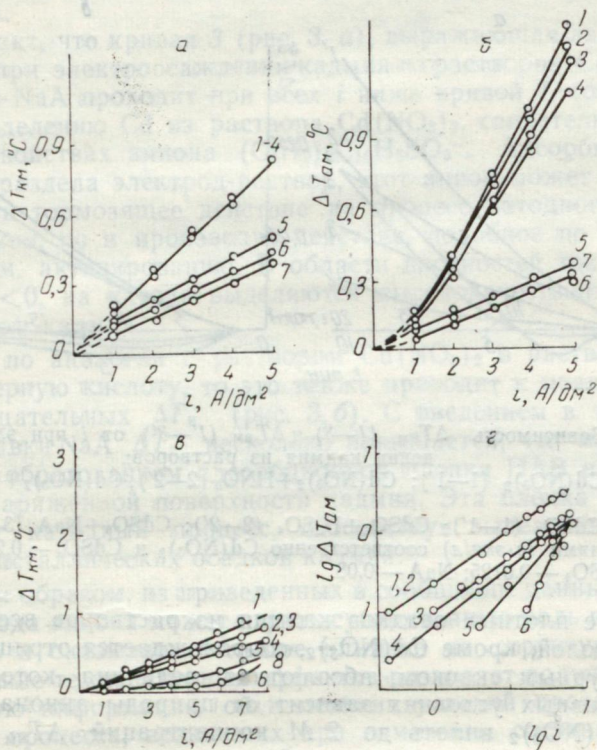


Рис. 2. Зависимость  $\Delta T_{\text{ам}}$  (а, в) и  $\Delta T_{\text{км}}$  (б, г) от природы катиона индифферентного электролита (а, б) и аниона соли кадмия (в, г):

а, б) — 1—4 соответствует соотношению концентраций  $[\text{CdSO}_4]:[\text{MeSO}_4]=1:1$  при  $\text{CdSO}_4 = 0,01 \text{ M}$ , 5—8 соответственно 1:50 для Me—1,5—Li<sup>+</sup>; 2,6—K<sup>+</sup>; 3,7—Na<sup>+</sup>; 4—Cs<sup>+</sup>;

в, г) — 0,05 M растворы солей кадмия с анионами: 1— $\text{NO}_3^-$  2— $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ; 3— $\text{SO}_4^{2-}$ ; 4— $\text{Cl}^-$ ; 5— $\text{I}^-$ ; 6— $\text{Br}^-$ .

зацию при электроосаждении кадмия, что указывает на наличие связи между температурным эффектом на катоде и катодной по-



ляризацией. Существование прямой зависимости между  $\Delta T_{\text{км}}$  и  $\Delta \varphi_{\text{к}}$  было установлено в [3].

Влияние анионов на  $\Delta T_{\text{км}}$ , как и на  $\Delta \varphi_{\text{к}}$ , может быть обусловлено несколькими причинами: неодинаковой способностью пассивировать поверхность катода, различием констант устойчивости образуемых ими комплексов с  $\text{Cd}^{2+}$ -ионами и др.

Рассматривая влияние анионов на электрокристаллизацию кадмия из концентрированных растворов, следует отметить, что

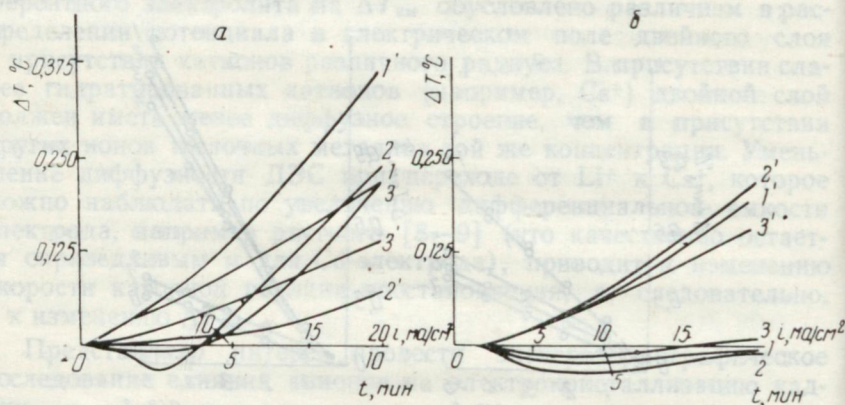


Рис. 3. Зависимость  $\Delta T_{\text{км}}$  (1—3) и  $\Delta T_{\text{ам}}$  (1'—3') от  $i$  при электроосаждении кадмия из растворов:

а)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (1—1');  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$  (2—2');  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{NaA}$  (3—3').

б)  $\text{CdSO}_4$  (1—1');  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (2—2');  $\text{CdSO}_4 + \text{NaA}$  (3—3') с концентрациями (г-экв/л) соответственно  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CdSO}_4$  — 0,25;  $\text{HNO}_3$  — 0,25;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,0125;  $\text{NaA}$  — 0,08.

выделение плотных осадков кадмия из растворов всех изученных его солей, кроме  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , сопровождается отрицательным температурным скачком, абсолютная величина которого при прочих равных условиях зависит от природы аниона. В растворах  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  вплоть до 2 М концентраций  $\Delta T_{\text{км}} > 0$  и не уменьшается, как следовало бы ожидать, а увеличивается с ростом  $C_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$ . Положительный  $\Delta T_{\text{км}}$  в этом случае объясняется тем, что наряду с электроосаждением кадмия на катоде идет восстановление  $\text{NO}_3^-$ -ионов. Качество осадка при этом значительно ухудшается.

Особый интерес в связи с этим представляло изучение влияния на  $\Delta T$  аниона  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3^-$  ввиду его исключительной способности улучшать качество электролитических осадков, выделяемых из растворов, содержащих нитрат-ион [11].

На рис. 3, а представлены электротермограммы катодного и анодного процессов, снятые в гальванодинамическом режиме при электроосаждении кадмия из растворов  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ ;  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{NaA}$ . Как видно из рисунка, при электроосаждении  $\text{Cd}$  из раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  наблюдается заметный положительный температурный эффект на катоде, возрастающий с увеличением  $i$ . При добавлении в раствор  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  азотной кислоты происходит уменьшение  $\Delta T_k$  почти во всем изученном интервале  $i$ , а в области малых  $i$   $\Delta T_k$  становится отрицательным. Введение в раствор  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$  дибутилнафталинсульфоната натрия ( $\text{NaA}$ ) приводит к еще большему снижению  $\Delta T_k$ , однако при малых  $i$  он несколько выше, чем в растворе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ , не содержащем  $\text{NaA}$ .

Тот факт, что кривая 3 (рис. 3, а), выражающая зависимость  $\Delta T_k - i$  при электроосаждении кадмия из растворов  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{NaA}$  проходит при всех  $i$  ниже кривой 1, соответствующей выделению  $\text{Cd}$  из раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , свидетельствует об особых свойствах аниона  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3^-$ . Адсорбируясь на границе раздела электрод-раствор, этот анион может не только оказывать тормозящее действие на процесс катодного выделения кадмия, но и производит действие, подобное по своим результатам, активированию. В области плотностей тока, в которой  $\Delta T_k < 0$ , на катоде выделяются высококачественные плотные осадки кадмия.

Если по аналогии с раствором  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в раствор  $\text{CdSO}_4$  ввести серную кислоту, то это также приводит к появлению более отрицательных  $\Delta T_k$  (рис. 3, б). С введением в такой раствор добавки  $\text{NaA}$   $\Delta T_k$  несколько повышается, что может быть вызвано образованием адсорбционной пленки ПАВ на положительно заряженной поверхности кадмия. Эта пленка несколько тормозит катодный процесс, способствуя выделению плотных мелкокристаллических осадков кадмия.

Таким образом, из приведенных в сообщении данных следует, что природа аниона может играть существенную роль в катодном процессе и оказывать большое влияние на структуру осадка, а измерение температурных эффектов позволяет получить дополнительную информацию об изменении условий протекания катодного процесса, возникших при изменении состава электролита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грицан Д. М., Шатровський Г. Л. Електротермографічне дослідження електроосадження кадмію. — «Доп. АН УРСР», 1964, № 11, с. 1497—1503.
2. Грицан Д. Н., Булгакова А. М. Температурный эффект на катоде при электроосаждении порошкообразного кадмия. — «Журн. физ. хим.», 1954, т. 28, вып. 2, с. 258—264.
3. Грицан Д. Н., Булгакова А. М. Катодная поляризация и температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков. — «Журн. физ. хим.», 1955, т. 29, вып. 3, с. 450—454; Влияние концентрации электролита на температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков. — Там же, вып. 4, с. 649—652.



4. Грицан Д. Н., Булгакова А. М. Исследование локальной температуры на катоде при электроосаждении металлических порошков. — «Докл. АН СССР», 1955, т. 100, № 6, с. 1111—1114.
5. Микулин Г. И. Пути построения количественной теории концентрированных водных растворов сильных электролитов. — В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л., «Химия», 1968, с. 5—43.
6. Грицан Д. М., Шатровский Г. Л., Ларин В. И. Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Поведения VII. — «Вісник Харк. ун-ту», 1973, № 97, Хімія, вип. 4, с. 62—66.
7. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1968, 352 с.
8. Grahame D. C. The role of the cation in the electrical double layer. — „J. Electrochem. Soc.“, 1951, vol. 98, p. 343—350.
9. Николаева-Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б. Влияние радиуса катионов фона на восстановление аниона персульфата на ртутном электроде. — В кн.: «Тр. IV совещ. по электрохимии». М., изд. АН СССР, 1959, с. 150—158.
10. Изгарышев Н. А., Майорова Е. Я. Об электродных процессах осаждения и растворения металлов в зависимости от природы ионов и концентрации. — «Журн. общ. хим.», 1936, т. 6, вып. 9, с. 1208—1229.
11. Усунення шкідливого впливу  $\text{NO}_3^-$ -іонів при електроосадженні кадмію за допомогою дибутилнафталісульфонату натрію. — «Доп. АН УРСР», сер. Б., 1971, № 6, с. 543—545. Авт.: Д. М. Грицан, Г. В. Пенцова, В. Д. Калугін, Л. Д. Грицан.

УДК 541

Г. Л. ШАТРОВСКИЙ, канд. хим. наук,  
В. И. ЛАРИН,  
Э. М. ЗЛАТОПОЛЬСКАЯ,  
Л. С. ЛАРИНА

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.

### СООБЩЕНИЕ X\*

При электроосаждении кадмия из растворов его солей в зависимости от формы выделяющегося металла наблюдаются либо положительные, либо отрицательные температурные эффекты на катоде. Выделение металла в порошкообразной форме, как правило, сопровождается положительным температурным скачком и обусловлено необратимостью процесса. Осаждение плотных слоев, не осложненное побочными реакциями и идущее в практически обратимых условиях, сопровождается отрицательным  $\Delta T_{\text{км}}$ .

Электролитическое осаждение порошков меди и цинка также сопровождается положительным скачком температуры на катоде [1—2], а выделение компактных осадков цинка — отрицательным  $\Delta T_{\text{км}}$  [3].

В настоящей работе было проведено электротермографическое исследование процесса электролиза водных растворов солей меди, железа, свинца и никеля в интервале концентраций от 0,01

\* Работа выполнена под руководством и при участии Д. Н. Грицана.



до 2,0 М и плотностей тока до 5 А/дм<sup>2</sup>. Эксперимент проводился в гальваностатических и гальванодинамических условиях без перемешивания электролита. Результаты измерения  $\Delta T_k$  приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка, электролиз растворов сульфата меди и железа (рис. 1, а, в) качественно дает такую же зависимость для  $\Delta T_k = \Delta T_k(i)_{C=\text{const}}$ , что и растворов CdSO<sub>4</sub>. Различие в величинах  $\Delta T_k$ , измеренных на медном, железном и кадмиевом электродах при электролизе эквимольных растворов из сернокислых солей, может быть отнесено за счет различной поляризации  $\Delta \varphi_k$  этих металлов при одинаковых  $i = \text{const}$ , различным перенапряжением водорода на них, неодинаковой их способностью к пассивации, разной величиной работы выхода электрона из этих металлов и др.

Сравнивая кривые  $\Delta T_k - i$  для процесса электролиза растворов FeSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub> (рис. 1, а, в) можно отметить, что в последних отрицательные  $\Delta T_k$  охватывают гораздо большую область концентраций и плотностей тока, чем в растворах FeSO<sub>4</sub>, причем их абсолютная величина почти на порядок выше. С увеличением  $i$  абсолютная величина отрицательных  $\Delta T_k$  в обоих растворах вначале растет, а затем уменьшается до нуля, после чего  $\Delta T_k$  меняет знак и переходит в область положительных значений.

Такой характер изменения  $\Delta T_k$  в зависимости от  $i$  в растворах CuSO<sub>4</sub> вероятней всего вызван диффузионными затруднениями и пассивацией медного электрода, что подтверждается данными в опытах с перемешиванием и подкислением раствора (соответственно кривые 3'' и 3''', рис. 1, а).

Поскольку непосредственное восстановление Cu<sup>2+</sup>-ионов до Cu маловероятно, то катодный процесс, как следует из [4—7], идет в две стадии:



причем лимитирующей стадией является первая из них, которая может протекать и чисто химическим путем при контакте Cu<sup>2+</sup>-ионов с поверхностью электрода [8]. Если учесть пассивацию медного электрода в растворах сернокислых солей [9—10], то можно предположить, что торможение стадии (1) происходит вследствие затруднений подхода Cu<sup>2+</sup>-ионов к активным местам поверхности электрода, т. е. что причина замедленности (1) имеет не только концентрационный, а и активационный характер.

Перемешивание раствора, как это видно из сопоставления кривых 3 и 3''' (рис. 1, а), улучшая условия теплообмена между электролитом прикатодного слоя и в объеме, приводит к уменьшению абсолютной величины  $\Delta T_k$  и, снимая концентрационные



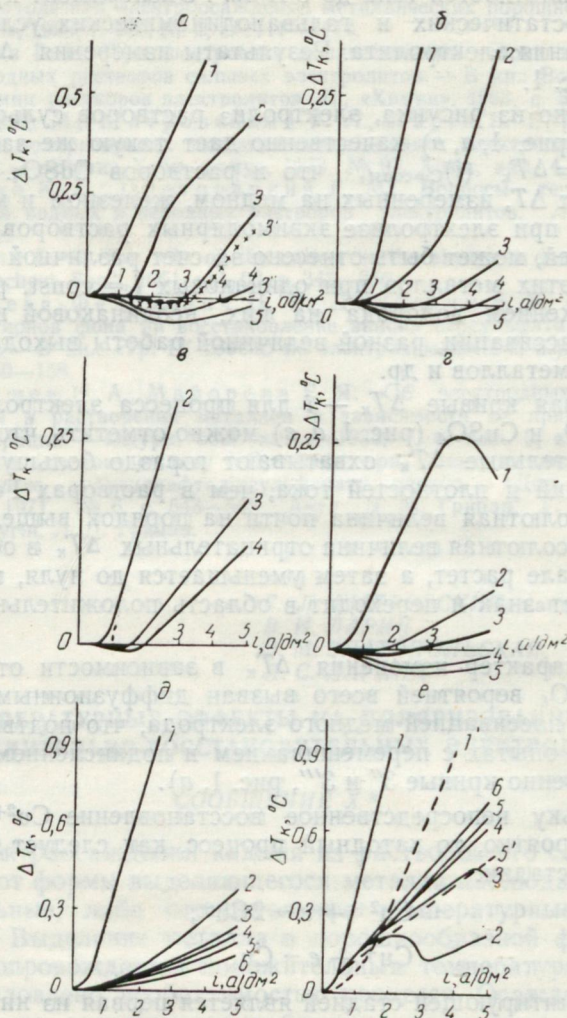


Рис. 1. Зависимость  $\Delta T_k$  от  $i$  при электролизе в системах  $\text{Me}/\text{MeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}$  (а, в, д) и  $\text{Me}/\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}$  (б, г, е), где  $\text{Me}$  — металлы или металлоионы  $\text{Cu}$  (а, б),  $\text{Fe}$  (в),  $\text{Pb}$  (г),  $\text{Ni}$  (д, е) с концентрациями растворов (г. моль/л): 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 0,25; 4 — 0,5; 5 — 1,0; 6 — 2,0 (цифрами со штрихами обозначены те же концентрации растворов, но с добавлением ПАВ — одним штрихом, с добавлением кислоты — двумя, с перемешиванием чистого раствора без добавок — тремя).

ограничения, расширяет интервал  $i$ , в котором катодный процесс протекает практически обратимо, что, как и в случае кадмия, соответствует выделению плотных, компактных осадков меди. С нарушением обратимости качество осадков значительно ухудшается,  $\Delta T_k$  при этом переходит в область положительных значений.

Введение в растворы  $\text{CuSO}_4$  незначительных количеств  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до  $\text{pH} \gtrsim 2,5$ ) приводит к депассивации катода и уменьшению соответственно  $\Delta T_k$  (кривая 3'', рис. 1, а). Катодная поляризация при этом также несколько юнижается. Большее подкисление растворов ( $\text{pH} < 2,5$ ) приводит к повторной пассивации электрода, что отчетливо проявляется на кривых  $\Delta T_k - i$  и  $\Delta \varphi_k - i$ .

Меньшая величина отрицательных  $\Delta T_k$  на железных электродах по сравнению с медными при электролизе растворов их сернокислых солей может быть связана не только с более высокой поляризацией Fe-электрода вследствие значительной замедленности разряда  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов, а и самой его спецификой, так как кинетика этого процесса является довольно сложной [11] и о механизме разряда  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов пока еще нет единой точки зрения.

Несколько неожиданными на первый взгляд могут показаться результаты измерения  $\Delta T_k$  на Ni-электродах при электролизе растворов сульфата никеля. В отличие от растворов сернокислых солей исследованных металлов, электролиз даже 1,0—2,0 М растворов  $\text{NiSO}_4$ , из которых никель выделяется в компактной форме, сопровождается положительным температурным скачком на Ni-катоде (рис. 1, б). Положительный  $\Delta T_k$  отмечен также при электроосаждении матовых, блестящих и черных осадков никеля на Ni- и Cu-электродах из растворов на основе  $\text{NiSO}_4$  с различными добавками [12].

Кажущееся несоответствие с установленной закономерностью в изменении  $\Delta T_k$  в зависимости от формы осаждаемого металла легко устраняется, если учесть следующие обстоятельства: 1) величина и знак  $\Delta T_k$  определяется суммарным тепловым эффектом всех реакций, участвующих в электродном процессе; 2) одновременно с электроосаждением никеля идет разряд ионов водорода. Так как процесс электроосаждения металла, связанный с разрядом и дегидратацией аквакомплексов никеля, — эндотермичный, то экзотермичность электродного процесса в целом, обуславливающая появление  $\Delta T_k > 0$ , определяется в основном реакцией катодного выделения водорода. Поскольку выделение водорода на никеле идет при более высокой поляризации, чем на железе и меди [13], то вклад  $Q_{\Delta \varphi_k}$  в прикатодный тепловой баланс на Ni самый большой. Кроме того, вследствие хемосорбции ионов водорода на поверхности никеля идет образование гидридов никеля [14], что также вносит определенный вклад в повышение экзотермичности суммарного теплового эффекта.



В растворах  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  температурный скачок  $\Delta T_k$  также положительный (рис. 1, *e*), что вызвано не только перечисленными выше причинами, а и протеканием на катоде конкурирующей реакции восстановления нитрат-ионов. Введение в раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  небольших количеств дибутилнафталинсульфоната натрия, препятствующего восстановлению  $\text{NO}_3^-$ -ионов, снижает  $\Delta T_k$  (кривая 1' и 5', рис. 1, *e*), хотя  $\Delta \Phi_k$  при этом увеличивается.

Электрокристаллизация Cu и Pb из растворов азотнокислых их солей сопровождается отрицательными  $\Delta T_k$ , когда осадки плотные, что связано с протеканием электродного процесса при незначительных  $\Delta \Phi_k$  и положительными  $\Delta T_k$  при выделении губчатых осадков (рис. 1, б, *e*).

Анодные  $\Delta T$ , соответствующие приведенным на рис. 1 катодным процессам, — положительные. При подкислении растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  азотной кислотой до  $\text{pH} \lesssim 1,3$  на Pb-аноде наблюдаются  $\Delta T_a < 0$ , которые связаны с обратимым протеканием анодного процесса при образовании на аноде  $\text{PbO}_2$  [15]. Т. к. на Pb-катоде в этих условиях также имеет место  $\Delta T_k < 0$ , связанный с выделением плотных осадков

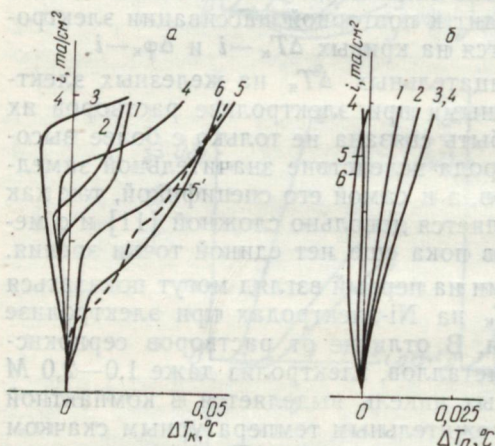


Рис. 2. Электротермограммы  $\Delta T_k$  —  $i$ , полученные в гальванодинамическом режиме (при  $\frac{di}{dt} = 0,8$  ма/мин) при электроосаждении меди на Cu-катоде из 0,02 М  $\text{CuSO}_4$  (1—5) и 0,02 М  $\text{CuCl}_2$  (6) с добавлением серной и соляной кислот с концентрациями соответственно (г-экв/л):  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  — 1 — 1,0; 2 — 0,98; 3 — 0,94; 4 — 0,75; 5 — 0,5 и  $[\text{HCl}]$  — 2 — 0,02; 3 — 0,06; 4 — 0,25; 5 и 6 — 0,5 (кривая 5' снята на Pt-катоде).

Pb, то из этого следует, что обеспечение условий, необходимых для обратимого протекания электродных процессов одновременно на катоде и на аноде, приводит к  $\Delta T < 0$  на обоих электродах, как это уже было отмечено в [16] при электролизе растворов HCl с использованием Pt-электродов.

Влияние изменения условий протекания электродных процессов на величину и знак  $\Delta T$  может быть наглядно показано на примере электролиза растворов солей меди, содержащих  $\text{Cl}^-$ -ионы (рис. 2). Как видно из рис. 2, *a*, введение  $\text{Cl}^-$ -ионов до определенной концентрации в 0,02 М  $\text{CuSO}_4$  приводит к уменьшению  $\Delta T_k$  (увеличению абсолютной величины отрицательных



$\Delta T_k$ ), что вызвано активированием поверхности катода [8]. На аноде активирующее действие  $Cl^-$ -ионов также приводит к уменьшению  $\Delta T_a$  (рис. 2, б). Таким образом,  $Cl^-$ -ион, активируя поверхность электродов, создает условия для обратимого протекания обоих электродных процессов, в результате чего оба  $\Delta T < 0$ . Дальнейшее повышение  $[Cl^-]$  вызывает вторичную пассивацию медного катода за счет образования труднорастворимого хлорида меди [9], что нарушает обратимость катодного процесса и повышает  $\Delta T_k$  до перехода их в область положительных значений. На этом же рис. приведена кривая 5, показывающая эффективность метода ЭТГ в доказательстве стадийности разряда  $Cu^{2+}$ -ионов на Pt-электроде.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что выделение металлических порошков всегда сопровождается положительным  $\Delta T_k$ , а плотных осадков — отрицательным, но последнее справедливо только в случае обратимого протекания катодного процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грицан Д. Н., Булгакова А. М., Золотарева Г. А. Влияние анионов на температурный эффект на катоде при электроосаждении порошкообразных металлов. — «Журн. физ. хим.», 1954, т. 28, вып. 2, с. 337—344.
2. Грицан Д. Н., Булгакова А. М. Влияние концентрации электролита на температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков. — «Журн. физ. хим.», 1955, т. 29, вып. 4, с. 649—652.
3. Влияние поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка из растворов сульфата. — В кн.: Коррозия и защита металлов, Киев, «Наукова думка», 1972, с. 14—18. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин, В. М. Дыченко.
4. Conway B. E., Bockris J. O'M. The mechanism of electrolytic metal deposition. — „Proc. Roy. Soc.“, 1958, Ser. A, vol. 248, № 1254, p. 394—403.
5. Mattson E., Bockris J. O'M. Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper-copper sulphate system. — „Trans. Far. Soc.“, 1959, vol. 55, part 9, № 441, p. 1586—1601.
6. Bockris J. O'M., Enyo M. Mechanism of Electrodeposition and Dissolution Processes of Copper in Aqueous Solutions. — „Trans. Far. Soc.“, 1932, vol. 62, part 6, № 474, p. 1187—1262.
7. Дмитриев Ю. С., Муртазина А. А., Колосов А. С. Исследование импеданса медного электрода в сернистом растворе. — «Электрохимия», 1969, т. 5, с. 106—108.
8. Бяллзор С. Г. К вопросу о влиянии хлоридных ионов на электровыделение меди на твердых электродах. — «Электрохимия», 1968, т. 4, с. 581—583.
9. Bockris J. O'M., Conway B. E. Determination of the Faradaic Impedance at Solid Electrodes and the Electrodeposition of Copper. — „J. Chem. Phys.“, 1958, vol. 28, № 4, p. 707—716.
10. Афанасьев Г. Ф. Влияние температуры на поляризацию и структуру катодных отложений меди из чистых растворов и в присутствии поверхностно-активных веществ. — Автореф. канд. дис., Днепропетровск, 1967.
11. Зытнер Я. Д., Ротинян А. Л. Электрохимическое поведение железа в сернокислых растворах. — «Электрохимия», 1966, т. 2, с. 1371—1382.
12. Златопольская Э. М., Ларин В. И., Шатровский Г. Л. Температурные эффекты на электродах при электролизе водных растворов



- соей никеля. — В кн.: Материалы науч. конф. молодых ученых хим. ф-та и Ин-та химии ХГУ, Харьков, 1968, с. 63—68.
13. Коровин Н. В. К вопросу о перенапряжении металлов группы железа. — «Журн. физ. хим.», 1960, т. 34, с. 219—224.
  14. Соловьева З. А. Влияние некоторых неорганических ионов на механизм восстановления кобальта, никеля, хрома и др. металлов при электроосаждении. — Автореф. докт. дис., М., 1968.
  15. Джафаров Э. А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. Изд-во АН АзССР, Баку, 1967, 100 с.
  16. Грицан Д. М., Шатровський Г. Л., Ларін В. І. Температурні ефекти на поляризованих окислювально-відновних електродах. Повідомлення VII. — «Вісник Харк. ун-ту». 1973, № 97. Хімія, вип. 4, с. 62—68.

УДК 541

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,  
Г. Л. ШАТРОВСКИЙ, канд. хим. наук,  
В. И. ЛАРИН,  
И. И. ФАЛЬКО

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.

### СООБЩЕНИЕ XI

Знание тепловых эффектов электродных реакций  $Q$  необходимо не только для оптимизации температурного режима электролитической ванны, но и для изучения механизма электродных процессов. Однако непосредственное измерение величин  $Q$  связано с рядом трудностей.

Калориметры различных типов, применяемые обычно для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, малопригодны для этой цели, так как они позволяют измерять только суммарный тепловой эффект всех реакций, включая также и теплоту Ленца—Джоуля.

Тепловые эффекты катодных ( $Q_k$ ) и анодных ( $Q_a$ ) процессов могут быть измерены отдельно при помощи прецизионного двойного микрокалориметра Кальве. Большая чувствительность его дает возможность проводить исследования в квазиравновесных условиях при ничтожно малых токах поляризации. Тем самым тепловые эффекты за счет диссипации энергии в объеме электролита и на границе раздела электрод—раствор можно свести к минимуму.

Однако для измерения тепловых эффектов реакций, которые протекают при значительных отклонениях электродного потенциала от равновесного значения (при больших плотностях поляризующего тока), микрокалориметр Кальве становится также непригодным.

В [1—3] было показано, что тепловые эффекты электродных реакций в необратимых условиях можно определить методом электротермографии [4], который является, по сути, одним из



вариантов метода «поверхностной калориметрии». В [4] было показано, что по измеренным  $\Delta T$ — $t$ -кривым катодного и анодного процессов (электротермограммам) численным интегрированием или определением площадей, ограниченных кривой  $\Delta T$ — $t$  соответствующего процесса, и осью абсцисс ( $t$ ) за определенный промежуток времени, можно оценить величины  $Q_k$  и  $Q_a$ . Для проведения необходимых вычислений при оценке величины теплового эффекта моделированием соответствующей электротермограммы определяется удельный вес указанных выше площадей.

В настоящем сообщении сделана попытка, используя некоторые модельные представления, установить аналитический вид временной зависимости изменения температуры электрода в процессе электролиза. Располагая таким соотношением можно не только проводить расчет величин тепловых эффектов по электротермограммам без предварительного их моделирования, а и теоретически анализировать процессы, протекающие на электродах.

Для математического описания энергетики исследуемого электродного процесса и последующего анализа полученных соотношений используем модель, за основу которой примем конструкцию электродов с датчиками, описанную в [5]. Считая, что электрод с датчиком размещается в одном из идентично выполненных отделений двухкамерной Н-образной электролитической ячейки, рассмотрим только одно отделение. Представим пространство этого отделения разделенным на два полупространства плоскостью, проходящей через рабочую поверхность электрода, и будем рассматривать только ту часть полупространств, которая при соприкосновении образует границу раздела фаз электрод—раствор.

Направив ось  $z$  перпендикулярно поверхности электрода, предположим, что полупространство с областью  $z > 0$  относится к твердой фазе — электроду с параметрами  $K_s$ ,  $\rho_s$ ,  $\kappa_s$ , а полупространство с областью  $z < 0$  — к жидкой фазе — раствору с параметрами  $K_p$ ,  $\rho_p$ ,  $\kappa_p$ . Здесь  $K$  — коэффициент теплопроводности,  $\rho$  — плотность,  $\kappa = \frac{K}{\rho \cdot C}$  — коэффициент температуропроводности,  $C$  — удельная теплоемкость.

Температура электрода  $T_s$  и раствора  $T_p$  в начальный момент времени ( $t=0$ ) постоянна и одинакова:  $T_s (z > 0, t=0) = T_p (z < 0, t=0) = T_0$ .

В момент времени ( $t > 0$ ), когда через электрод начинает протекать ток и на его поверхности происходит выделение или поглощение тепла, обусловленное протеканием электродных реакций с постоянной скоростью ( $i = \text{const}$ ), тепловой поток плотностью  $q$  локализован на поверхности тонкого дискового электрода.

Учитывая, что поверхность электрода — круг с радиусом  $a$  ( $x^2 + y^2 < a^2$ ,  $z = 0$ ), целесообразно пользоваться цилиндрической



системой координат  $(r, \theta, z)$  и записать дифференциальное уравнение теплопроводности в виде:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (1)$$

Решение уравнения (1) для изменения температуры в точке с координатами  $(r, \theta, z)$  запишется в следующем виде:

$$\delta T_s (z \geq 0) = \frac{aq_s}{2K_s} \int_0^\infty I_0(\lambda r) I_1(\lambda a) \left\{ e^{-\lambda z} \Phi^* \left[ \frac{z}{2(\kappa_s t)^{1/2}} - \lambda(\kappa_s t)^{1/2} \right] - e^{\lambda z} \Phi^* \left[ \frac{z}{2(\kappa_s t)^{1/2}} + \lambda(\kappa_s t)^{1/2} \right] \right\} \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (2)$$

$$\delta T (z \leq 0) = \frac{aq_p}{2K_p} \int_0^\infty I_0(\lambda r) I_1(\lambda a) \cdot \left\{ e^{-\lambda|z|} \Phi^* \left[ \frac{|z|}{2(\kappa_p t)^{1/2}} - \lambda(\kappa_p t)^{1/2} \right] - e^{\lambda|z|} \cdot \Phi^* \left[ \frac{|z|}{2(\kappa_p t)^{1/2}} + \lambda(\kappa_p t)^{1/2} \right] \right\} \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (2a)$$

где  $I_n$  — функция Бесселя  $n$ -го порядка.

Функция  $\Phi^*(u)$  связана с интегралом ошибок соотношением:

$$\Phi^*(u) = \frac{2}{V\pi} \int_u^\infty e^{-\xi^2} d\xi.$$

Плотности тепловых потоков  $q_s$  и  $q_p$  находятся из граничных условий.

Граничные условия в плоскости раздела  $z=0$  могут быть сформулированы следующим образом: тепловой поток на поверхности раздела двух фаз — непрерывен, т. е., что

$$K_s \cdot \frac{\partial T_s}{\partial n} \Big|_{z=0} = K_p \cdot \frac{\partial T_p}{\partial n} \Big|_{z=0} + q, \quad (3)$$

где  $\frac{\partial}{\partial n}$  означает дифференцирование вдоль нормали к поверхности раздела (для принятой нами модели это означает производную  $\frac{\partial}{\partial z}$  для электрода и  $-\frac{\partial}{\partial z}$  для жидкости).

Кроме того, полагая, что между электродом и раствором, как между двумя соприкасающимися фазами, осуществляется надежный тепловой контакт, еще одним граничным условием

является равенство температур электрода и раствора на поверхности их раздела:

$$T_3(z=0, t>0) = T_p(z=0, t>0). \quad (4)$$

Граничные условия (3) и (4) должны выполняться на всей поверхности электрода в любой момент времени.

Для отыскания  $q_3$  и  $q_p$  воспользуемся решением уравнения (1) в центре поверхности электрода в начальный момент времени. Это позволяет существенно упростить вывод при подстановке (2) в (3) и (4) и получить систему алгебраических уравнений:

$$\frac{q_3 \cdot x_3^{1/2}}{K_3} = \frac{q_p \cdot x_p^{1/2}}{K_p}; \quad q_3 + q_p = q. \quad (5)$$

Решение (5) для  $q_3$  и  $q_p$  имеет вид:

$$q_3 = q \cdot \frac{K_3 \cdot x_p^{1/2}}{K_3 \cdot x_p^{1/2} + K_p \cdot x_3^{1/2}} \quad (6)$$

$$q_p = q \cdot \frac{K_p \cdot x_3^{1/2}}{K_3 \cdot x_p^{1/2} + K_p \cdot x_3^{1/2}}. \quad (6a)$$

Решение (2) описывает изменение температуры во всех точках электрода. Однако, принимая во внимание конструкцию электродов с датчиками (расположение горячих спаев термобатарей под электродом [5]), запишем решение для временной зависимости изменения усредненной по поверхности электрода температуры:

$$\delta T_3(z=0, t>0) = \frac{2q \sqrt{x_3 \cdot x_p \cdot t}}{K_3 \cdot x_p^{1/2} + K_p \cdot x_3^{1/2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} - i\Phi^* \left( \frac{a}{2\sqrt{x_3 t'}} \right) \right\}. \quad (7)$$

Формула (7) описывает временную зависимость изменения усредненной по поверхности электрода температуры, начиная с момента протекания поляризующего тока (при  $t \rightarrow 0$ ) и до установления стационарного процесса ( $t \rightarrow \infty$ ).

Исследуем в аналитическом виде поведение  $\delta T_3(t)$  в двух предельных случаях ( $t \rightarrow 0$  и  $t \rightarrow \infty$ ).

При  $t \rightarrow 0$  из (7) имеем:

$$\delta T_3(t \gtrsim 0) = \frac{2q \sqrt{x_3 \cdot x_p}}{\sqrt{\pi} (K_3 x_p^{1/2} + K_p x_3^{1/2})} \cdot \sqrt{t}. \quad (8)$$

Графически в координатах  $\delta T_3(t)$  от  $\sqrt{t}$  эта зависимость изображается прямой линией. Увеличение или уменьшение  $T_3$  определяется направлением теплового потока (знаком  $q$ ). Таким



образом, непосредственно по наклону прямой  $\delta T_3(t) - \sqrt{t}$  может быть определена величина теплового эффекта  $Q$ , так как остальные параметры ( $\chi_3$ ,  $\chi_p$ ,  $K_3$ ,  $K_p$ ) являются известными табличными величинами.

В случае, когда тепловой эффект обусловлен несколькими электродными реакциями (например, двумя), протекание которых разделено во времени, то возможно несколько различных случаев.

Если, например, тепловые эффекты 2\* последовательных реакций  $Q_1$  и  $Q_2$  одного знака (оба положительные или оба отрицательные), то подключение второй реакции приведет к изменению наклона прямой  $\delta T_3(t) - \sqrt{t}$ , начиная с некоторого момента времени  $t'$ . Следует, однако, отметить, что если этот момент времени достаточно велик, то эффект подключения будет маскироваться наличием дополнительной временной зависимости  $\delta T_3$  за счет второго слагаемого в (7), которое будет давать вклад при временах  $t$  ( $t' \lesssim t \ll \infty$ ).

Более интересным является случай, когда оба эффекта имеют разные знаки, например,  $Q_1 < 0$ , а  $Q_2 > 0$ . Если абсолютная величина  $Q_2 > |Q_1|$ , то подключение второй реакции с некоторого момента времени  $t'$  может резко изменить наклон прямой  $\delta T_3(\sqrt{t})$  и на ней можно отчетливо зафиксировать наличие двух линейных участков, по наклону которых могут быть определены величины обоих тепловых эффектов. Такой случай отмечен экспериментально при электротермографическом исследовании окислительно-восстановительной системы  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  [6].

Из (7) можно получить также и асимптотическое поведение временной зависимости  $\delta T_3(t)$  при  $t \rightarrow \infty$ :

$$\delta T_3(t \rightarrow \infty) = \frac{aqV\chi_p}{\kappa_3\chi_p^{1/2} + K_p\chi_3^{1/2}}. \quad (9)$$

Таким образом, при  $t \rightarrow \infty$  приходим к стационарному процессу, что действительно имеет место в экспериментальных исследованиях. Из области насыщения также можно по экспериментальным данным получить значение теплового эффекта  $Q$ . Однако, если имеет место подключение второго процесса, то из области насыщения, используя (9), можно восстановить тепловую характеристику только для него.

Если теплопроводность раствора значительно меньше, чем теплопроводность материала электрода, что всегда справедливо для границы раздела металл-электролит, то формулы (8) и (9) могут быть существенно упрощены и приведены к виду

$$\delta T_3(t \gtrsim 0) = \frac{2q\sqrt{\chi_3}}{V\pi \cdot K_3} \cdot \sqrt{t}, \quad (10)$$

$$\delta T_3(t \rightarrow \infty) = \frac{aq}{K_3}, \quad (11)$$

откуда по  $q$  легко получить величину теплового эффекта электродной реакции.

В заключение следует отметить, что хотя асимптотики (10) и (11) временной зависимости изменения температуры электрода получены из упрощенных модельных представлений, не учитывая некоторых факторов, появление расчетных формул позволит упростить вычисления, связанные с определением тепловых эффектов электродных реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Измерение градиентов температуры на электродах и их использование для оценки теплового баланса электрохимической ячейки. — В кн.: Тезисы докл. III Всесоюз. конф. по калориметрии, М., 1966, 40 с. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. Л. Шatrovский, С. Ф. Шилова, В. И. Ларин.
2. Электротермографический метод и его применение для оценки тепловых эффектов электродных реакций в системе  $Pt[K_4[Fe(CN)_6], K_3[Fe(CN)_6], H_2O]/Pt$ . — В кн.: Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии, Л., 1968, с. 111. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. Л. Шatrovский, В. И. Ларин, Э. М. Златопольская, В. В. Джелали.
3. Грицан Д. Н., Шatrovский Г. Л., Шилова С. Ф. Использование данных электротермографического исследования для оценки тепловых эффектов электрохимического окисления кадмия. — В кн.: Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии, Л., 1968, 112 с.
4. Грицан Д. М., Шatrovський Г. Л. Електротермографічне дослідження електроосадження кадмію. — «Доп. АН УРСР», 1964, № 11, с. 1497—1503.
5. Грицан Д. Н., Шatrovский Г. Л. Ячейка для электротермографического исследования электроосаждения металлов. — «Журн. физ. хим.», 1965, т. 39, вып. 11, с. 2840—2842.
6. Температурные эффекты на Pt-, Au-электродах при электролизе водных растворов ферро-феррицианида калия. — «Вестник Харьк. ун-та», 1970, № 46, Химия. вып. 1, с. 51—54. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. Л. Шatrovский, В. И. Ларин, В. В. Джелали, Э. М. Златопольская.

УДК 532.77:541.121:518

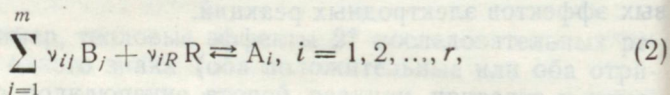
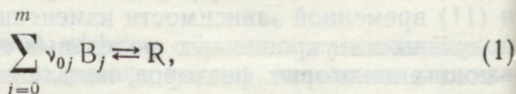
НГУЕН ВАН БАО,  
А. А. БУГАЕВСКИЙ, канд. хим. наук,  
Т. П. МУХИНА,  
Л. Е. РУДНАЯ

## БУФЕРНОСТЬ ПРИ НЕЗАВИСИМЫХ ПЕРЕМЕННЫХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РАВНОВЕСНУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ ИЛИ РАСТВОРИМОСТЬ

Обобщенные буферные свойства [1—3] определяются как величины, обратные производным показателей равновесных концентраций частиц по начальным концентрациям. Они необходимы как характеристики возможностей управления равновесным составом, влияния на него различных загрязнений, а также для оценки точности типичных расчетов равновесного состава [4, 5].



Исследуем аналогичные величины для систем с заданной равновесной концентрацией или растворимостью [6]. Изучим систему с реакциями



где  $R$  — реактив, начальная концентрация которого рассматривается как зависимая переменная;  $B_0$  — вещество с равновесной концентрацией — независимой переменной. Остальные обозначения соответствуют работе [2]:  $B_j$  — частицы, участвующие в нескольких реакциях (базис),  $A_i$  — продукт  $i$ -й реакции,  $\nu_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты в  $i$ -й реакции при  $B_j$ . Аналогично [2] введем уравнения материального баланса:

$$c_i = c_i^0 + x_i, \quad b_j = b_j^0 - \sum_{i=0}^r \nu_{ij} x_i, \quad (3)$$

$$b_R = b_R^0 + x_0 - \sum_{i=1}^r \nu_{iR} x_i, \quad (4)$$

где  $x_i$  — координата реакции [7, 8] с номером  $i$ , для реакции (1)  $i=0$ ;  $b_j$  — концентрация частиц  $B_j$ ,  $b_R$  — реактива  $R$ ,  $c_i$  — частиц  $A_i$  начальные концентрации отмечены верхним индексом 0.

Для нахождения производных, определяющих обобщенные буферные свойства, можно было бы, как и в [2], продифференцировать выражение ЗДМ для реакции (2) по  $b_i^0$ :

$$\frac{\partial \lg c_i}{\partial b_i^0} \sum_{j=1}^m \nu_{ij} \frac{\partial \lg b_j}{\partial b_i^0} + \nu_{iR} \frac{\partial \lg b_R}{\partial b_i^0}, \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (5)$$

Но, к сожалению, последующая подстановка выражений, полученных дифференцированием уравнений материального баланса (3) и (4), приводит к системе, в которой неизвестных больше, чем уравнений. По сравнению с задачей, рассмотренной в [2], лишним оказывается неизвестное  $\frac{\partial b_R}{\partial b_i^0}$ , появляющееся при дифференцировании выражения (4), в котором  $b_R^0$  — зависимая переменная. Поэтому из (5) стоит исключить последние члены,

воспользовавшись для этого уравнением ЗДМ для реакции (1) — «главной реакции» [6],

$$\lg b_R = \lg K_0 + \sum_{j=0}^m \nu_{0j} \lg b_j. \quad (6)$$

Тот же результат проще получить преобразованием уравнений химических реакций. Для этого составим линейные комбинации реакций (1) и (2), в которые R входить не будет:

$$\sum_{j=0}^m \nu_{ij}^* B_j \rightleftharpoons A_i, \quad (7)$$

где

$$\nu_{ij}^* = \nu_{ij} + \nu_{iR} \nu_{0j}.$$

Теперь вместо (5) получаем сразу выражения без производной от  $\lg b_R$

$$\frac{\partial \lg c_i}{\partial b_l^0} = \sum_{j=1}^m \nu_{ij}^* \frac{\partial \lg b_j}{\partial b_l^0}. \quad (8)$$

После этого вывод уравнений для вычисления  $\frac{\partial x_i}{\partial b_l^0}$ , аналогичный приведенному в [2], дает систему уравнений

$$\sum_{k=1}^r \left( \frac{\delta_{ik}}{c_i} + \sum_{j=1}^m \nu_{ij}^* \nu_{kj} \frac{1}{b_j} \right) \frac{\partial x_k}{\partial b_l^0} = \frac{\nu_{il}^*}{b_l}. \quad (9)$$

При составлении системы уравнений для нахождения  $\frac{\partial x_i}{\partial b_0^0}$  нужно учесть зависимость  $x_0$ , координаты реакции (1), от  $b_0$ , что дает

$$\sum_{k=1}^r \left( \frac{\delta_{ik}}{c_i} + \sum_{j=1}^m \nu_{ij}^* \nu_{kj} \frac{1}{b_j} \right) \frac{\partial x_k}{\partial b_l^0} = - \sum_{j=1}^m \frac{\nu_{ij}^* \nu_{j0}}{\nu_{00}} \cdot \frac{1}{b_j}. \quad (10)$$

Коэффициенты при неизвестных в левой части уравнений (8) и (9) одинаковы при нахождении производных  $x_i$  по любым переменным. Поэтому решать такие системы удобно через обратные матрицы [2], которые здесь несимметричны.

Подставляя решение системы уравнений (9) или (10) в выражения, аналогичные (4) и (5) из [2], находим искомые производные.

Упрощения расчетов здесь, как и в [2], основаны на учете реакции образования лишь мажорных частиц.



Производные для мажорных частиц вычисляем по (8).

Производные  $\lg b_k$  находим, дифференцируя (6),

$$\frac{\partial \lg b_k}{\partial b_l^0} = \sum_{j=0}^m \nu_{0j} \frac{\partial \lg b_j}{\partial b_l^0} \quad (11)$$

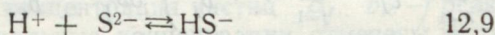
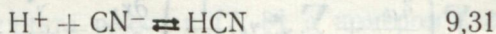
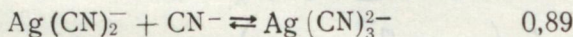
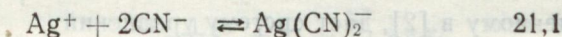
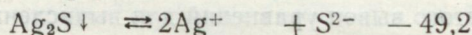
Аналогичные зависимости существуют для производных по  $b_0^0$  и  $\lg b_0$ . Дифференцируя (4), можем найти

$$\frac{\partial b_R^n}{\partial b_l^0} = 2,3 b_R \frac{\partial \lg b_k}{\partial b_l^0} + \sum_{i=1}^r \nu_{iR} \frac{\partial x_i}{\partial b_l^0}, \quad (12)$$

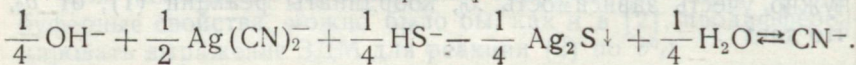
$$\frac{\partial b_R^0}{\partial b_0^0} = 2,3 b_R \frac{\partial \lg b_R}{\partial b_0^0} - \frac{1}{\nu_{00}} + \sum_{i=1}^r \nu_{iR} \frac{\partial x_i}{\partial b_0^0}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial b_R^0}{\partial \lg b_0} = 2,3 b_R \frac{\partial \lg b_R}{\partial \lg b_0} + 2,3 \frac{b_0}{\nu_{00}} + \sum_{i=1}^r \nu_{iR} \frac{\partial x_i}{\partial \lg b_0}. \quad (14)$$

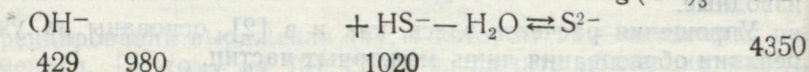
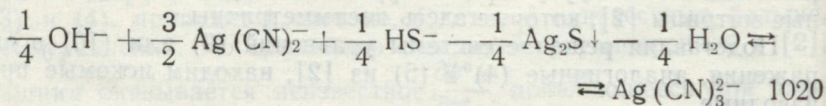
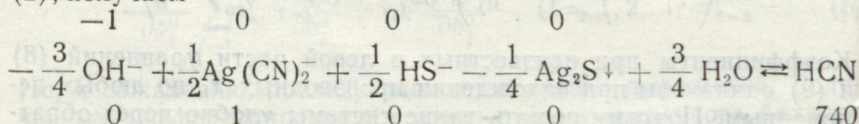
**Пример.** Раствор NaCN, в котором обеспечена растворимость  $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ , равная  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ( $25^\circ \text{C}$ ). При расчете условий равновесия учтены реакции [9]



Справа, как и ранее [7], приведены логарифмы констант ЗДМ. В качестве главной выбрали реакцию



После комбинирования ее с остальными, записанными в форме (2), получаем



Под частицами базиса приведены обратные величины их равновесных концентраций, а справа такие же величины для продуктов. В уравнениях реакций приведены коэффициенты  $\nu_{ij}^*$ , а над ними —  $\nu_{ij}$ . Для последней реакции оба вида коэффициентов совпадают, поскольку не требовалось исключать  $\text{CN}^-$ .

Расчет по методу [6] показал, что для обеспечения заданной растворимости  $\text{Ag}_2\text{S}^\uparrow$  необходимо создать начальную концентрацию  $\text{CN}^-$  0,130 М. При этом его равновесная концентрация равна 0,124 М. Независимыми переменными считаем растворимость  $S$  и начальные концентрации всех частиц, кроме  $b_{\text{CN}^-}^0$ , а функциями — начальную концентрацию реактива  $\text{CN}^-$  и равновесные концентрации.

Пользуясь (9), составляем систему уравнения для нахождения  $\frac{\partial x_i}{\partial b_{\text{OH}^-}^0}$ :

$$\begin{aligned} 1062 \frac{\partial x_1}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} + 490 \frac{\partial x_2}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} - 66,8 \frac{\partial x_3}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} &= -322, \\ -107,5 \frac{\partial x_1}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} + 2490 \frac{\partial x_2}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} + 362 \frac{\partial x_3}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} &= 107, \\ -429 \frac{\partial x_1}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} &+ 5799 \frac{\partial x_3}{\partial b_{\text{OH}^-}^0} = 429. \end{aligned}$$

Для производных по  $b_{\text{Ag}(\text{CH}_3)_2}^-$ ,  $b_{\text{HS}^-}$  и  $\lg S$  уравнения отличаются лишь свободными членами. Результаты решения этих уравнений, а также последующего вычисления буферных свойств приведены в таблице.

Значения производных в примере расчета буферных свойств

Функции	Независимые переменные			
	$b_{\text{OH}^-}^0$	$b_{\text{Ag}(\text{CN})_2}^-$	$b_{\text{HS}^-}$	$\lg S$
$x_1$	-0,310	0,187	0,214	$6,56 \cdot 10^{-4}$
$x_2$	0,0222	0,596	0,0838	$2,87 \cdot 10^{-3}$
$x_3$	0,0510	0,0138	0,192	$6,23 \cdot 10^{-4}$
$\lg b_{\text{OH}^-}$	119	-32,3	4,1	0,85
$\lg b_{\text{Ag}(\text{CN})_2}^-$	-9,4	179	-33,7	1,7
$\lg b_{\text{HS}^-}$	-22,6	-6,1	358	0,73
$\lg c_{\text{HCN}}$	-98,1	60,1	68,6	273
$\lg c_{\text{Ag}(\text{CN})_2}^-$	9,8	264	37,2	750
$\lg c_{\text{S}^{2-}}$	96,4	26,1	362	1450
$\lg b_{\text{R}}$	19,4	95,9	72,8	1,2
$b_{\text{R}}^0$	5,5	27,4	20,8	0,35



Буферные свойства определены по формулам (4) и (5) из работы [2]. При нахождении производных по  $\lg S$  нужно учесть, что в (6) индекс суммирования изменяется от 0 как и в [6]

$$\frac{\partial x_0}{\partial \lg S} = 2,3 S \frac{1}{\gamma_{00}}.$$

В данной задаче вещество  $B_0$  — осадок, поэтому при вычислении по формуле (11) суммировать нужно от  $j=1$ . Вычисление производных  $\frac{\partial b_R^0}{\partial b_i^0}$  и  $\frac{\partial b_R^0}{\partial \lg S}$  по (11) и (13) объяснений не требует.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаевский А. А. Аналоги буферной емкости в протонных равновесиях. — «Журн. физ. хим.», 1969, т. 43, с. 1859—1861.
2. Мухина Т. П., Рудная Л. Е., Бугаевский А. А. Расчет равновесий в сложных системах. *Сообщение 4*. Оценка буферных свойств системы. — «Журн. аналит. хим.», 1970, т. 25, с. 640—645.
3. Бугаевский А. А., Дунай Б. А. Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов на электронных цифровых вычислительных машинах. — «Журн. аналит. хим.», 1971, т. 26, с. 205—209.
4. Бугаевский А. А., Рудная Л. Е., Мухина Т. П. Расчет равновесий в сложных системах. *Сообщение 8*. Влияние ошибок в начальных концентрациях на точность результатов расчета равновесного состава. — «Журн. аналит. хим.», 1972, т. 27, с. 1675—1679.
5. Мухина Т. П., Бугаевский А. А., Рудная Л. Е. Расчет равновесий в сложных системах. *Сообщение 9*. Передача ошибок от констант закона действия масс к равновесным концентрациям. — «Журн. аналит. хим.», 1972, т. 27, с. 1680—1686.
6. Рудная Л. Е., Бугаевский А. А., Мухина Т. П. Расчет равновесий в сложных системах. *Сообщение 6*. Расчет начальной концентрации вещества при специальном условии, заданном для другого вещества. — «Журн. аналит. хим.», 1971, т. 26, с. 5—10.
7. Бугаевский А. А. Расчет равновесий в сложных системах. *Сообщение 3*. Применение координат реакций для вычисления равновесного состава систем любого типа. — «Журн. аналит. хим.», 1970, т. 25, с. 405—411.
8. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л., «Химия», 1967, 328 с.

УДК 541.121 : 532.77

Т. П. МУХИНА,  
Л. Е. РУДНАЯ,  
А. А. БУГАЕВСКИЙ, канд. хим. наук

## ИЗМЕНЕНИЕ БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ ПРИ УЧЕТЕ НОВОЙ РЕАКЦИИ

С равновесным составом сложных систем связаны их обобщенные буферные свойства [1], необходимые для изучения возможностей управления этим составом и влияния на него различ-

ных загрязнений, а также оценки точности типичных расчетов равновесий [2].

При вычислении обобщенных буферных свойств главную роль играет матрица буферности [3, 4], состоящая из производных логарифмов равновесных концентраций частиц базиса по их начальным концентрациям. После расчета матрицы буферности методом [3] с упрощениями может возникнуть необходимость в уточнении ее элементов, особенно в том случае, когда упрощения не совсем законны, т. е. неучтенная реакция заметно влияет на систему. Аналогичная ситуация возникает при изучении буферных свойств системы с меняющимся числом реакций: нужно, например, сравнить буферность системы, в которой одна из реакций (не обязательно минорная [3]) заторможена после достижения системой равновесия, с буферностью той же системы при смещениях всех реакций.

Эти задачи можно решать, не повторяя заново всех вычислений. Прием такого уточнения получим из преобразования обратных матриц буферности — матриц Якоби  $W$  в методе Бринкли [4]. После учета дополнительной  $r$ -й реакции запишем

$$W = W^0 + 2,3 c_r v \tilde{v}, \quad (1)$$

где  $W^0$  характеризует буферные свойства в системе  $r-1$  реакций;  $c_r$  — равновесная концентрация небазисной частицы  $A_r$  [3];  $v$  — столбец стехиометрических коэффициентов в  $r$ -й реакции;  $\sim$  — знак транспонирования.

По математическим свойствам матрица буферности похожа на матрицу ошибок в регрессионном анализе [5, с. 195]. Данное сходство объясняется тем, что сходны и формулы для вычисления их обратных матриц (матрицы Якоби в методе Бринкли и информационной матрицы Фишера [6, с. 215]), роль весов играют концентрации базисных частиц [3, 4], а роль коэффициентов условных уравнений — стехиометрические коэффициенты реакций. Добавление реакции в уравнении (1) аналогично добавлению нового уравнения в регрессионном анализе. Тогда для обратных матриц можно использовать формулу, выведенную для пересчета дисперсий [6, с. 257]:

$$B = \left( E - \frac{2,3 c_r B^0 v \tilde{v}}{1 + 2,3 c_r \tilde{v} B^0 v} \right) B^0, \quad (2)$$

где  $B^0 = (W^0)^{-1}$  — матрица буферности для системы  $r-1$  реакций;  $E$  — единичная матрица.

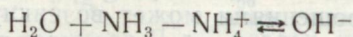
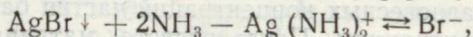
Из формулы (2) видно, что стоящие на диагонали производные  $\frac{dlq_b}{db_j^0}$  [3] уменьшаются при введении новой реакции, по-



скольку  $B^0$  — положительно определенная матрица. Обратные им величины — обобщенные буферные емкости — возрастают.

**Пример.** 0,05M раствор  $\text{NH}_3$  над осадком  $\text{AgBr} \downarrow$ .

Расчет равновесного состава по методу [7] с учетом реакций



дал равновесные концентрации  $[\text{NH}_3] = 0,0461$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] = 1,48 \cdot 10^{-4}$ ,  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 8,96 \cdot 10^{-4}$ . Если нас интересует растворимость осадка, вторая реакция играет подчиненную роль. Предположим, что матрица буферности вычислена по методу [3] только для частиц  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  и  $\text{NH}_3$ . Как учесть влияние второй реакции на буферные свойства системы? Во второй реакции появляется новая частица базиса  $\text{NH}_4^+$ . Поэтому прежде всего нужно увеличить размер вычисленной матрицы буферности на один столбец и одну строку, соответствующие этой частице. Поскольку в исходном приближении влияние  $\text{NH}_4^+$  на концентрации других частиц базиса отсутствует, недиагональные элементы расширяемой матрицы равны нулю, а на диагонали стоит полученная без учета сдвига реакций производная

$$\frac{\partial \ln[\text{NH}_4^+]}{\partial c^0_{\text{NH}_4^+}} = \frac{1}{2,3[\text{NH}_4^+]}$$

$$B^0 = \begin{vmatrix} 9,21 & 9,18 & 0 \\ 9,18 & 1600 & 0 \\ 0 & 0 & 486 \end{vmatrix}$$

После подстановки в (2)  $\bar{v} = (10-1)$ ,  $c_r = 8,96 \cdot 10^{-4}$  и  $B^0$  получаем

$$B = \begin{vmatrix} 9,11 & 9,09 & 4,56 \\ 9,09 & 1600 & 4,55 \\ 4,56 & 4,55 & 245 \end{vmatrix}$$

Изменения элементов этой матрицы, не относящиеся непосредственно к новой частице базиса, не превосходят 10%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаевский А. А. Аналоги буферной емкости в протонных равновесиях. — «Журн. физ. хим.», 1969, т. 43, с. 1859—1861.
2. Бугаевский А. А., Рудная Л. Е., Мухина Т. П. Расчет равновесий в сложных системах. Сообщение 8. Влияние ошибок в начальных концентрациях на точность результатов расчета равновесного состава. — «Журн. аналит. хим.», 1972, т. 27, с. 1675—1679.

3. Мухина Т. П., Рудная Л. Е., Бугаевский А. А. Расчет равновесий в сложных системах. *Сообщение 4*. Оценка буферных свойств системы. — «Журн. аналит. хим.», 1970, т. 25, с. 640—645.
4. Бугаевский А. А., Дунай Б. А. Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов на электронных и цифровых вычислительных машинах. — «Журн. аналит. хим.», 1971, т. 26, с. 205—209.
5. Худсон Д. Статистика для физиков. М., «Мир», 1970, 296 с
6. Федоров В. В. Последовательные методы планирования экспериментов при изучении механизма явлений. — В сб. «Новые идеи в планировании эксперимента», под ред. Налимова В. В. М., «Наука», 1969, с. 209—263.
7. Бугаевский А. А. Расчет равновесий в сложных системах. *Сообщение 3*. Применение координат реакций для вычисления равновесного состава систем любого типа. — «Журн. аналит. хим.», 1970, т. 25, с. 405—411.

УДК 541.13

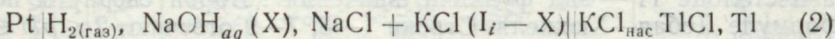
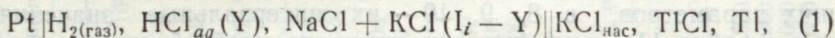
А. З. КАФТАНОВ

## НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ЦЕПЯМ С ПЕРЕНОСОМ

Существующий метод стандартизации цепей с переносом [1, 2, 3] весьма ограничивает их применение для изучения взаимодействий в растворе. Известно, например, что рН не равно  $p(H_3O^+)$  и является инструментальной величиной, обусловленной многими предположениями [1, 2, 3].

В работе [4] изложен принцип стандартизации цепей с переносом, позволяющий получать несмещенные значения  $(H_3O^+)$ , для чего предложено использовать свойства растворов электролитов ( $HCl_{aq}$ ,  $NaOH_{aq}$ ), которые количественно оцениваются значением функции Бьеррума  $n_i = \pm 1$ . Этот метод является распространением на цепи с переносом способа расчета параметров равновесий, опубликованного ранее [5—8]. Авторы [9, 10] показали, что уравнения, выражающие зависимость электродвижущей силы (ЭДС) водородхлоридсеребряной цепи от концентрации электролита  $m_i$  можно преобразовать, выражая ЭДС как функцию единственного аргумента, ионной силы  $I$ , и постоянных параметров, совокупно определили  $E^0$ ,  $\gamma_{\pm}(HCl)$  и установили, что значения  $E^0$  дают необходимую и достаточную оценку электродной пары.

В настоящей работе измерены ЭДС цепей



при  $25 \pm 0,02^\circ C$  на интервале ионных сил  $0,001 \leq I \leq 3$ . Полагая в уравнении Нернста  $E_i - k \lg Y = E_i'$  для цепи (1) и  $E_i + k \lg X - 2k \lg l = E_i'$  для цепи (2), записываем

$$E_i' = E^{01} \pm k [A I_i^{1/2} (1 + B a I_i^{1/2})^{-1} + b I_i], \quad (3)$$

где  $E^{01} = E^0 + E_g$  (цепь 1);  $E^{02} = E^0 + E_g - k p W$  (цепь 2);  $E_g$  — диффузионный потенциал;  $W$  — ионное произведение воды;  $k$  —



коэффициент Нернста;  $X = C_{XL}$ ,  $Y = C_{HY}$  — постоянные концентрации сильного основания  $XL$  и сильной кислоты  $HY$ . Активность воды  $l$  для смешанного фона определяется из активностей ее для чистых фонов по формуле Фридмана [11], которая фактически выражает правило Здановского [12] применительно к растворителю, с некоторой поправкой  $\Delta$ , определяемой по диаграмме Микулина [13]:

$$\lg l(I_1, I_2) = y \lg l(I, O) + (1 - y) \lg l(O, I) + \Delta. \quad (4)$$

Линеаризация второго слагаемого в правой части (3) по формуле Тэйлора приводит к новой системе

$$E'_i \pm \left[ \frac{k A I_i^{1/2}}{1 + B a I_i^{1/2}} \right]_a \equiv E''_i = E^{o'} \pm \left[ \frac{k A B I}{(1 + B a I_i^{1/2})^2} \right]_a \Delta a \pm k b I, \quad (5)$$

линейной относительно  $E^{o'}$ ,  $\Delta a$  и  $k b$ . Сворачивая систему условных уравнений (5) по способу наименьших квадратов (СНК) и решая полученную систему нормальных уравнений, рассчитываем наивероятнейшие значения  $E^{o'}$ , параметров  $a$ ,  $b$  формулы Дебая—Хюккеля, а следовательно, и обратные отдельные коэффициенты активности  $\varphi_h$ ,  $\varphi_{oh}$  ионов  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  на фоне  $KCl$ ,  $NaCl$  и  $(KCl + NaCl)$  для взятого интервала  $I$ , их дисперсии и доверительные интервалы.

Следует отметить, что  $a$ ,  $b$  — постоянные эмпирические коэффициенты, не зависящие от  $pH$  системы, тогда как значение  $E_g$  (а следовательно, и  $E^{o'}$ ) в значительной мере зависит от  $(H_3O^+)$  и  $(OH^-)$  [1, 14—16] и постоянства этой величины можно ожидать лишь на ограниченных интервалах  $pH$ , установленных опытным путем.

Из данных табл. 1 следует, что на выбранных интервалах  $2 \leq pH \leq 2,7$  и  $11 \leq pH \leq 12$  (цепи 1, 2) изменение  $E_g$  почти не выходит за пределы фона случайных погрешностей. В столбце 1 указан номер серии измерений, в 2 — соответствующий интервал ионных сил, в 3 — постоянная для данной серии концентрация ионов ( $H_3O^+$  и  $OH^-$ ), в 4 — число степеней свободы  $k = n - 1$  (где  $n$  — число измерений), в 5, 6, 7 — дисперсии соответствующих параметров, в 8, 9, 10 — их интервальные значения, а в столбце 11 — вид функции, значения которой свернуты по формуле Дебая—Хюккеля. Строки 1—3, 7—9 отвечают  $2 \leq pH \leq 2,7$ , а строки 4—6, 10—12 — интервалу  $11 \leq pH \leq 12$ .

В табл. 2 представлены результаты расчета  $E^{o'}$ ,  $a$  и  $b$  на различных интервалах ионной силы  $I$  вдоль кривой  $E = f(I)$ , усредненной по 24 титрованиям.  $E^{o'}$  и  $\bar{b}$  сохраняют постоянное значение вдоль кривой, а параметр  $\bar{a}$  изменяется практически очень мало. Это указывает, что  $E^{o'}$ ,  $a$  и  $b$  есть действительно константы уравнения (3), и подтверждает правомерность их расчета по СНК.

Таблица 1

Результаты совокупного расчета параметров  $E_{01}$  цепей (1, 2),  $a$ ,  $b$ , которые входят в (3), на ЭЦВМ М-20

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$j$	$i$	$(Y, X) \cdot 10^3$	$k$	$s_E^2 \cdot 10^9$	$s_a^2 \cdot 10^3$	$s_b^2 \cdot 10^7$	$\bar{E}_{01} \pm \epsilon_{0,95}$	$a \pm \epsilon_{0,95}$	$b \pm \epsilon_{0,95}$	
1	0,005—3,000	5,001	29	2,21	4,61	5,10	0,5697 $\pm 0,0_{31}$	5,3 $\pm 0,1$	-0,142 $\pm 0,0_{22}$	$\varphi_h$ (KCl)
2	0,010—2,700	10,00	5	2,88	32,9	20,8	0,5699 $\pm 0,0_{31}$	5,7 $\pm 0,5$	-0,137 $\pm 0,0_{24}$	
3	0,002—3,200	2,007	8	11,5	26,6	17,0	0,5694 $\pm 0,0_{32}$	5,5 $\pm 0,4$	-0,142 $\pm 0,0_{22}$	
4	0,005—3,000	4,900	20	0,807	0,536	5,04	0,56918 $\pm 0,0_{47}$	2,00 $\pm 0,05$	-0,152 $\pm 0,0_{21}$	$\varphi_{oh}$
5	0,010—2,700	9,624	5	7,30	5,41	54,4	0,5705 $\pm 0,0_{34}$	2,08 $\pm 0,02$	-0,150 $\pm 0,0_{26}$	
6	0,001—3,200	0,9637	5	7,42	4,65	37,5	0,5706 $\pm 0,0_{32}$	2,04 $\pm 0,02$	-0,146 $\pm 0,0_{25}$	
7	0,005—3,000	5,000	23	0,72	0,391	1,35	0,56987 $\pm 0,0_{46}$	3,41 $\pm 0,04$	-0,2570 $\pm 0,0_{48}$	$\varphi_h$ (NaCl)
8	0,010—2,700	10,00	11	1,41	1,57	5,7	0,56964 $\pm 0,0_{48}$	3,42 $\pm 0,09$	-0,256 $\pm 0,0_{22}$	
9	0,001—3,200	1,00	11	1,92	2,30	4,33	0,5692 $\pm 0,0_{31}$	3,8 $\pm 0,1$	-0,251 $\pm 0,0_{21}$	
10	0,005—3,000	5,000	23	0,350	0,197	3,16	0,56910 $\pm 0,0_{44}$	1,68 $\pm 0,03$	-0,151 $\pm 0,0_{21}$	$\varphi_{oh}$
11	0,010—2,700	10,000	11	0,772	0,641	16,6	0,56905 $\pm 0,0_{46}$	1,67 $\pm 0,06$	-0,151 $\pm 0,0_{23}$	
12	0,0005—3,200	0,500	11	3,146	2,01	19,1	0,5692 $\pm 0,0_{31}$	1,6 $\pm 0,1$	-0,150 $\pm 0,0_{23}$	

Таблица 2

Расчет  $\bar{E}_{01}$ ,  $a$ ,  $b$  на разных участках кривой  $E = f(I)$  для  $Y = 0,005$ 

$j$	$i$	$I$	$k$	$10^9 \cdot s_E^2$	$10^3 \cdot s_a^2$	$10^7 \cdot s_b^2$	$E_j \pm \epsilon_{0,95}$	$a_j \pm \epsilon_{0,95}$	$b_j \pm \epsilon_{0,95}$
1	1—9	0,005—0,500	23	7,715	7,367	70,49	0,5698 $\pm 0,0_{32}$	3,60 $\pm 0,2$	-0,250 $\pm 0,0_{25}$
2	1—12	0,005—1,000	23	4,008	2,221	14,64	0,5699 $\pm 0,0_{31}$	3,4 $\pm 0,1$	-0,256 $\pm 0,0_{23}$
3	1—15	0,005—2,000	23	1,106	0,679	11,59	0,56981 $\pm 0,0_{37}$	3,59 $\pm 0,05$	-0,253 $\pm 0,0_{22}$
4	1—19	0,005—3,000	23	0,720	0,391	1,35	0,56987 $\pm 0,0_{46}$	3,41 $\pm 0,04$	-0,257 $\pm 0,0_{21}$



Расчет  $\overline{E^{01}}$   $a$ ,  $b$  для смешанных фонов (KCl+NaCl).

$j$	$\frac{\text{MKCl}}{\text{MNaCl}}$	$k$	$10^9 \cdot s_{\overline{E}}$	$10^8 \cdot s_{\overline{a}}$	$10^7 \cdot s_{\overline{b}}$
1	2	3	4	5	6
1	0 : 10	23	0,721	0,391	1,35
2	1 : 9	11	1,46	1,72	4,28
3	2 : 8	11	1,24	1,53	3,41
4	3 : 7	11	2,80	3,62	7,15
5	4 : 6	11	2,34	3,57	5,36
6	5 : 5	11	1,97	2,48	3,96
7	6 : 4	11	1,60	2,51	3,43
8	7 : 3	11	2,85	4,69	5,85
9	8 : 2	11	6,53	11,4	12,9
10	9 : 1	11	6,15	11,2	11,5
11	10 : 0	29	2,21	4,61	5,10
12	0 : 10	23	0,350	0,197	3,16
13	3 : 7	11	9,93	6,31	7,78
14	5 : 5	11	9,93	7,89	52,3
15	7 : 3	11	9,93	7,35	8,92
16	10 : 0	20	0,807	0,536	5,04

Продолжение таблицы 3

$j$	$\overline{E_j^{01}} \pm \epsilon_{0,95}$	$\overline{a_j} \pm \epsilon_{0,95}$	$\overline{b_j} \pm \epsilon_{0,95}$
7	8	9	10
1	$0,56987 \pm 0,0,6$	$3,41 \pm 0,04$	$-0,257 \pm 0,0,1$
2	$0,56961 \pm 0,0,8$	$3,61 \pm 0,09$	$-0,244 \pm 0,0,1$
3	$0,56964 \pm 0,0,7$	$3,74 \pm 0,09$	$-0,233 \pm 0,0,1$
4	$0,5696 \pm 0,0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$-0,222 \pm 0,0,2$
5	$0,5696 \pm 0,0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$-0,208 \pm 0,0,2$
6	$0,5696 \pm 0,0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$-0,199 \pm 0,0,1$
7	$0,56963 \pm 0,0,8$	$4,5 \pm 0,1$	$-0,187 \pm 0,0,1$
8	$0,5697 \pm 0,0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$-0,176 \pm 0,0,1$
9	$0,5700 \pm 0,0,2$	$4,6 \pm 0,2$	$-0,166 \pm 0,0,2$
10	$0,5700 \pm 0,0,2$	$4,8 \pm 0,1$	$-0,154 \pm 0,0,1$
11	$0,5697 \pm 0,0,1$	$5,3 \pm 0,1$	$-0,142 \pm 0,0,2$
12	$0,56910 \pm 0,0,4$	$1,68 \pm 0,03$	$-0,151 \pm 0,0,1$
13	$0,5695 \pm 0,0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$-0,152 \pm 0,0,5$
14	$0,5695 \pm 0,0,2$	$1,9 \pm 0,2$	$-0,151 \pm 0,0,5$
15	$0,5698 \pm 0,0,2$	$1,9 \pm 0,2$	$-0,152 \pm 0,0,5$
16	$0,56918 \pm 0,0,7$	$2,00 \pm 0,05$	$-0,152 \pm 0,0,2$

Табл. 3 содержит значения параметров  $\overline{E^{01}}$ ,  $a$  и  $b$  для смешанного фона (KCl+NaCl) при различных молярных соотношениях KCl и NaCl.

Данные этой работы составляют некоторое экспериментальное обоснование метода [4], который можно распространить и на другие цепи (например, вольты — цепи), на другие электролиты и растворители, если в этих системах значение  $n_i = \pm 1$ .

Автор благодарит Н. П. Комаря за идейное руководство, а Б. А. Дуная и В. Н. Поднос — за программирование и вычисления на ЭЦВМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л., «Химия», 1972, 398 с.
2. Ion-Selective Electrodes, R. A. Durst, Ed.. NBS Special Publication 314. Washington, 1969, p. 191—214.
3. ГОСТ 10170—62. Шкала рН водных растворов.  
ГОСТ 10170—62. Растворы буферные образцовые.
4. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах кислот и оснований средней силы. — Сб. «Очерки современной геохимии и аналитической химии», М., 1972, с. 604—610.
5. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. Протонизация слабых оснований. — ЖНХ, 1967, т. 12, с. 1265—1274.
6. Комарь Н. П., Мусаилов О. С., Ты Вьет Шанг. Исследование протонизации сукцинат-иона. — ЖАХ, 1967, т. 22, с. 973—983.
7. Комарь Н. П., Мусаилов О. С., Нгуен Суан Тху. Исследование протонизации бензоат-иона. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2908—2912.
8. Мусаилов О. С., Дунай Б. А., Комарь Н. П. Исследование ионизации тиогликолевой кислоты. — ЖАХ, 1968, т. 23, с. 481—492.
9. Комарь Н. П., Кафтанов А. З. О параметрах цепи без переноса. — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 2086—2089.
10. Комарь Н. П., Кафтанов А. З., Дунай Б. А. Измерение  $E^0$  и  $\lg \gamma_{\pm}$  соляной кислоты на фоне хлорида калия в цепи без переноса. — «Электрохимия», 1972, т. 8, с. 1177—1179.
11. Fridman H. L., J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, p. 1351—1370.
12. Здановский А. Б. Закономерности в изменениях свойств смешанных растворов. — «Труды Соляной лаборатории АН СССР», вып. 6, М., 1936, с. 153—167.
13. Микулин Г. И. Графо-аналитическая обработка изопиестических измерений давления пара смешанных растворов электролитов. — Сб. «Вопросы физической химии растворов электролитов», Л., 1968, с. 239—255.
14. Michaelis L., Hydrogen Ion Concentration, Baltimore, 1926, ch. 7.
15. Biederman G., Sillen L. G., Arkiv Kemi., 1953, vol. 5, p. 425—439.
16. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta chem. Scand., 1956, vol. 10, p. 957—970.

УДК 547.831

А. Л. ГЕРШУНС, канд. хим. наук,  
Г. Ф. СУДАРЕВА

#### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗТИАЗОЛА

Гетероциклические серусодержащие соединения до сих пор являются спорными объектами в теоретическом изучении.

Экспериментальные исследования S-гетероциклов обнаружили их сходство по физическим и химическим свойствам с соответствующими ароматическими соединениями. Первыми по-



пытками теоретически объяснить это сходство были работы Уэланда и Паулинга [1]. По их представлениям, атом серы составляет в молекулярный секстет тиофена два  $3p$ -электрона и замена —  $\text{CH}=\text{CH}$ -группы атомом серы заметно не возмущает  $\pi$ -электронную систему молекулы, что находилось в согласии с данными расчетов на основе простого метода Хюккеля.

В 1939 г. Паулинг и Шумакер, изучая молекулу тиофена методом валентных связей, предложили «резонансные гибриды», в которых атом серы за счет  $3d$ -орбиталей увеличивает число валентных орбиталей. Это означало, что благодаря небольшому энергетическому барьеру между  $3p$ - и  $3d$ -орбиталями, последние участвуют в связывании.

Позднее Лонгвет — Хиггинс показали, что  $3d$ - и  $3p$ -орбитали образуют три гибридные  $pd^2$ -орбитали, две из которых по своим свойствам подобны  $p_z$ -орбиталям соседних атомов углерода. Такой подход давал качественное объяснение сходства атома серы и —  $\text{CH}=\text{CH}$ -группы в сопряженных системах. Количественным тому доказательством явилась однозначность кулоновских интегралов атомов серы и углерода. Идея Лонгвет — Хиггинса была использована во многих теоретических исследованиях аналогичных соединений [2, 3].

Однако ряд авторов показал, что включение в сопряжение  $d$ -орбиталей атома серы не только усложняет расчеты, но и ведет к ошибочным результатам [1, 4]. Наконец, существует гипотеза, что вклад  $d$ -орбиталей атома серы в МО основного состояния невелик, но их влияние сказывается в расчетах электронных спектров [3, 5]. Таким образом, можно принять, что расчет основного состояния  $S$ -гетероциклов возможен без учета  $d$ -орбиталей атома серы. В настоящей работе на основе этой схемы методом Хюккеля рассчитана молекула бензтиазола. Параметры заимствованы из работы [4]. Критерием в оценке результатов расчета послужили экспериментальные данные о реакционной способности бензтиазола [5, 6].

Молекула бензтиазола представляет собой плоскую сопряженную систему, несколько возмущенную введением в кольцо гетероатомов серы и азота. Этот вывод, сделанный на основе экспериментальных исследований, подтверждается теоретическими расчетами электронной структуры молекулы. Полная  $\pi$ -электронная система молекулы бензтиазола состоит из 10  $\pi$ -электронов и отвечает основным требованиям ароматичности: при замкнутой электронной оболочке энергия делокализации составляет  $0,326 \beta$  в расчете на один  $\pi$ -электрон, что несколько меньше, чем для нафталина ( $0,368 \beta$ ).

Одним из проявлений ароматического характера бензтиазола является способность его к реакциям ароматического замещения.

Распределение электронной плотности показывает, что все атомы углерода (за исключением мезоуглеродного атома) име-

ют отрицательные эффективные заряды, мало отличающиеся друг от друга по величине (табл. 1).

Таблица 1

Индексы реакционной способности бензтиазола

Номер атома	$F_r$	$f_N$	$f_E$	$L_N$	$L_R$	$L_E$	$q$
1	—	0,135	0,460	3,572	2,859	2,146	—0,301
2	0,448	0,595	0,164	4,155	3,312	2,464	—0,108
3	—	0,109	0,266	4,043	2,445	0,847	0,350
4	0,428	0,362	0,282	4,904	4,084	3,265	—0,032
5	0,416	0,228	0,279	4,876	4,476	4,076	—0,026
6	0,408	0,040	0,035	3,800	3,800	3,801	—0,030
7	0,446	0,422	0,422	2,839	2,462	2,084	—0,026

Расчеты энергии локализации и граничной электронной плотности показывают, что атом  $C_7$  является основным центром электрофильной атаки. Остальные атомы  $C$  менее реактивны в подобного рода реакциях. Эти выводы находятся в удовлетворительном согласии с данными о реакционной способности бензтиазола. Как указывалось в [5], в реакциях сульфирования получают: 65% 7-изомера, 28% 5-изомера, 7% 4-изомера.

Нуклеофильное замещение по тем же данным протекает в положении 2. С этим согласуются величины эффективного заряда и граничной электронной плотности атома  $C_2$ .

Данные о радикальной реакционной способности бензтиазола приведены в табл. 2.

Таблица 2

Радикальная реакционная способность бензтиазола<sup>1</sup>

Положение Характеристика	2	3	4	6 <sup>2</sup>	5
% изомера . . .	42,5	27	18,5	12	
$F$ — экспериментальный . . .	0,442	0,445	0,411	0,415	0,412
$F$ — теоретический . . . . .	0,529 (0,448)	0,432 (0,446)	0,423 (0,428)	(0,408)	(0,416)
$L_R$ — экспериментальная . . . . .	2,44	2,46	2,48	—	—
$L_R$ — теоретическая . . . . .	1,87 (3,312)	1,95 (2,462)	2,1 (4,084)	2,14 (3,800)	2,0 (4,476)

<sup>1</sup> Данные о реакционной радикальной способности бензтиазола взяты из работы [6]; в скобках приведены результаты настоящего расчета.

<sup>2</sup> Изомеры 5,6 не разделяются.



Как показывают данные табл. 2, результаты настоящего расчета находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Таким образом, расчеты показывают, что метод Хюккеля пригоден для теоретического изучения свойств основного состояния *S*-гетероциклических соединений. Однако требуется дальнейшее уточнение полуэмпирических параметров, для чего необходимы результаты детального экспериментального изучения подобных соединений.

В заключение авторы выражают глубокую признательность И. В. Кривошею за консультацию и помощь в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kreevoy M. M. A Theoretical Study of 1,4-Dithianodien by the L. C. A. O. Method. J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5543—5547.
2. Koutecky J. The Calculation of the Resonance Energies of Thiopyriliun and Related Compound by a Simple Molecular Orbital Method. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1959, vol. 24, n. 5, p. 1608—1614.
3. Williams D. R., Kontnik L. T. The Importance of d-Orbitals in Determining the Ultraviolet Spectra of Cyclic Organic Sulphides. J. Chem. Soc., sec. B, 1971, n. 2, p. 312—315.
4. Zagradnik R., Parkanayi C. An Experimental and Theoretical Study of the Reactivity and Spectral Properties of Sulphur Heterocycles Derived from Alternant Hydrocarbons. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1963, vol. 28, n. 4, p. 776—798.
5. Pullman A., Metzger J. Structure Electronique et Reactiviti Chimique du Thiazole, du Benzthiazole et de leurs Derives Methyles. Bull. Soc. chim. France, 1948, n. 9—10, p. 1021—1031.
6. Vernin G., Dou H. J. M., Metzger J. Reactivite Radicaleire en Serie Benzthiazolique. Bull. Soc. Chim. France, 1970, n. 8, p. 2705—2707.

УДК 543.422.5

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук  
Н. И. ШЕВЦОВ

#### ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛО-ИОНОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ В ХЛОРОФОРМ

Практическое значение совокупного многокомпонентного анализа очевидно хотя бы из того, что его применение дает возможность контролировать примеси в различных материалах без предварительного их разделения, иногда очень трудоемкого.

Исследования, направленные на теоретическое обоснование и оптимизацию многокомпонентного анализа [1—5], в основном

относились к смеси органических веществ. Попытки использовать такой анализ к смеси металлокомплексов [6, 7] нельзя считать успешными, так как в них не использовались даже общепринятые приемы оптимизации, описанные в указанных работах, что приводит к низкой точности анализа.

Мы провели работу по подготовке необходимых данных и оптимизации методики анализа, использующей спектры поглощения внутрикомплексных соединений металло-ионов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Высокие значения коэффициентов молярного поглощения, констант распределения и устойчивость этих комплексов являются благоприятными обстоятельствами для анализа следовых концентраций.

При спектрофотометрическом анализе непосредственно измеряют оптические плотности или величины, заменяющие их: разности оптических плотностей в дифференциальном методе, отношение оптических плотностей в методе внутреннего эталона или другие комбинации [8], которые в общем случае связаны с концентрацией системой уравнений

$$F(C_i K_1 \dots K_p, D_1 \dots D_N) = 0,$$

где  $K_j$  — параметры, определяемые по измерениям искусственных смесей спектрально чистых веществ (в нашем случае коэффициенты молярного поглощения  $\varepsilon_j$ ).

Исходя из аддитивности оптической плотности можно для определения неизвестных концентраций  $C_j$  составить уравнение

$$D_i = \sum_{j=1}^n K_{ij} C_j. \quad (1)$$

Здесь  $D_i$  — оптическая плотность для  $i$ -й длины волны или в матричной форме  $\bar{D} = K\bar{C}$ . Решение такой системы с использованием требования наименьших квадратов [3] будет иметь вид

$$\bar{C} = (\tilde{K}K)^{-1} \tilde{K}\bar{D} = M\bar{D}, \quad (2)$$

где  $K$  — транспонированная матрица.

Матрица  $M$  вычисляется один раз и в дальнейшем используется в расчете концентраций. Исследованиями по оптимизации многокомпонентного анализа показано, что лучшие результаты получаются при максимальном значении определителя матрицы  $M$ . Однако поиски экспериментальных условий, обеспечивающих это требование, очень затруднительны [9, 10].

Мы предлагаем улучшить обусловленность матрицы  $M$  путем исключения при измерениях  $D_i$  тех участков длин волн, при которых изменение коэффициентов молярного поглощения от длины волны  $\lambda$  имеет подобный характер, хотя бы для двух



Коэффициенты молярного поглощения металлокомплексов, экстрагируемых в хлороформ с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (НА) ( $n$  — число измерений)

$\lambda_{\text{нм}}$	$\text{FeA}_2, n=8$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-4}$	$\text{CoA}_2, n=7$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-4}$	$\text{NiA}_2, n=8$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-4}$	НА, $n=6$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\text{нм}}$	$\text{FeA}_2, n=8$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-4}$	$\text{CoA}_2, n=7$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-4}$	$\text{NiA}_2, n=8$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-4}$	НА, $n=6$ $(\varepsilon \pm \Delta) \cdot 10^{-3}$
405	$1,60 \pm 0,02$	$1,35 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,01$	$10,04 \pm 0,03$	520	$2,10 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$	$3,67 \pm 0,02$	$2,26 \pm 0,05$
410	$1,51 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,04$	$1,53 \pm 0,01$	$10,54 \pm 0,05$	525	$1,90 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$	$4,21 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,03$
415	$1,44 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,01$	$11,24 \pm 0,04$	530	$1,78 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$	$4,22 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$
420	$1,38 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,01$	$11,40 \pm 0,06$	535	$1,70 \pm 0,01$	$1,25 \pm 0,01$	$3,73 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
425	$1,34 \pm 0,01$	$1,96 \pm 0,03$	$1,15 \pm 0,01$	$11,92 \pm 0,06$	540	$1,65 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,01$	$3,30 \pm 0,01$	—
430	$1,32 \pm 0,01$	$2,11 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,02$	$12,46 \pm 0,09$	545	$1,60 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,02$	—
435	$1,31 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,01$	$13,06 \pm 0,02$	550	$1,55 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,01$	$3,32 \pm 0,01$	—
440	$1,30 \pm 0,01$	$2,32 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$	$13,62 \pm 0,13$	555	$1,47 \pm 0,01$	$1,57 \pm 0,01$	$3,77 \pm 0,02$	—
445	$1,29 \pm 0,01$	$2,36 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,01$	$14,39 \pm 0,04$	560	$1,41 \pm 0,01$	$1,67 \pm 0,02$	$4,27 \pm 0,02$	—
450	$1,28 \pm 0,01$	$2,39 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$	$15,32 \pm 0,02$	565	$1,33 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,01$	$4,96 \pm 2,01$	—
455	$1,23 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,01$	$16,15 \pm 0,07$	570	$1,28 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,01$	$4,69 \pm 0,01$	—
460	$1,37 \pm 0,01$	$2,26 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,02$	$16,90 \pm 0,05$	575	$1,18 \pm 0,01$	$2,16 \pm 0,01$	$3,20 \pm 0,01$	—
465	$1,51 \pm 0,02$	$2,09 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,02$	$17,15 \pm 0,08$	580	$1,09 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,01$	$2,11 \pm 0,01$	—
470	$1,66 \pm 0,01$	$1,83 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$	$17,27 \pm 0,05$	585	$0,96 \pm 0,01$	$2,18 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,11$	—
475	$1,78 \pm 0,01$	$1,55 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,01$	$16,76 \pm 0,07$	590	$0,86 \pm 0,002$	$2,10 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,01$	—
480	$1,91 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,01$	$1,43 \pm 0,01$	$16,41 \pm 0,09$	595	$0,75 \pm 0,002$	$1,97 \pm 0,01$	—	—
485	$2,07 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,02$	$15,88 \pm 0,04$	600	$0,67 \pm 0,002$	$1,91 \pm 0,01$	—	—
490	$2,30 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$	$2,04 \pm 0,01$	$14,77 \pm 0,05$	605	$0,56 \pm 0,002$	$1,88 \pm 0,01$	—	—
495	$2,57 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,01$	$13,20 \pm 0,11$	610	$0,50 \pm 0,002$	$1,89 \pm 0,01$	—	—
500	$2,76 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,01$	$2,34 \pm 0,01$	$10,79 \pm 0,07$	615	$0,44 \pm 0,002$	$1,93 \pm 0,01$	—	—
505	$2,81 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,01$	$2,47 \pm 0,01$	$7,95 \pm 0,04$	620	$0,40 \pm 0,004$	$1,95 \pm 0,01$	—	—
510	$2,64 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$	$2,73 \pm 0,01$	$5,34 \pm 0,04$	625	$0,35 \pm 0,001$	$1,92 \pm 0,01$	—	—
515	$2,36 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$	$3,12 \pm 0,01$	$3,19 \pm 0,02$	630	—	$1,85 \pm 0,01$	—	—

компонентов из  $n$  (рисунок, 460—505 нм для  $\text{FeA}_2$  и  $\text{NiA}_2$ , 480—500 нм для  $\text{CoA}_2$  и НА и т. п.).

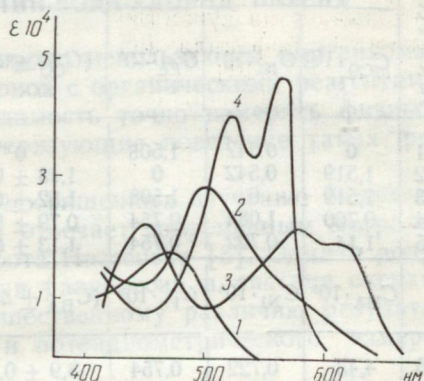
В таком случае в матрице  $M$  появляются строки, связанные между собой зависимостью, близкой к линейной. Тогда, как следует из свойств определителя, даже при существенном отличии абсолютных значений  $K$  (критерий оптимизации в [11, 12]) матрица  $M$  будет плохо обусловленной.

И действительно, результаты анализа искусственных смесей  $\text{NiA}_2$ ,  $\text{FeA}_2$  и НА в области длин волн 460—505 нм дают явно неудовлетворительные результаты, в то время как в области 545—590 нм, где нет подобия в изменениях  $\varepsilon$  от  $\lambda$ , результаты, по нашему мнению, хорошие.

Вероятно, по этой же причине в работе [13] возникали трудности при оптимизации анализа органических веществ.

Коэффициенты молярного поглощения 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и его комплексов с металло-ионами в хлороформе измерялись в условиях, предложенных в [6], и их средневероятные величины приведены в табл. 1.

Анализ искусственных смесей и проверка аддитивности оптических плотностей в них проводились в тех же условиях, что и измерение коэффициентов молярного поглощения. Результаты приведены в табл. 2 и 3. Искусственные смеси готовились из чистых металлов, все реактивы использовались квалификации «хч» или дополнительно очищались.



Спектры поглощения в хлороформе: 1 — 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (НА); 2 —  $\text{FeA}_2$ ; 3 —  $\text{CoA}_2$ ; 4 —  $\text{NiA}_2$ .

Таблица 2  
Проверка аддитивности оптической плотности для смесей экстрагируемых металлокомплексов

$\lambda$ , нм	$\text{NiA}_2 + \text{FeA}_2$ $(C_1 + C_2) \cdot 10^5 = 0,542 + 1,508$		$\text{FeA}_2 + \text{CoA}_2$ $(C_1 + C_2) \cdot 10^5 = 1,508 + 1,519$		$\text{NiA}_2 + \text{CoA}_2$ $(C_1 + C_2) \cdot 10^5 = 0,542 + 1,519$	
	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{изм}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{изм}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{изм}}$
460	0,250	$0,252 \pm 0,006$	0,550	$0,560 \pm 0,009$	0,387	$0,387 \pm 0,004$
545	0,412	$0,412 \pm 0,007$	0,455	$0,457 \pm 0,005$	0,390	$0,387 \pm 0,005$
656	0,470	$0,468 \pm 0,003$	0,484	$0,483 \pm 0,004$	0,555	$0,554 \pm 0,003$
590	0,170	$0,168 \pm 0,004$	0,451	$0,453 \pm 0,003$	0,352	$0,354 \pm 0,002$



Результаты анализа искусственных смесей при удачно ( $N$  1—5,  $\lambda=540-590$  нм) и неудачно ( $N$  6, 7,  $\lambda=460-505$  нм) выбранных длинах волн, Для всех случаев  $n=10$ .

№ смесей	Задано			Найдено		
	$C_{CO} \cdot 10^5$	$C_{Ni} \cdot 10^5$	$C_{Fe} \cdot 10^5$	$(C_{CO} \pm \Delta) \cdot 10^5$	$(C_{Ni} \pm \Delta) \cdot 10^5$	$(C_{Fe} \pm \Delta) \cdot 10^5$
1	0	0,542	1,508	0*	$0,54 \pm 0,01$	$1,53 \pm 0,03$
2	1,519	0,542	0	$1,48 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,02$	0*
3	1,519	0	1,508	$1,52 \pm 0,05$	0*	$1,52 \pm 0,02$
4	0,760	1,084	0,754	$0,79 \pm 0,04$	$1,08 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,03$
5	1,14	0,722	0,754	$1,13 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$
	$C_{HA} \cdot 10^5$	$C_{Ni} \cdot 10^5$	$C_{Fe} \cdot 10^5$	$(C_{HA} \pm \Delta) \cdot 10^5$	$(C_{Ni} \pm \Delta) \cdot 10^5$	$(C_{Fe} \pm \Delta) \cdot 10^5$
6	4,43	0,722	0,754	$3,9 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,1$
7	3,5	0,43	1,508	$2,0 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,08$	$0,98 \pm 0,2$

Оптическая плотность измерялась на спектрофотометре СФ-4А, вычисления выполнены Б. А. Дунаем на ЭВМ М-20 с достоверной вероятностью 0,95.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев А. Ф. О повышении точности анализа многокомпонентных систем по спектрам поглощения. — «Зав. лаб.», 1965, т. 31, с. 677—683.
2. Дроздов-Тихомиров Л. Н. Количественный анализ многокомпонентных смесей стероидных гормонов по ИК-спектрам с использованием вычислительной техники. — «Оптика и спектроскопия», 1964, т. 17, с. 583—587.
3. Sternberg I. C., Stillo H. S., Schwendeman R. H. *Analyt. Chem.*, 1960, vol. 32, p. 84—89.
4. Spektrofotometria absorpcyjna Red. Swietoslawska J., Warszawa, 1962, 697 p.
5. Wallace R. J. *Phys. Chem.*, 1960, vol. 64, p. 899—901.
6. Püschel R., Lassner E., Katzengruber K. *Z. analyt. Chem.*, 1966, vol. 223, p. 414—419.
7. Kulichenco L. B., Espinosa E. S. *Z. analyt. Chem.*, 1964, vol. 206, p. 248—261.
8. Кеслер М. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., «Мир», 1964, 211 с.
9. Herschberg I. S. *Z. analyt. Chem.*, 1964, vol. 205, p. 180—194.
10. Wojdala T. *Chem. analit.*, 1967, vol. 12, p. 191—193.
11. Стирнс Е. И. Абсорбционная спектроскопия. М., ИЛ, 1953, 375 с.
12. Синякова А. Е., Иванов Н. П. Спектрофотометрия в химическом анализе. — ЖАХ, 1952, т. 7, с. 349—362.
13. Zscheile E. P., Murray H. C., Baker G. A., Reddicord R. G. *Analyt. Chem.*, 1962, vol. 34, 1776—1780.