

УДК 541.8

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ. I. АЦЕТОНИТРИЛ

© 1998 С.М.Кийко, В.В.Уржунцева, Е.Ф.Иванова, Ю.Н.Суров

С использованием специально разработанной методики, изучены ИК спектры растворов ацетонитрила с H_2O и D_2O , практически во всей области составов. Показано, что при концентрациях воды до 20 мол. % образование гетеромолекулярных ассоциатов ацетонитрила с водой спектрально не проявляется, что может быть косвенным указанием на микрогетерогенное строение этих систем при этих соотношениях между компонентами.

Среди методов изучения межмолекулярного взаимодействия в жидкостях существенную роль играет инфракрасная спектроскопия. Однако в случае водных растворов, особенно при значительных содержаниях воды в системах, исследователи сталкиваются с большими трудностями при интерпретации получаемых спектров. Причина этого, в первую очередь, заключается в специфических свойствах воды, а именно, в существовании широкого набора ассоциатов воды. Это приводит к появлению в ИК спектре водных растворов, практически при любых содержаниях воды, широких и плохо разрешенных полос, отвечающих валентным колебаниям молекул воды. Эти полосы представляют собой огибающую большого числа более узких полос валентных колебаний воды в ассоциатах, различающихся как по составу, так и по энергии [1-3]. Помимо этого, как правило, наблюдается существенное перекрытие полос валентных колебаний групп О-Н воды с полосами валентных колебаний групп О-Н, N-H и C-H неводных компонентов, что приводит к еще большему уширению первых и к усложнению ИК спектра в целом. В связи с этим, в литературе приводятся сведения практически только по ИК спектрам водных растворов неэлектролитов с содержанием воды, не превышающим 40 мол. %.

Нашей целью явилась разработка методики исследования ИК спектров водных растворов во всем интервале составов от чистой воды до чистого неэлектролита и ее применение к изучению ИК спектров растворов ацетонитрила (АН) в обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ИК спектроскопии всякая методика измерений связана с выбором той или иной кюветы для исследований со строго фиксированными параметрами. В случае водосодержащих систем стандартные кюветы мало пригодны, так как поглощающий слой не может быть уменьшен до величин порядка 10^{-2} мм и меньше из-за нарушения параллельности между входящей и выходящей гранями кюветы. При толщине же поглощающего слоя более $2 \cdot 10^{-2}$ мм для большинства составов водосодержащих растворов наблюдается полное поглощение, что также характерно и для пленочных кювет из полимерных материалов.

В связи с этим нами были изготовлены кюветы с толщиной поглощающего слоя менее 10^{-2} мм путем вакуумного напыления алюминия на отполированную поверхность пластинки из оптического CaF_2 . Перед напылением алюминия пластинка обезжиривалась и высушивалась в вакууме при остаточном давлении около $1 \cdot 10^{-4}$ Па. В центре напыленного слоя алюминия оставлялось окошко диаметром приблизительно 10 мм. Поглощающий слой жидкости формировался методом раздавленной капли раствора, помещенной в окошко, другой пластинкой из CaF_2 . Пластинки жестко закреплялись в держателе, после чего кювета была подготовлена к измерениям. Благодаря равномерному металлическому покрытию не происходило нарушение параллельности между входящими и выходящими гранями кюветы и слой поглощающей жидкости был одинаков на протяжении измерения всей серии растворов.

При использовании тонких кювет для спектральных исследований, возникает дополнительная проблема связанная с учетом поверхностных эффектов, которые могут исказить получаемый спектр. Однако простейшие расчеты показывают, что поглощающий слой толщиной $1 \cdot 10^{-2}$ мм соответствует приблизительно $3.2 \cdot 10^4$ слоям молекул воды или $2.3 \cdot 10^4$ слоям АН. Если предположить, что поверхностные явления распространяются в жидкостях примерно на 100 молекулярных слоев, то вклад поверхностных явлений в спектр будет составлять менее 1%, что не должно сказываться на спектре, получаемом в таких кюветах, по сравнению со спектрами, получаемыми при использовании толстых кювет.

В настоящей работе ИК спектры растворов АН в обычной и тяжелой воде изучались на спектрофотометре Specord-75 IR, который позволяет записывать спектр в графическом виде с погрешностью $1-2 \text{ см}^{-1}$. Спектры, полученные в таком виде, непригодны для непосредственной математической обработки и поэтому требуют оцифровки, тем или иным способом, по реперным точкам. В данной работе реперными точками служили полосы поглощения полистирола, которые записывались одновременно со спектром исследуемого раствора.

Оцифровку графических изображений ИК-спектров производили следующим образом. Графические изображения ИК-спектров сканировались с разрешением 1800×1200 пикселей для формата А4. После этого производилась оцифровка полученных компьютерных изображений с помощью оригинальной программы в соотношении 1 пиксел приблизительно равняется 1 см^{-1} . На основании полученных таким образом численных данных строились новые графические изображения ИК-спектров с помощью стандартных графических компьютерных пакетов программ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2. приведены ИК спектры растворов АН в обыкновенной (H_2O) и тяжелой воде, содержащей 99.5 мол.% D_2O в области $2000-3800 \text{ см}^{-1}$, соответственно. В эту область частот попадают полосы валентных колебаний групп $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2250-2310 \text{ см}^{-1}$), $\text{O}-\text{D}$ ($2410-2600 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{H}$ ($2800-3000 \text{ см}^{-1}$) и $\text{O}-\text{H}$ ($3175-3650 \text{ см}^{-1}$). Обращают на себя внимание общие закономерности изменения ИК спектров с изменением состава растворов, характерные для растворов АН как в H_2O , так и в D_2O .

Полосы валентных колебаний групп $\text{O}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{D}$, начиная с содержания АН 20 мол.% и более, являются сложными, состоящими, по крайней мере, из трех составных полос, перекрывающихся в той или иной степени. При уменьшении

содержания АН ниже 20 мол. % в смесях эти полосы становятся неразрешенными. Отнесение составляющих полос валентных колебаний групп О-Н и О-D является сложной задачей [4,5], однако, несмотря на это, из полученных нами результатов, даже без разложения сложных полос на составляющие и привлечения спектров изученных бинарных систем в четыреххлористом углероде (что будет предметом следующего сообщения), можно сделать следующие выводы.

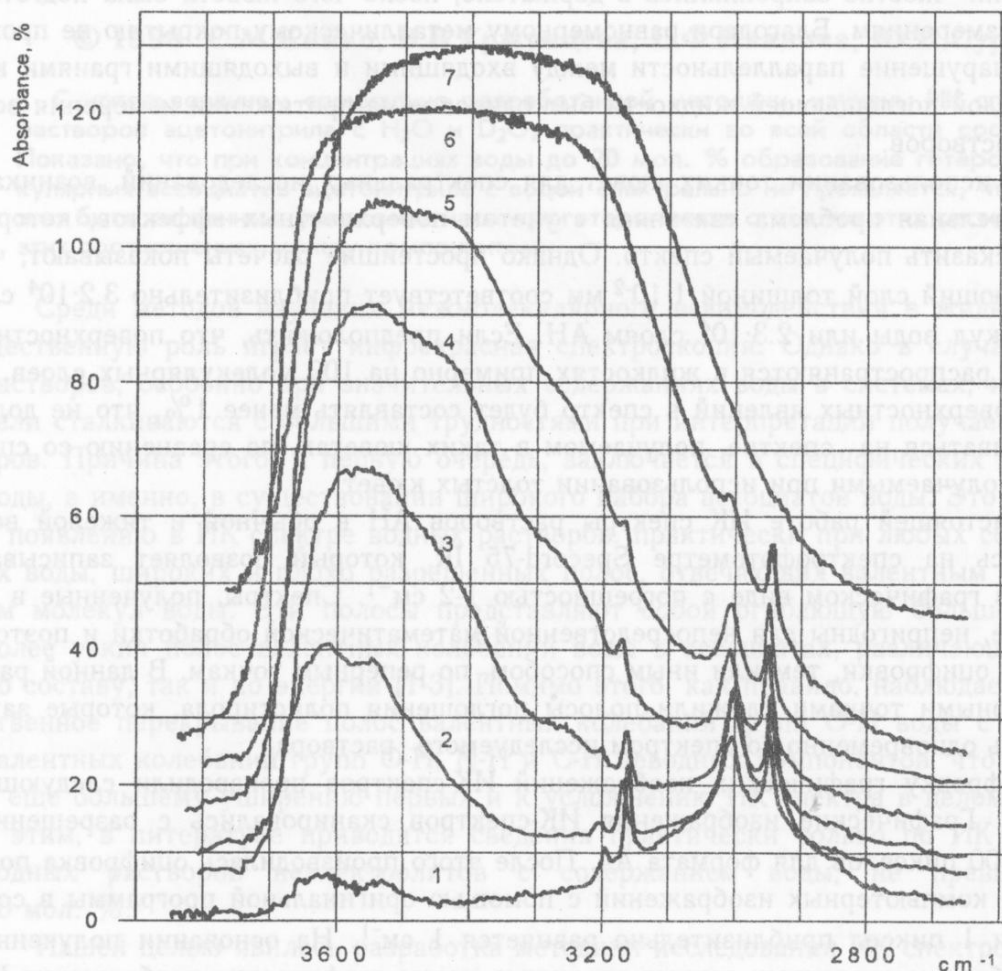


Рис. 1.

Полоса валентных колебаний ОН-групп воды в смесях АН-Н₂О.

1 - чистый АН; 2 - 90.71; 3 - 80.08; 4 - 69.82; 5 - 60.96; 6 - 20.93 мол. % АН; 7 - Н₂О.
(Интенсивности (2-7) разнесены на 5 % друг относительно друга).

Полоса валентных колебаний группы О-Н при содержании АН в смесях АН-Н₂О более 90 мол. % состоит из двух составляющих с максимумами в области 3550 и 3625 см⁻¹. В ИК спектрах растворов с содержанием АН 90 мол. % начинает проявляться составляющая с максимумом при 3400-3425 см⁻¹, а при содержании АН менее 80 мол. % в системе проявляется еще одна составляющая при 3250-3275 см⁻¹ при одновременном слиянии двух первых высокочастотных составляющих в одну с максимумом при 3550-3575 см⁻¹. При дальнейшем уменьшении содержания АН в системе эти три составляющие изменяют только свою интенсивность, при сохранении положения их максимумов.

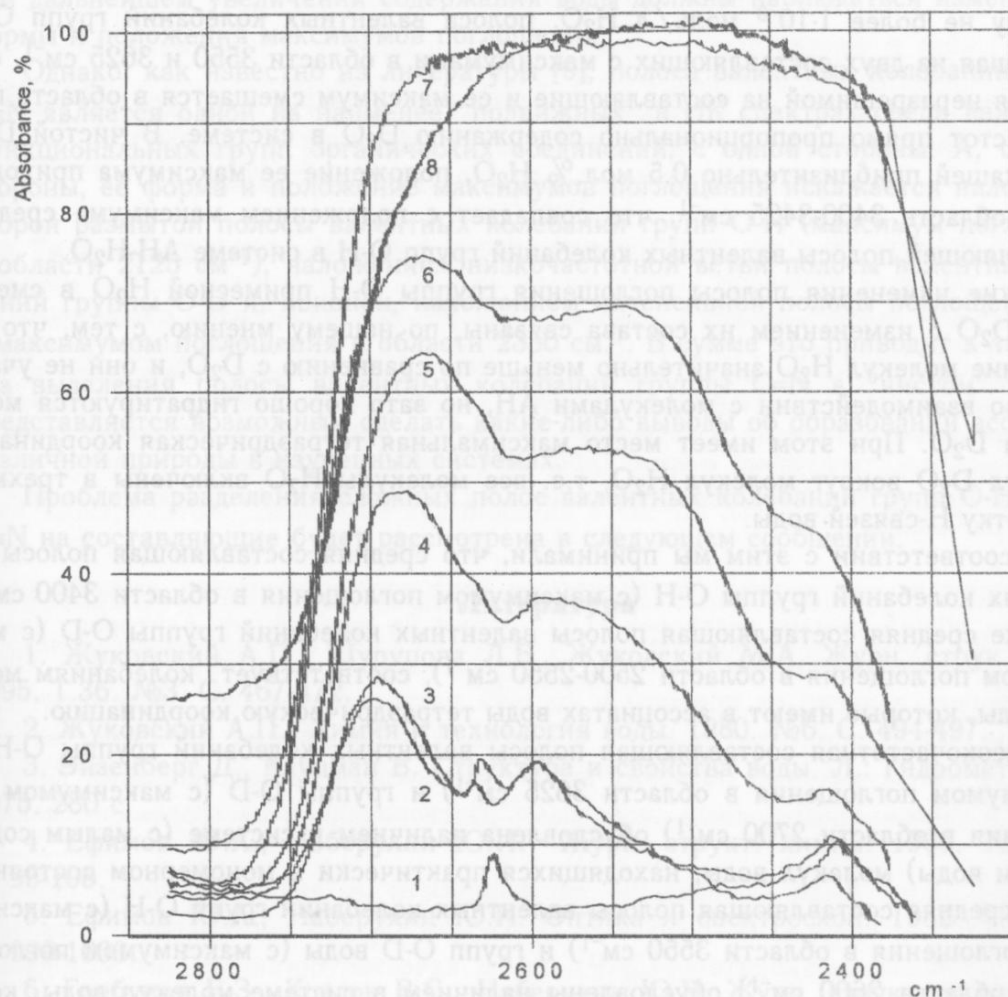


Рис. 2.

Полоса валентных колебаний O-D тяжелой воды для смеси AN-D₂O.

1 - чистый АН; 2 - 94.86; 3 - 90.26; 4 - 80.19; 5 - 70.23; 6 - 60.56; 7 - 20.22 мол. % АН, 8 - D₂O.

Аналогичная закономерность наблюдается и в случае полосы валентных колебаний группы O-D. В смесях с содержанием АН менее 90 мол. % полоса состоит из двух составляющих с максимумами при 2600 и 2700 см⁻¹. В ИК спектрах растворов с содержанием АН 80 мол. % и менее появляется третья составляющая с максимумом в области 2400 см⁻¹, а максимумы двух высокочастотных составляющих смещаются в низкочастотную область приблизительно на 50 см⁻¹. Как и в случае обычной воды, при дальнейшем уменьшении содержания АН изменяется только интенсивности составляющих полосы валентных колебаний группы O-D, в то время как положение их максимумов остается прежним.

Поскольку D₂O, которая использовалась для приготовления растворов АН, содержала незначительную примесь H₂O (около 0.5 мол. %), то исследованная система АН - D₂O, была в действительности не бинарной, а тройной с соотношением H₂O:D₂O ≈ 1:200. Можно было ожидать, что полоса соответствующая валентным колебаниям группы O-H будет претерпевать те же изменения с изменением состава.

ва системы $\text{АН-D}_2\text{O}$, что и в случае системы $\text{АН} - \text{H}_2\text{O}$. Однако из эксперимента следует, что эта полоса претерпевает совершенно иные изменения с уменьшением содержания АН в смесях $\text{АН} - \text{D}_2\text{O}$. При добавлении D_2O к чистому АН, содержащему не более $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O , полоса валентных колебаний групп О-Н, состоящая из двух составляющих с максимумами в области 3550 и 3625 см^{-1} , становится неразрешимой на составляющие и ее максимум смещается в область низких частот прямо пропорционально содержанию D_2O в системе. В чистой D_2O , содержащей приблизительно 0.5 мол. % H_2O , положение ее максимума приходится на область $3400\text{-}3425 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с положением максимума средней составляющей полосы валентных колебаний групп О-Н в системе $\text{АН-H}_2\text{O}$.

Такие изменения полосы поглощения группы О-Н примесной H_2O в смесях АН с D_2O с изменением их состава связаны, по нашему мнению, с тем, что содержание молекул H_2O значительно меньше по сравнению с D_2O , и они не участвуют во взаимодействии с молекулами АН, но зато хорошо гидратируются молекулами D_2O . При этом имеет место максимальная тетраэдрическая координация молекул D_2O вокруг молекул H_2O , т.е. все молекулы H_2O включены в трехмерную сетку Н-связей воды.

В соответствии с этим мы принимали, что средняя составляющая полосы валентных колебаний группы О-Н (с максимумом поглощения в области 3400 см^{-1}), а также средняя составляющая полосы валентных колебаний группы О-D (с максимумом поглощения в области $2500\text{-}2550 \text{ см}^{-1}$), соответствует колебаниям молекул воды, которые имеют в ассоциатах воды тетраэдрическую координацию.

Высокочастотная составляющая полосы валентных колебаний группы О-Н (с максимумом поглощения в области 3625 см^{-1}) и группы О-D (с максимумом поглощения в области 2700 см^{-1}) обусловлена наличием в системе (с малым содержанием воды) молекул воды, находящихся практически в мономерном состоянии. Тогда средняя составляющая полосы валентных колебаний групп О-Н (с максимумом поглощения в области 3550 см^{-1}) и групп О-D воды (с максимумом поглощения в области 2600 см^{-1}) обусловлены наличием в системе молекул воды, которые, возможно, только частично участвуют в образовании пространственной сетки Н-связей воды или образуют некоторые другие виды ассоциатов.

Такая форма полосы валентных колебаний воды сохраняется при содержании АН в системе более 80 мол. %. При более низких содержаниях АН с низкочастотной стороны ее появляется четвертая составляющая, которая обусловлена, по нашему мнению, молекулами воды, образовавшими гетеромолекулярные ассоциаты с АН. Специфической особенностью этой составляющей является то, что она не проявляется при содержании воды менее 20 мол. %, а при более высоких содержаниях воды ее интенсивность резко увеличивается.

Из этого следует, что до определенного содержания воды в системе образования гетеромолекулярных ассоциатов АН с водой не происходит, а идет перераспределение молекул воды между мономерами, простейшими ее гомомолекулярными ассоциатами и пространственной сеткой Н-связей. Такое поведение воды в водных растворах неэлектролитов получило в литературе название "микрорасслоение" или "микрорасслоение" [6-8].

Аналогичная картина должна наблюдаться и в случае полосы валентных колебаний группы $\text{C}\equiv\text{N}$ (два узких пика с максимумами поглощения в области 2250 и 2300 см^{-1}), поскольку, если вода при малых ее содержаниях в системе не образу-

ет гетеромолекулярных ассоциатов с АН, то последний должен сохранять в этой области составов спектральные характеристики, присущие чистому АН, и только при дальнейшем увеличении содержания воды должны наблюдаться изменения ее формы и положения максимумов поглощения.

Однако, как известно из литературы [9], полоса валентных колебаний группы $C\equiv N$ является одной из наименее "подвижных" в ИК спектрах среди важнейших функциональных групп органических соединений, с одной стороны. А, с другой стороны, ее форма и положение максимумов поглощения искажается наложением второй размытой полосы валентных колебаний групп О-Н (максимум поглощения в области 2125 см^{-1}), наложением низкочастотной ветви полосы валентных колебаний группы О-Д и, наконец, наложением интенсивной полосы поглощения CO_2 с максимумом поглощения в области 2350 см^{-1} . В сумме это приводит к тому, что без выделения полосы валентных колебаний группы $C\equiv N$ в "чистом" виде не представляется возможным сделать какие-либо выводы об образовании ассоциатов различной природы в изученных системах.

Проблема разделения сложных полос валентных колебаний групп О-Н, О-Д и $C\equiv N$ на составляющие будет рассмотрена в следующем сообщении.

Литература

1. Жуковский А.П., Шурупов Л.Б., Жуковский М.А. Журн. струк. химии. 1995. Т.36. №3. С. 467-472.
2. Жуковский А.П. Химия и технология воды. 1980. №6. С. 494-497.
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975. 280 с.
4. Ефимов Ю.А., Наберухин Ю.И. Журн. структ. химии. 1980. Т.21. №3. С. 95-105.
5. Ефимов Ю.А., Наберухин Ю.И. Оптика и спектроскоп. 1982. Т.52. №6. С. 999-1003.
6. Горбунов Б.З., Козлов В.С., Наберухин Ю.И. Журн. структ. химии. 1975. Т.16. №5. С. 808-815.
7. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. Журн. структ. химии. 1975. Т.16. №5. С. 816-825.
8. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. Журн. структ. химии. 1975. Т.16. №4. С. 703-723.
9. Сидорова А.И., Кочнев И.Н., Моисеева Л.В. и др. Журн. структ. химии. 1968. Т.9. №4. С. 607-611.

Поступила в редакцию 30 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Sciences. № 2. S.M.Kiyko, V.V.Urzhuntseva, E.F.Ivanova, Yu.N.Surov. The infrared spectra of nonelectrolytic solutions of different nature in H_2O and D_2O . I. Acetonitrile.

By using specially design methods the infrared spectra of acetonitrile in H_2O and D_2O in region of organic substances composition 5 - 100 mol. % were studied. On the base of the analysis of the obtained data the authors make conclusion that at water content in the systems up to 20 mol. % the association between the acetonitrile molecules and water does not manifest in the spectra. It indirectly indicates that in the systems the solution structures are conserved on microlevel at these compositions.

УДК 541.8+546.137+547.26

РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1998 А.А.Киреев*, Т.Г.Пак**, П.В.Ефимов, В.Д.Безуглый**

Методом изотермического насыщения при 298.15 К определены растворимости перхлоратов калия, рубидия, цезия, тетраметил- и тетраэтиламмония в смешанных растворителях вода - ацетонитрил. Кондуктометрическим методом определены константы ассоциации изученных электролитов в системах с большим содержанием неводного компонента. Рассчитаны величины произведений растворимости и стандартных энергий Гиббса переноса для изученных электролитов. Установлен сложный характер изменения ΔG_{tr}° электролитов от состава смешанного растворителя.

Количественная теория растворимости относится к наименее разработанным разделам общей теории растворов [1,2]. Одним из важнейших факторов, влияющих на растворимость электролитов, является энергия сольватации ионов. Она в свою очередь зависит от природы и состава растворителей [3]. Систематическое изучение сольватации электролитов в неводных и смешанных системах является одним из путей, который позволит найти взаимосвязь сольватационных характеристик с физико-химическими свойствами растворителя и растворенного вещества.

Ранее нами были определены растворимости и энергии Гиббса переноса KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ для систем вода - дипольный апротонный растворитель (ДАР), где в качестве органического компонента были выбраны ацетон, метилэтилкетон, диметилформамид и диметилсульфоксид [4,5]. В настоящей работе изучена растворимость этих же электролитов в системе вода - ацетонитрил (АН).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения растворимости электролитов подробно описана ранее в работах [4,5]. Соли синтезировались по обменной реакции соответствующего хлорида или бромида с хлорной кислотой, после чего трижды перекристаллизовывались из бидистиллированной воды и сушились при температуре не выше 390 К до постоянной массы.

Ацетонитрил очищали по известным методикам [6,7]. Физические свойства очищенного растворителя соответствовали литературным данным.

Для определения отсутствующих в литературе данных по константам ассоциации, был проведен соответствующий кондуктометрический эксперимент (для систем, содержащих 90 и 70 объёмн.% АН). Сопротивление растворов солей измеря-

* Харьковский институт пожарной безопасности

** Украинская инженерно-педагогическая академия

лись в концентрационном интервале $3 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л в ячейках с платинированными электродами на мосте переменного тока Р-5083.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по растворимости представлены в табл.1. На их основании, с использованием рассчитанных по уравнению Дэвис средних ионных коэффициентов активности ($\gamma_{\pm}$), были вычислены произведения растворимости изученных электролитов:

$$K_{sp} = (C \cdot \alpha \cdot \gamma_{\pm})^2, \quad (1)$$

где C — концентрация соли в насыщенном растворе, α — степень диссоциации. Степень диссоциации рассчитывалась на основании значений констант диссоциации, полученных нами или заимствованными в литературе. Расчеты констант ассоциации проводили по уравнению Ли-Уитона [8,9]. Величины $pK_{дис}$ $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, $(CH_3)_4NClO_4$, в 70 % АН составили -0.10 ; -0.05 ; -0.01 ; 1.19 , а в 90 % АН: 1.23 ; 1.28 ; 1.32 ; 1.20 соответственно. В растворителях с содержанием воды более 30 об. % была установлена практически полная диссоциация изученных электролитов. Данные по диссоциации в чистом АН были заимствованы в работе [10] и составили 1.45 ; 1.50 ; 1.55 ; 1.32 .

Таблица 1. Значения растворимости (C), произведений растворимости (K_{sp}) и стандартных энергий Гиббса переноса (ΔG_{tr}°) электролитов для систем вода — ацетонитрил

Состав, объёмн % АН	C , моль/л	$K_{sp} \cdot 10^3$, $\frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2}$	ΔG_{tr}° , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	C , моль/л	$K_{sp} \cdot 10^3$, $\frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2}$	ΔG_{tr}° , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
		$KClO_4$			$RbClO_4$	
0	0.151	13.1	0	0.0715	3.27	0
10	0.168	15.1	-0.36	0.0793	3.87	-0.42
30	0.221	23.4	-1.45	0.115	7.70	-2.12
50	0.236	21.7	-1.26	0.122	6.59	-1.73
70	0.189	10.2	0.62	0.0993	3.45	-0.13
90	0.0784	1.10	6.08	0.0447	0.490	4.72
100	0.0151	0.101	12.67	0.0088	0.030	11.41
		$CsClO_4$			$(CH_3)_4NClO_4$	
0	0.0847	4.48	0	0.0755	3.62	0
10	0.0984	5.77	-0.63	0.0949	5.40	-0.99
30	0.143	10.4	-2.09	0.168	14.0	-3.36
50	0.161	10.9	-2.19	0.238	22.1	-4.49
70	0.134	5.67	-0.59	0.245	6.68	-1.52
90	0.0634	0.78	4.35	0.151	2.84	0.60
100	0.0151	0.0075	10.14	0.0661	0.72	4.00
		$(C_2H_5)_4NClO_4$				
0	0.217	25.9	0			
10	0.355	65.1	-2.28			
30	0.960	50.6	-7.36			
50	1.50	154	-10.13			
70	1.77	260	-11.41			
90	1.73	220	-11.01			
100	1.11	13.9	-6.22			

На основании значений произведений растворимости были рассчитаны стандартные энергии Гиббса переноса соответствующих ионов из воды в АН и смешанные растворители вода – АН:

$$\Delta G_{tr}^{\circ} = 2.303RT \lg(K_{sp(w)}/K_{sp(s)}), \quad (2)$$

где $K_{sp(w)}$ и $K_{sp(s)}$ – произведения растворимости в воде и неводном или смешанном растворителе соответственно. Данные по K_{sp} и ΔG_{tr}° приведены в табл.1. В связи с высокой растворимостью $(C_2H_5)_4NClO_4$ в изученных растворителях значения K_{sp} и ΔG_{tr}° для этого электролита носят оценочный характер.

На рис.1 приведены зависимости ΔG_{tr}° изученных нами электролитов от состава смешанного растворителя. На этом же рисунке приведены зависимости для $LiClO_4$, $NaClO_4$ и Ph_4AsClO_4 , соответствующие данные для которых были рассчитаны нами с использованием литературных источников [10] по уравнениям:

$$\Delta G_{tr}^{\circ}(LiClO_4) = \Delta G_{tr}^{\circ}(LiCl) + \Delta G_{tr}^{\circ}(KClO_4) - \Delta G_{tr}^{\circ}(KCl), \quad (3)$$

$$\Delta G_{tr}^{\circ}(NaClO_4) = \Delta G_{tr}^{\circ}(NaCl) + \Delta G_{tr}^{\circ}(KClO_4) - \Delta G_{tr}^{\circ}(KCl), \quad (4)$$

$$\Delta G_{tr}^{\circ}(Ph_4AsClO_4) = \Delta G_{tr}^{\circ}(Ph_4AsI) + \Delta G_{tr}^{\circ}(KClO_4) - \Delta G_{tr}^{\circ}(KI). \quad (5)$$

Характер рассматриваемых зависимостей для всех электролитов, кроме Ph_4AsClO_4 , одинаков — сначала уменьшение значений ΔG_{tr}° с ростом содержания

АН, нечетко выраженный минимум и последующий постепенный рост значений ΔG_{tr}° . Причем величины энергий Гиббса переноса имеют меньшие значения для катионов с большими радиусами. Таким образом, увеличение размера катиона является фактором, который ведёт к улучшению сольватации катионов в ацетонитриле.

В целом такой характер зависимости ΔG_{tr}° от состава растворителя характерен для систем, в которых имеет место гетеросольватация — катион лучше сольватируется одним компонентом растворителя, а анион — другим. Так, в литературе в качестве

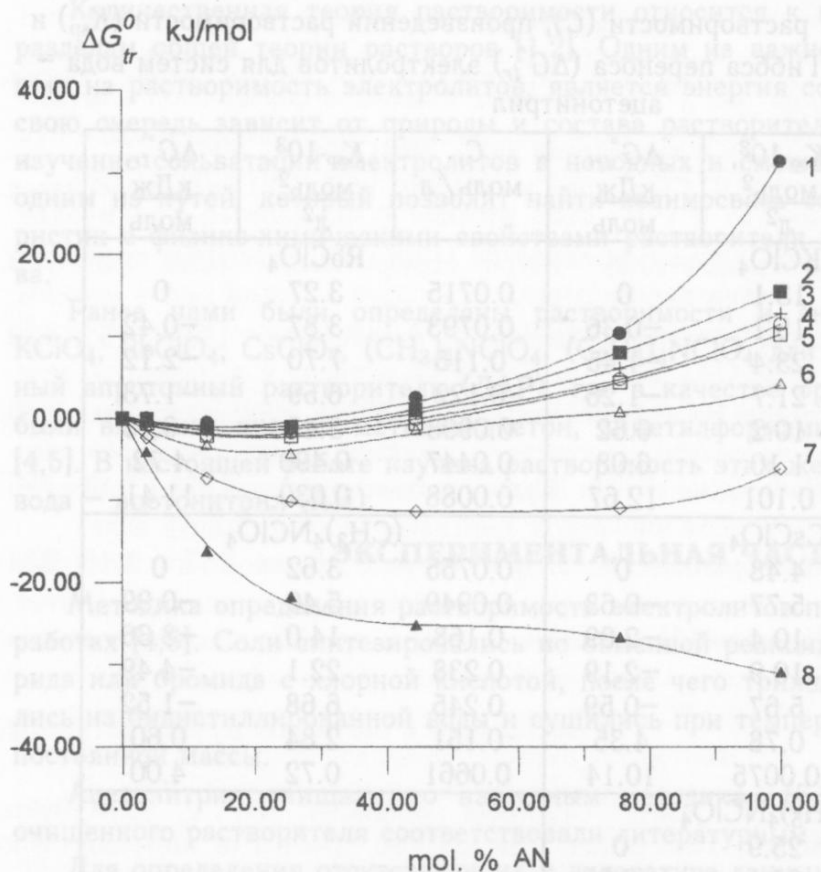


Рис.1 Зависимость ΔG_{tr}° электролитов от состава смешанного растворителя вода – ацетонитрил при 298.15 K (1– $LiClO_4$, 2– $NaClO_4$, 3– $KClO_4$, 4– $RbClO_4$, 5– $CsClO_4$, 6– $(CH_3)_4NClO_4$, 7– $(C_2H_5)_4NClO_4$, 8– Ph_4AsClO_4)

типичного примера, иллюстрирующего гетеросольватацию, приводится пример

сольватации солей серебра в смешанном растворителе вода – АН [11]. Однако в случае исследованных нами электролитов такая точка зрения не находит подтверждения. Рассчитанные нами на основании тетрафенилборат - тетрафениларсоновой гипотезы энергии Гиббса переноса катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ и анионов ClO_4^- изменяются с составом смешанного растворителя подобно суммарной зависимости для изученных нами электролитов. В то же время, в случае системы вода – ацетон, исследованной нами ранее [4,5], объяснение характера суммарной зависимости на основании представлений о гетеросольватации ионов является вполне обоснованным.

Интересным является факт близости значений ΔG_{tr}^0 для всех катионов щелочных металлов (до содержания 50 % АН разница в энергиях переноса катионов Li^+ и Cs^+ не превышает 3.5 кДж/моль). С увеличением содержания АН различия значений ΔG_{tr}^0 постепенно увеличиваются.

На рис.2 приведены зависимости ΔG_{tr}^0 от состава растворителя вода – АН для ряда электролитов с одинаковым катионом, но разными анионами (KCl , KBr , KI , KClO_4 , KPh_4). Соответствующие данные были получены на основании наших

собственных и литературных данных аналогично расчету для LiClO_4 , NaClO_4 и $\text{Ph}_4\text{AsClO}_4$. Характер зависимостей для галогенидов калия отличается от перхлората и тетрафенилбората калия. Для галогенидов наблюдается постепенный рост значений ΔG_{tr}^0 с увеличением содержания АН, для перхлората и тетрафенилбората сначала наблюдается уменьшение, а в дальнейшем возрастание энергий Гиббса переноса. Причем, так же как и для катионов, величины энергий Гиббса переноса имеют меньшие значения для анионов с

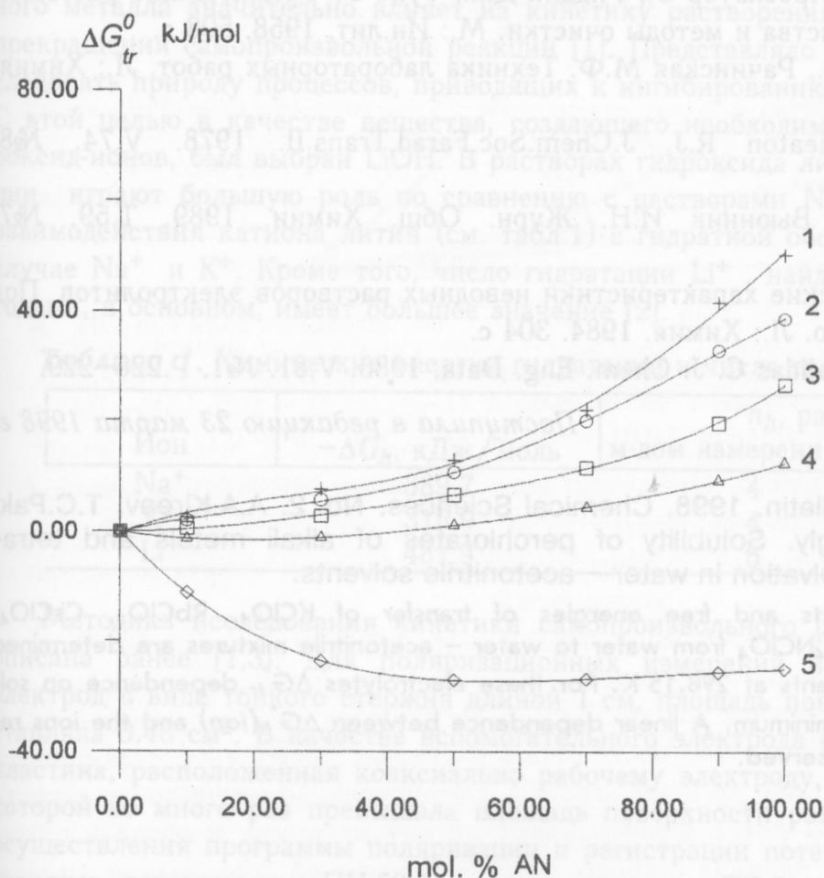


Рис.2. Зависимость ΔG_{tr}^0 электролитов от состава смешанного растворителя вода – ацетонитрил при 298.15 К (1– KCl , 2– KBr , 3– KI , 4– KClO_4 , 5– KPh_4)

большими радиусами. Таким образом, можно заключить, что как для катионов, так и для анионов, увеличение размера является фактором, который ведёт к улучшению сольватации ионов в АН по сравнению с водой. Зависимость величин

ΔG_{tr}° ионов из воды в АН от обратного радиуса иона оказалась близка к линейной как для катионов, так и для анионов. Коэффициент корреляции для четырех анионов (Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^-) составил $r = 0.999$, а для семи катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$) $r = 0.978$.

Литература

1. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука. 1983. 229с.
2. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова думка, 1985. 240 с.
3. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
4. Киреев А.А., Пак Т.Г., Безуглый В.Д. Журн. Общ. Химии. 1997. Т.67. №4. С.575–578.
5. Безуглый В.Д., Киреев А.А., Пак Т.Г. Вестник науки и техники. Харьков. 1997. Вып.4. С. 56–61.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Ин.лит. 1958. 508 с.
7. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1982. 432 с.
8. Lee W.H., Wheaton R.J. J.Chem.Soc.Farad.Trans.II. 1978. V.74. №8. P.1456-1482.
9. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. Общ. Химии. 1989. Т.59. №7. С.1633-1638.
10. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия. 1984. 304 с.
11. Rajendran G., Kalidas C. J. Chem. Eng. Data. 1986. V.81. №1. P.226–229.

Поступила в редакцию 23 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Sciences. No. 2. A.A.Kireev, T.C.Pak, P.V.Efimov, V.D.Bezugly. Solubility of perchlorates of alkali metals and tetraalkylammonium and solvation in water – acetonitrile solvents.

The solubility products and free energies of transfer of KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$, and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ from water to water – acetonitrile mixtures are determined from solubility measurements at 298.15 K. For these electrolytes ΔG_{tr}° dependence on solvent composition has a minimum. A linear dependence between $\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{ion})$ and the ions reciprocal radii values is observed.

УДК 541.138.2

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

© 1998 О.М.Бакуменко, В.И.Ларин, Т.С.Лукашук

Исследована кинетика растворения алюминия в водно-метанольных растворах LiOH и NaOH в области концентраций гидроксидов (моль/л) от 0.1 до 1.5, при различных составах смешанного растворителя. Представлены анодные потенциодинамические $j-E$ — зависимости алюминиевого электрода в исследованных растворах. Показано, что кинетические закономерности реакции связаны с процессами гидратации и образования на поверхности электрода оксидных соединений.

Как было показано ранее, изменение свойств растворителя гидроксида щелочного металла значительно влияет на кинетику растворения алюминия вплоть до прекращения самопроизвольной реакции [1]. Представляло интерес подробнее исследовать природу процессов, приводящих к ингибированию реакции растворения. С этой целью в качестве вещества, создающего необходимую концентрацию гидроксид-ионов, был выбран LiOH. В растворах гидроксида лития процессы гидратации играют большую роль по сравнению с растворами NaOH, так как энергия взаимодействия катиона лития (см. табл.1) с гидратной оболочкой больше, чем в случае Na^+ и K^+ . Кроме того, число гидратации Li^+ , найденное различными методами, в основном, имеет большее значение [2].

Таблица 1. Химические энергии гидратации и числа гидратации ионов [2].

Ион	$-\Delta G_h$, кДж/моль	n_h , рассчитанное	
		м-дом измерения д.п.	м-дом Улиха
Na^+	389.7	4	4
K^+	315.9	4	3
Li^+	481.9	6	5

Методика исследования кинетики самопроизвольного растворения алюминия описана ранее [1,3]. Для поляризационных измерений использовался рабочий электрод в виде тонкого стержня длиной 1 см, площадь поверхности которого составляла 0.48 см^2 . В качестве вспомогательного электрода использовалась медная пластина, расположенная коаксиально рабочему электроду, площадь поверхности которой во много раз превышала площадь поверхности рабочего электрода. Для осуществления программы поляризации и регистрации потенциала и тока использовались потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и самопишущий потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался оксидно-ртутный, заполненный соответствующим гидроксидом.

На рис.1 представлены результаты исследований самопроизвольного растворения алюминия в растворах LiOH и NaOH в смешанном растворителе H_2O +метанол. Скорость растворения алюминия в водных растворах гидроксида лития в 1.6-1.8 раз ниже, чем в растворах NaOH такой же концентрации. Как было показано ранее, это может быть следствием меньших значений активности воды и

щёлочи в растворах LiOH, а также может быть связано с меньшей растворимостью продуктов реакции — алюминатов лития [4,5]. Небольшое содержание метанола в растворителе не влияет на скорость растворения металла. При одинаковых концентрациях гидроксидов в растворе снижение скорости растворения в растворах LiOH начинается при меньших добавках спирта. Этот факт можно объяснить большей силой взаимодействия катиона лития с молекулами воды, что ведёт к замедлению катодной реакции восстановления H_2O и, следовательно, замедлению сопряжённой анодной реакции растворения алюминия.

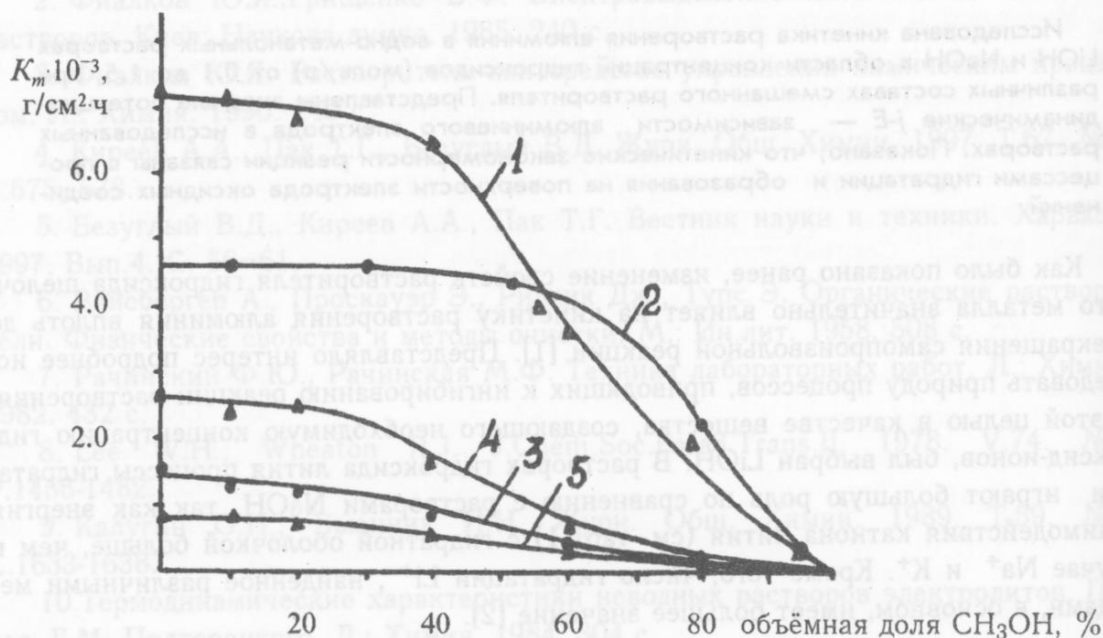


Рис. 1. Зависимость скорости растворения алюминия от состава раствора.

Состав раствора: концентрация NaOH, моль/л: 1) — 1.5; 2) — 0.75; 3) — 0.1
концентрация LiOH, моль/л: 4) — 0.75; 5) — 0.1.

Значение стационарного потенциала при увеличении содержания метанола в растворителе от 0 до 80% смещается на ≈ 0.05 В в отрицательную область, что подтверждает предположение о преимущественном влиянии спирта на катодную реакцию.

Электрохимическое исследование кинетики растворения алюминия проводилось методом регистрации потенциодинамических кривых (рис.2). Скорость линейной развёртки потенциала составляла 0.05 В/с, амплитуда развёртки — 5.0 В от стационарного значения. Плотность тока в растворах NaOH в 2-3 раза больше, чем в растворах LiOH той же концентрации. Потенциодинамические зависимости в растворах гидроксида лития обнаруживают чёткий максимум в области потенциалов $-1.1 \div -0.5$ В, наличие которого свидетельствует об образовании химического соединения на поверхности электрода. В растворах NaOH слабый максимум наблюдается в области потенциалов $-0.3 \div 0.3$ В.

Потенциодинамические кривые в 1.5 М и 0.1 М растворах NaOH и в 0.1 М растворе LiOH без добавок метанола имеют ту же форму, что и для 0.75 М растворов соответствующих гидроксидов. Максимальные значения плотности тока (j) для 1.5 М и 0.1 М растворов NaOH составляют соответственно 0.16 и 0.01 А/см², для 0.1 М LiOH — 0.006 А/см².

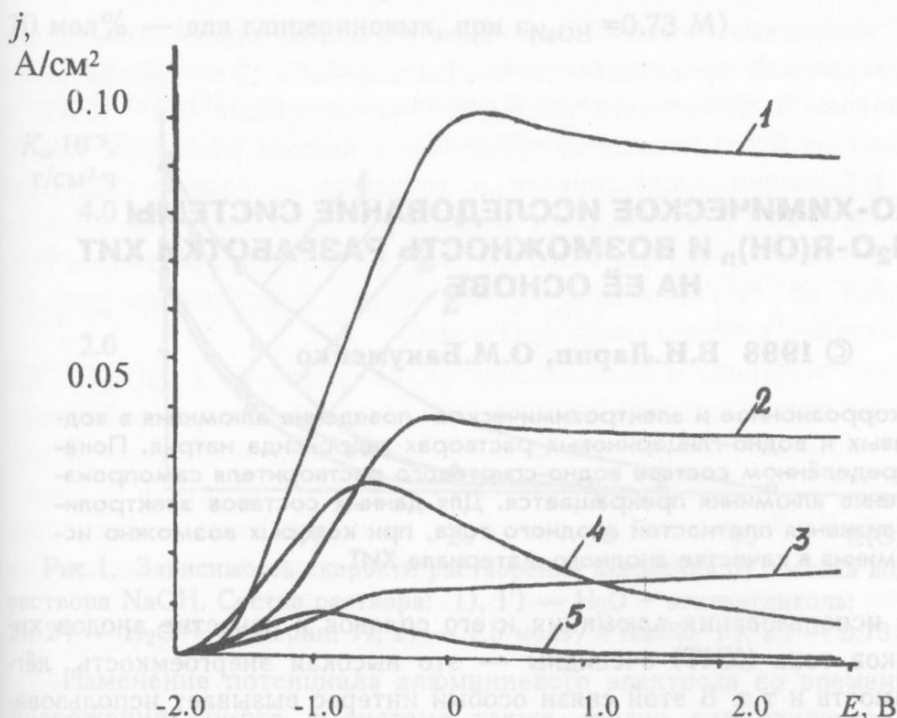


Рис. 2. Потенциодинамические j - E зависимости анодного растворения алюминиевого электрода в растворах NaOH и LiOH. Скорость развёртки потенциала $V = 0.05$ В/с.

Состав раствора: концентрация NaOH 0.75 моль/л, растворитель $H_2O + CH_3OH$. об. доля CH_3OH , % : 1) — 0; 2) — 45; 3) — 80; концентрация LiOH 0.75 моль/л, растворитель $H_2O + CH_3OH$. об. доля CH_3OH , % : 4) — 0; 5) — 45.

С увеличением содержания спирта максимум становится более "размытым". Это означает, что добавление спирта препятствует образованию оксидных соединений на поверхности электрода.

Таким образом, добавление метанола к водным растворам не изменяет характера анодного поведения алюминия в растворах LiOH и NaOH. Замедление реакции растворения происходит за счёт сильного взаимодействия реагента катодной реакции — молекул H_2O — с компонентами раствора.

Литература

1. Бакуменко О.М., Ларин В.И. Вестник ХГУ. Химические науки № 1. 1997. № 395. С. 278-283.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: "Высшая школа". 1975. 568 с.
3. Ларин В.И., Бакуменко О.М. Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т.4. С. 34-40
4. Ларин В.И., Бакуменко О.М. Укр. хим. журнал. 1998. Т. 64. № 2. С.102-111.
5. Справочник химика. 1964. Л.-М.: Изд-во "Химия". Т.2. 1168 с.

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Sciences. No. 2. O.M.Bakumenko, V.I.Larin, T.S.Lukashchuk. The kinetics of aluminium dissolution in the alkaline water-alcohol solutions.

The research has been carried out on the kinetics of dissolution of aluminium in LiOH and NaOH water-methanol solutions with hydroxide concentration ranging from 0.1 M to 1.5 M and varied compositions of the mixed solvent. The anodic potentiodynamic j - E relationship of the aluminium electrode has been presented. It has been shown that the kinetic regularities of the reaction are connected with the processes of hydration and formation of oxide compounds on the surface of the electrode.

УДК 542.978

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Al-NaOH-H₂O-R(OH)_n И ВОЗМОЖНОСТЬ РАЗРАБОТКИ ХИТ НА ЕЁ ОСНОВЕ

© 1998 В.И.Ларин, О.М.Бакуменко

Исследовано коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах гидроксида натрия. Показано, что при определённом составе водно-спиртового растворителя самопроизвольное растворение алюминия прекращается. Для данных составов электролитов определены значения плотностей анодного тока, при которых возможно использование алюминия в качестве анодного материала ХИТ.

Преимущества использования алюминия и его сплавов в качестве анодов химических источников тока (ХИТ) очевидны — это высокая энергоёмкость, лёгкость, низкая стоимость и т.д. В этой связи особый интерес вызывает использование щелочных электролитов, поскольку в щелочных растворах алюминий имеет высокий отрицательный потенциал ($E^{\circ} = -2.35$ В). Однако высокая скорость коррозии металла в этих растворах является главным недостатком, затрудняющим реализацию такой возможности. В настоящее время широко ведутся исследования по созданию коррозионно-ингибирующих электролитов для источников тока с алюминиевым анодом. Примерами таких разработок могут служить работы [1,2], в которых в качестве электролита для Al-воздушных источников тока используется 4-6 М раствор КОН с добавками Sn(OH)_2 или $\text{K}_2\text{Sn(OH)}_6$. Эффективными ингибиторами коррозии алюминия и его сплавов в щелочных растворах являются сложные добавки, содержащие карбоновые кислоты и соли щелочно-земельных металлов [3]. Однако торможение реакции в большинстве предлагаемых коррозионно-ингибирующих растворов происходит за счёт образования на поверхности металла защитных плёнок различного состава, что приводит к нежелательному смещению потенциала электрода в сторону положительных значений. Настоящая работа посвящена поиску щелочных электролитов, лишённых указанных недостатков.

Методика исследования кинетики растворения алюминия описана ранее [4,5]. Известно, что в этанольном и метанольном растворах NaOH самопроизвольного растворения алюминия и его сплавов не происходит [4,6]. Растворение происходит при добавлении воды в систему Al - NaOH - ROH. Представляло интерес исследовать влияние спиртов с большим числом гидроксильных групп (например, этиленгликоля, глицерина) на коррозионное и анодное растворение алюминия в растворах гидроксида натрия.

Результаты исследования зависимости скорости самопроизвольного растворения алюминия от состава водно-спиртового растворителя при постоянной концентрации NaOH представлены на рис.1. Действие этиленгликоля и глицерина на кинетику реакции однотипно: с ростом концентрации спирта скорость растворения снижается, достигая нулевого значения при довольно большом мольном содержании воды в системе (65 мол% — для этиленгликолевых растворов и

70 мол% — для глицериновых, при $c_{\text{NaOH}} = 0.73 \text{ M}$).

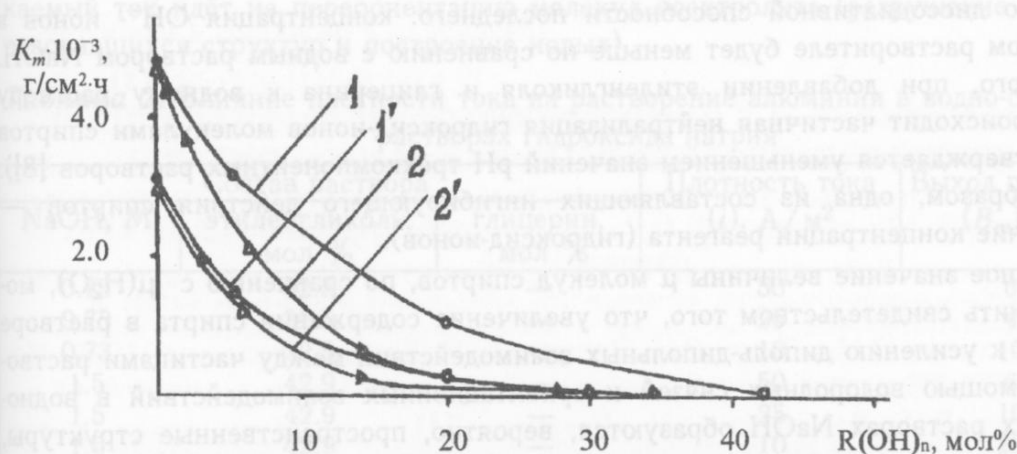


Рис.1. Зависимость скорости растворения алюминия от состава водно-спиртового раствора NaOH . Состав раствора: 1), 1') — $\text{H}_2\text{O} + \text{этиленгликоль}$; 2), 2') — $\text{H}_2\text{O} + \text{глицерин}$; 1), 2) — 1.5 моль/л NaOH , 1'), 2') — 0.73 моль/л NaOH .

Изменение потенциала алюминиевого электрода во времени (рис.2) с ростом содержания спирта в системе также сходно для этиленгликоля и глицерина (увеличение содержания спирта приводит к смещению потенциала электрода в область отрицательных значений), с той лишь разницей, что стационарное значение потенциала в растворах, содержащих глицерин, устанавливается медленнее. (Это, вероятно, связано с большей вязкостью этих растворов по сравнению с этиленгликолевыми растворами).

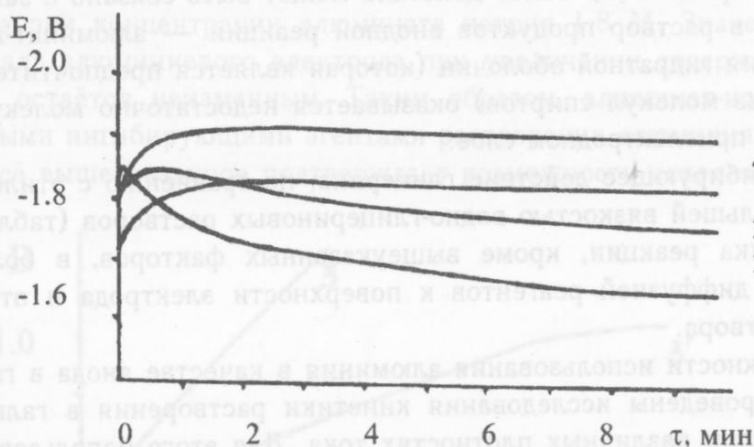


Рис.2. Изменение потенциала алюминиевого электрода во времени в водно-этиленгликолевом растворе NaOH . Состав раствора: 0.73 M NaOH ; содержание этиленгликоля, мол %: 1) — 0; 2) — 5; 3) — 20; 4) — 40

При обсуждении ингибирующего действия многоатомных спиртов следует учесть их физико-химические свойства (табл.1) [7].

Таблица 1. Физико-химические свойства растворителей

Растворитель	Молярная масса	Диэлектрическая прониц. (ϵ)	Дипольный момент (μ), Д	Динамическая вязк. (η), мПа·с
вода	18.02	78.3	1.84	0.894
этиленгликоль	62.07	40.7	2.28	16.9
глицерин	92.09	42.5	2.56	945.0

При переходе от водных к водно-спиртовым растворам NaOH происходит уменьшение диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя. Это прежде всего говорит о диссоциативной способности последнего: концентрация OH^- -ионов в смешанном растворителе будет меньше по сравнению с водным раствором NaOH. Кроме того, при добавлении этиленгликоля и глицерина к водному раствору NaOH происходит частичная нейтрализация гидроксид-ионов молекулами спиртов (это подтверждается уменьшением значений pH трёхкомпонентных растворов [8]). Таким образом, одна из составляющих ингибирующего действия спиртов — уменьшение концентрации реагента (гидроксид-ионов).

Большое значение величины μ молекул спиртов, по сравнению с $\mu(\text{H}_2\text{O})$, может служить свидетельством того, что увеличение содержания спирта в растворе приводит к усилению диполь-дипольных взаимодействий между частицами раствора. С помощью водородных связей и ориентационных взаимодействий в водно-спиртовых растворах NaOH образуются, вероятно, пространственные структуры, поэтому для осуществления реакции растворения нужна дополнительная энергия для преодоления сил притяжения между молекулами раствора.

Адсорбционная способность молекул спиртов выше, чем молекул воды, так как значения μ спиртов больше значения μ воды. Это означает, что при добавлении этиленгликоля и глицерина к водным растворам NaOH происходит вытеснение молекул воды (деполяризатора) из двойного электрического слоя, и, следовательно, — торможение катодной реакции восстановления водорода. Смещение коррозионного потенциала в область отрицательных значений с увеличением содержания спирта в растворе подтверждает это предположение (рис.2).

Ранее было показано, что этиленгликоль и глицерин оказывают ингибирующее влияние и на анодный процесс [5]. Такое действие может быть связано с замедлением стадии перехода в раствор продуктов анодной реакции — алюминат-ионов, так как для образования гидратной оболочки (которая является предпочтительнее сольватной оболочки из молекул спиртов) оказывается недостаточно молекул воды, присутствующих в приэлектродном слое.

Более сильное ингибирующее действие глицерина, по сравнению с этиленгликолем, объясняется большей вязкостью водно-глицериновых растворов (табл.1). В данном случае кинетика реакции, кроме вышеуказанных факторов, в большей степени определяется диффузией реагентов к поверхности электрода и отводом продуктов в объём раствора.

Для оценки возможности использования алюминия в качестве анода в гальванических элементах проведены исследования кинетики растворения в гальваностатических условиях при различных плотностях тока. Для этого использовались растворы, в которых самопроизвольного растворения алюминия не происходит. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Растворение алюминия в соответствии с законом Фарадея в системах, содержащих этиленгликоль, происходит при плотностях тока $i_a = 10 \text{ А/м}^2$ в 0.75 М растворах NaOH и $i_a = 25 \text{ А/м}^2$ в 1.5 М растворах NaOH. В системах, содержащих глицерин, значение $B_m = 100 \%$ (0.75 М NaOH) можно достичь при i_a менее 10 А/м^2 . Этим условиям соответствует постоянный, достаточно отрицательный потенциал (рис.3). При более низких плотностях тока происходит увеличение выхода по току за счёт самопроизвольного растворения. При более высоких плотностях тока (B_m меньше 100%) наблюдается быстрое смещение электродного потенциала в сторону положительных значений. Этот факт может говорить о том, что в

данных условиях реагент катодной реакции (молекулы воды) "не успевает" двигаться к катоду со скоростью, соответствующей приложенной силе тока. Пропускаемый ток идёт на переориентацию молекул электролита (разрушение ранее образовавшихся структур и построение новых).

Таблица 2. Влияние плотности тока на растворение алюминия в водно-спиртовых растворах гидроксида натрия

Состав раствора			Плотность тока (i), $\text{A}/\text{м}^2$	Выход по току (B_m), %
NaOH, М	этиленгликоль, мол %	глицерин, мол %		
0.73	32.5	—	50	68
0.73	32.5	—	25	41
0.73	32.5	—	10	100
1.5	42.9	—	50	60
1.5	42.9	—	25	107
1.5	42.9	—	10	230
0.73	—	26.9	25	57
0.73	—	26.9	10	75
0.73	—	26.9	5	280
1.5	—	36.5	10	40
1.5	—	36.5	5	140

Поскольку растворение алюминия в водно-спиртовых растворах сопровождается накоплением алюминатных комплексов в растворе, представляло интерес исследовать влияние количества алюминия, присутствующего в растворе, на скорость растворения алюминия. Исследования проводились в растворе состава: 10 мол% этиленгликоля, 90 мол% воды, 0.73М NaOH. С увеличением количества алюмината в растворе скорость растворения алюминия снижается, уменьшаясь в 2 раза при концентрации алюмината натрия 1.8 М. Значение стационарного потенциала алюминиевого электрода при увеличении содержания алюмината в растворе остаётся неизменным. Таким образом, алюминат-ионы являются дополнительными ингибирующими агентами растворения алюминия.

Всё вышесказанное подтверждает возможность использования алюминия в ка-

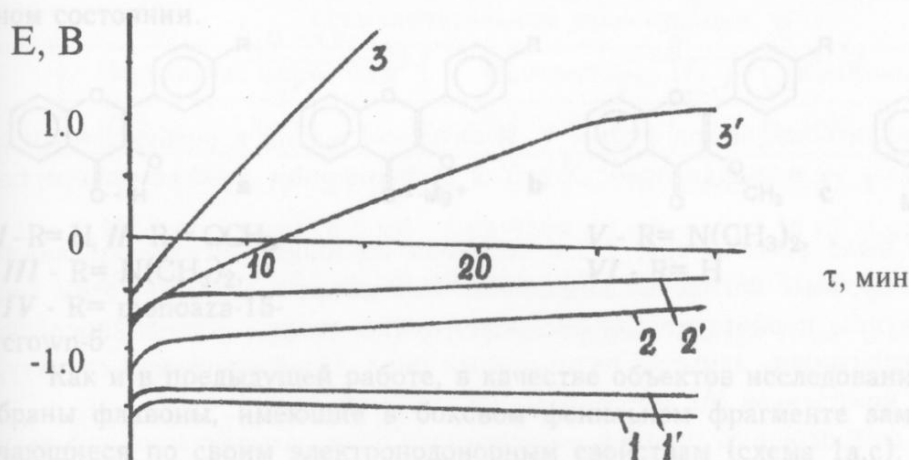


Рис.3. Изменение потенциала алюминиевого электрода во времени при различных плотностях анодного тока.

Состав раствора: 1); 2); 3) — 1.5 М NaOH; 42.9 мол% этиленгликоля;
1'); 2'); 3') — 0.73 М NaOH; 32.5 мол% этиленгликоля.

Плотность анодного тока, $\text{A}/\text{м}^2$: 1), 1') — 10; 2), 2') — 25; 3), 3') — 50.

честве анода химического источника тока со щелочным электролитом, составной частью которого являются многоатомные спирты.

Поступила в редакцию 4 июня 1998 г.

Литература

1. Cooper J.F., Kraftic K.A., Mackinley B.J. 18th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.: Energy Marketplace. Orlando, Fla, 1983. New York, 1983. V.4. P.1628-1634.
2. Tajima S. J. Power Sources. 1984. V.11. №4. P. 155-161.
3. Назаренко В.В., Фатеев Ю.Ф., Антропов Л.И. Укр. хим. журн. 1982. Т.48. № 8. С.830-832.
4. Бакуменко О.М., Ларин В.И. Вестник ХГУ. Химические науки. 1997. №1. № 395. С.278-283.
5. Ларин В.И., Бакуменко О.М., Чеканова Л.И. и др. Журн. прикл. химии. 1989. Т.62. № 7. С.1649-1651.
6. Чеканова Л.И., Грицан Л.Д., Грицан Д.Н. и др. Вестник ХГУ. 1986. № 289. С.52.
7. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: "Химия", 1984. 302 с.
8. Abdel-Hamid A.A., Selim I.Z. Egypt. J. of Chem. 1984. V.27. №5. P.563-581.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. V.I.Larin, O.M.Bakumenko. Physicochemical investigation of the system Al-NaOH-H₂O-R(OH)_n and the opportunity of the power sources elaboration on its base.

The corrosion and electrochemical behaviour of aluminium was investigated in water-ethylene glycol and water-glycerine NaOH solutions. It was shown that aluminium dissolution ends up at the definite composition of the water-alcohol solvent. For these compositions of solutions the values of density of the anodic current have been determined when using of aluminium as an anode of the power source is opportune.

УДК 547.814.5:(535.37+541.141.1.7)

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 3-*R*-ОКСИФЛАВОНОВ С КАТИОНАМИ Mg^{2+} В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

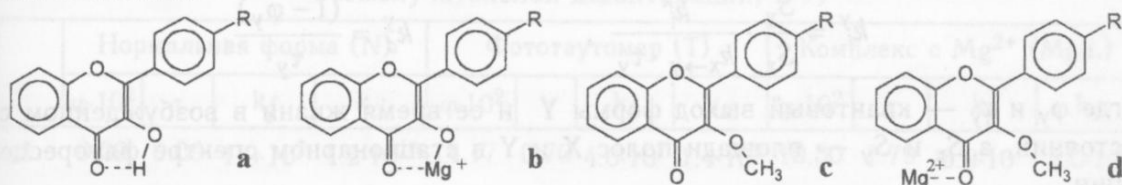
© 1998 А.Д.Рошаль, А.В.Григорович, А.О.Дорошенко, В.Г.Пивоваренко*, А.П.Демченко**

В статье приведены результаты исследования флуоресцентных свойств магниевых комплексов 3-*R*-оксифлавонов и процессов комплексообразования последних в возбужденном состоянии. Установлено, что независимо от строения комплексов, их устойчивость в возбужденном состоянии повышается.

3-Гидроксифлавоны (флавонолы) представляют собой удобные модели как для создания новых металлофлуорохромных индикаторов, так и для дизайна мембранных зондов [1]. Интересными флуоресцентными свойствами также обладают флавоны, полученные из 3-гидроксифлавонов путем замещения атома водорода гидроксигруппы другими группами. Такие 3-*R*-оксифлавоны могут служить моделями для исследования спектральных свойств 3-*R*-гликозидов, в виде которых флавонолы присутствуют в живых организмах.

В связи с перспективностью использования ряда флавонов в качестве реагентов для детекции ионов щелочно-земельных металлов в биологических объектах, авторами ранее были исследованы процессы комплексообразования в основном состоянии некоторых представителей этого класса соединений [2] с ионами Mg^{2+} . Как выяснилось, 3-гидроксифлавонолы могут образовывать комплексы, принципиально отличающиеся по структуре и спектральным параметрам от комплексов других 3-*R*-оксипроизводных (схема 1b,d).

Целью данной работы явилось изучение флуоресцентных свойств различных видов комплексов, образуемых 3-гидрокси- и 3-*R*-оксифлавонами, а также исследование процессов комплексообразования данного класса соединений в возбужденном состоянии.



I - $R = H$, II - $R = OCH_3$,
 III - $R = N(CH_3)_2$,
 IV - $R = \text{monoaza-15-crown-5}$

V - $R = N(CH_3)_2$,
 VI - $R = H$

Схема 1

Как и в предыдущей работе, в качестве объектов исследования нами были выбраны флавоны, имеющие в боковом фенильном фрагменте заместители, различающиеся по своим электронодонорным свойствам (схема 1a,c). Особый интерес представляло изучение 3-гидроксифлавона (IV), у которого электронные свойства

* Национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев

** Институт биохимии им. А.В.Палладина, г. Киев

заместителя — моноаза-15-краун-5 цикла — существенно изменяются при координации его с ионом металла. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил.

Производные 3-гидроксифлавоны были получены по реакции Альгара-Флинна-Оямады [3]. Строение и чистота всех использовавшихся флавонолов подтверждены данными элементарного анализа, ЯМР- ^1H и ИК-спектроскопии. Ацетонитрил и перхлорат магния очищали и обезвоживали как описано ранее [2].

Измерение спектров поглощения проводили на спектрофотометре "Hitachi U-3210", спектров и квантовых выходов флуоресценции — на спектрофлуориметре "Hitachi F-4010". В качестве флуоресцентных стандартов при определении квантовых выходов флавонов *I* и *II* использовали раствор гидросульфата хинина в 0.05 М серной кислоте ($\phi = 0.546$), для флавонов *III-V* — раствор флуоресцеина в карбонатном буфере $\text{pH} = 9.93$ ($\phi = 0.90$) [4]. Все измерения проводили в изотермических условиях при температуре 20.0 ± 0.1 °C.

Времена жизни флуоресцирующих форм и времяразрешенные спектры флуоресценции были измерены на установке, работающей в режиме счета одиночных фотонов, описанной ранее [5,6]. Математическую обработку полученных данных проводили по специальным методикам [5], позволяющим производить определение времен жизни различных форм в возбужденном состоянии в условиях протекания фотохимических процессов, совместно с константами скоростей этих процессов.

Константы скорости излучательной (k_f^X) и безызлучательной (k_d^X) дезактивации флавонов и их комплексов, существующих в основном состоянии, рассчитывали по формулам:

$$k_f^X = \frac{\phi_X}{\tau_X}, \quad k_d^X = \frac{(1 - \phi_X)}{\tau_X},$$

где ϕ_X и τ_X — квантовый выход люминесценции и время жизни формы X в возбужденном состоянии.

Оценку k_f^Y и k_d^Y форм (Y), не существующих в основном состоянии, k_f^Y и k_d^Y , проводили, используя константу излучательной дезактивации исходной формы (X) k_f^X и константу скорости превращения последней в форму Y ($k_{X \rightarrow Y}$) по формулам:

$$k_f^Y = \frac{S_Y}{S_X} \cdot \frac{k_f^X}{k_{X \rightarrow Y} \cdot \tau_Y}, \quad k_d^Y = \frac{(1 - \phi_Y)}{\tau_Y},$$

где ϕ_Y и τ_Y — квантовый выход формы Y и ее время жизни в возбужденном состоянии, а S_X и S_Y — площади полос X и Y в стационарном спектре флуоресценции.

Ранее нами было установлено, что в основном состоянии 3-гидроксифлавоны *I-IV* образуют прочные магниевые комплексы. Ион металла замещает атом водорода гидроксигруппы и образует донорно-акцепторную связь с атомом кислорода карбонильного фрагмента, замыкая пятичленный цикл. Предполагаемая структура таких хелатных комплексов ML изображена на схеме 1b.

Отсутствие фотопереноса протона — основного пути безызлучательной дезактивации у 3-гидроксифлавонов, — обеспечивает хелатным комплексам значительное время жизни в S_1 -состоянии и высокие величины квантовых выходов флуоресценции. Дополнительным фактором, понижающим эффективность безызлучательной дезактивации, является большая жесткость хелатных комплексов по сравнению с молекулами лигандов. Об этом свидетельствуют и величины Стокса-

вых сдвигов флуоресценции магниевых комплексов (таблица 1), почти вдвое меньшие, чем у 3-гидроксифлавонов.

Таблица 1. Спектральные характеристики 3-R-оксифлавонов и их комплексов с ионами магния (ν_{abs} , ν_{fl} - положения максимумов длинноволновой полосы поглощения и полосы испускания, cm^{-1} ; $\Delta\nu_{St}$ - Стоксовы сдвиги флуоресценции, cm^{-1})

Флавоны	Нормальная форма			Фототаутомер		Комплекс с Mg^{2+}		
	ν_{abs}	ν_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ν_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ν_{abs}	ν_{fl}	$\Delta\nu_{St}$
I	29440	24630	4810	18860	10580	23840	20480	3360
II	28740	23220	5520	18860	10080	23920	20220	3700
III	25180	18980	6200	17300	7880	22340	18240	4100
IV*	25060	19151	5900	17370	7690	22600	18600	4000
						23840	19880	3980
V	26220	19840	6380	-	-	23680	18620	5060
VI	33820	-	-	-	-	33280	-	-

*Приведены параметры для комплекса ML (верхняя строка) и комплекса M_2L (нижняя строка).

Для флавонов **III** и **IV**, имеющих электронодонорные диметиламино- и моноаза-15-краун-5- заместители, в возбужденном состоянии наблюдается значительный перенос электронной плотности (ICT) с бокового фенильного кольца на бензопириновый фрагмент. Образование хелатного комплекса усиливает электроноакцепторные свойства карбонильной группы, что способствует увеличению эффективности ICT и стабилизирует S_1 -состояние с перенесенным зарядом. Результатом этих процессов является значительное (почти на 1.5 порядка) понижение константы безызлучательной дезактивации комплексов **III** и **IV** k_d^{ML} , что обеспечивает высокую интенсивность их люминесценции (таблица 2).

Таблица 2. Времена жизни, квантовые выходы, константы излучательной и безызлучательной дезактивации производных флавонола* и их комплексов с ионами Mg^{2+} в ацетонитриле (ϕ — квантовый выход люминесценции; τ — время жизни флуоресцирующих форм, нс; k_f и k_d — константы излучательной и безызлучательной дезактивации, s^{-1})

	Нормальная форма (N)				Фототаутомер (T)				Комплекс с Mg^{2+} (MgL)			
	$\phi \cdot 10^2$	τ	k_f	k_d	$\phi \cdot 10^2$	τ	k_f	k_d	$\phi \cdot 10^2$	τ	k_f	k_d
I	0.09	0.09	$1.0 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^{10}$	4.17	0.70	$4.0 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^9$	10.50	1.79	$5.9 \cdot 10^7$	$5.0 \cdot 10^8$
II	0.11	0.11	$1.0 \cdot 10^7$	$9.0 \cdot 10^9$	3.63	0.29	$1.3 \cdot 10^8$	$3.5 \cdot 10^9$	28.70	3.92	$7.1 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^8$
III	6.48	0.51	$1.3 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^9$	2.34	0.10	$2.4 \cdot 10^8$	$9.7 \cdot 10^9$	73.32	3.68	$2.0 \cdot 10^8$	$7.3 \cdot 10^7$
IV*	4.58	0.56	$8.7 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^9$	3.72	0.14	$2.2 \cdot 10^8$	$6.9 \cdot 10^9$	79.30	3.48	$2.2 \cdot 10^8$	$6.0 \cdot 10^7$
									62.41	1.62	$3.9 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^8$
V	68.60	1.95	$3.5 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^8$	-	-	-	-	4.54	1.11	$4.1 \cdot 10^7$	$8.6 \cdot 10^8$

* - Приведены параметры для комплекса MgL (верхняя строка) и комплекса Mg_2L (нижняя строка)

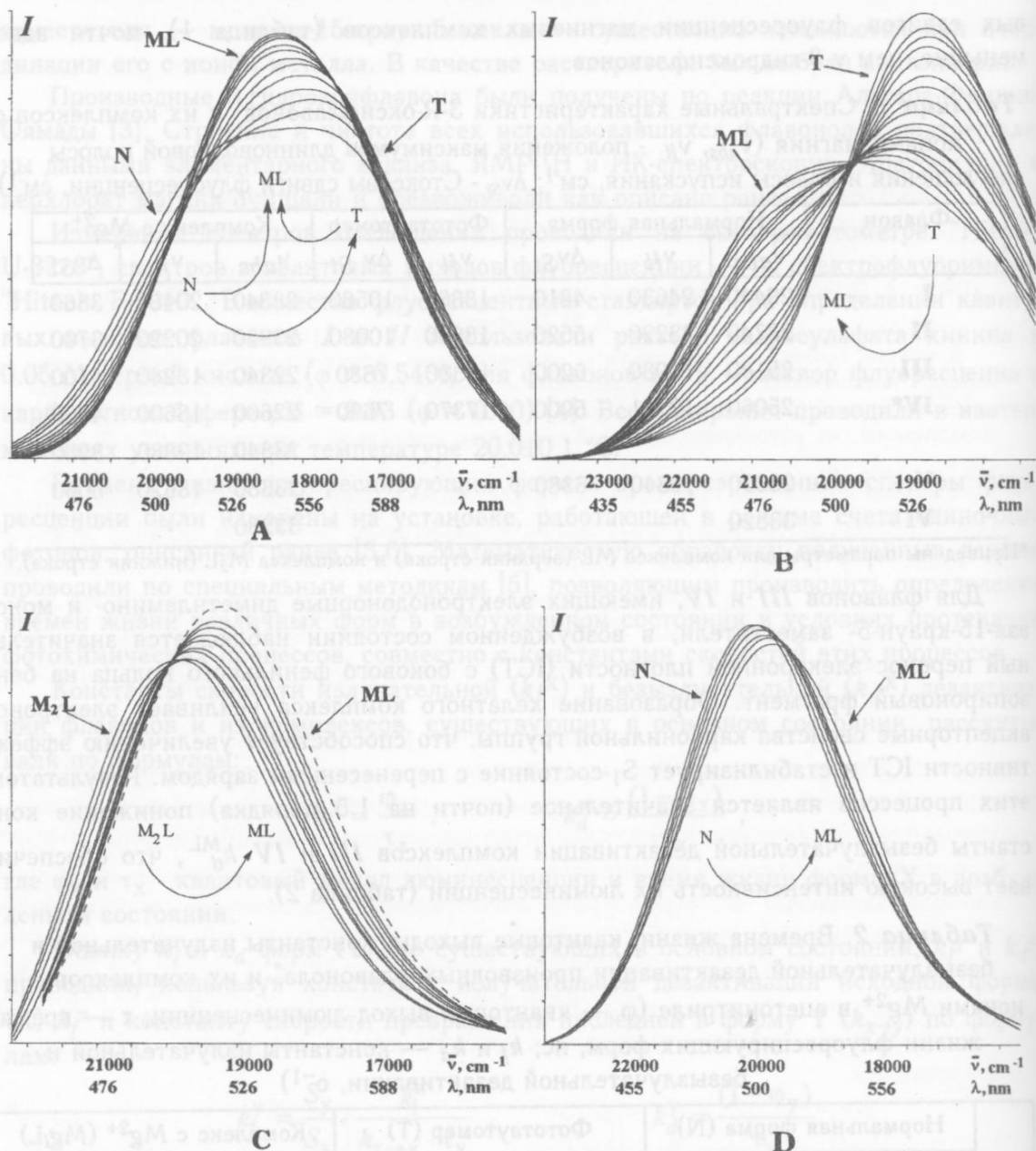


Рис. 1. Времяразрешенные спектры флуоресценции 3-R-оксифлавонов (временной интервал между кривыми — 0.35 нс): А и В — образование хелатных комплексов флавонов *III* и *I* соответственно, С — диссоциация комплекса M_2L , D — образование "внешнего" комплекса *V*

Исследование времяразрешенных спектров флуоресценции показало, что магниевые комплексы в возбужденном состоянии более устойчивы, чем в основном. В результате при возбуждении наблюдается дополнительное образование хелата из присутствующих в растворе молекул лиганда и ионов Mg^{2+} . Расчеты кинетических констант позволили установить, что у флавонов *III* и *IV* образование хелатного комплекса в возбужденном состоянии происходит как из нормальной формы, так и из фототаутомера (рис. 1а). Значения констант скоростей обоих процессов у соединения *III* практически одинаковы, а у краун-флавона *IV* хелатный комплекс образуется несколько быстрее из нормальной формы (таблица 3). У флавонов *I* и *II*, в связи с большой скоростью фотопереноса протона, реакция комплексообразования с ионами магния в S_1 -состоянии зарегистрирована только для фототауто-

мера (рис. 1b). Механизм взаимопревращений нейтральной, фототаутомерной форм 3-гидроксифлавонов и их магниевых хелатных комплексов в возбужденном состоянии приведены на схеме 2.

Таблица 3. Константы скорости процессов*, наблюдаемых в возбужденном состоянии у флавонов и их комплексов с ионами Mg^{2+}

	N→T	N→MgL	T→MgL	Mg ₂ L→MgL
I	$\approx 3.5 \cdot 10^{11}$	-	$8.2 \cdot 10^9$	-
II	$8.7 \cdot 10^9$	-	$4.3 \cdot 10^{10}$	-
III	$1.7 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^{11}$	$2.5 \cdot 10^{11}$	-
IV	$1.8 \cdot 10^9$	$8.8 \cdot 10^{10}$	$4.2 \cdot 10^{10}$	$3.5 \cdot 10^9$
V	-	$1.7 \cdot 10^{10}$	-	-

* Размерности констант скорости процессов N→T, $Mg_2L \rightarrow MgL$ — c^{-1} ; N→MgL, T→MgL — л·моль⁻¹·с⁻¹.

Реакции образования комплексов в возбужденном состоянии являются бимолекулярными, однако их константы скоростей $k_{N \rightarrow ML}$ и $k_{T \rightarrow ML}$ превышают (у флавонов III и IV более чем на порядок) константу скорости диффузии электронейтральных частиц в ацетонитриле. Известно, однако, что скорость диффузии возрастает, если между частицами в растворе существует дальнейшее электростатическое взаимодействие. Приближенный расчет константы скорости бимолекулярной реакции, контролируемой диффузией, для заряженных частиц - ионов Mg^{2+} с биполярными молекулами флавонов III и IV в ацетонитриле позволил оценить предельные значения величин $k_{N \rightarrow ML}$ и $k_{T \rightarrow ML}$. Они оказались приблизительно равными $2.3 \cdot 10^{11}$ л/с·моль для соединения III и $6.8 \cdot 10^{10}$ л/с·моль для соединения IV. Как видно из таблицы 3, полученные в эксперименте величины $k_{N \rightarrow ML}$ и $k_{T \rightarrow ML}$ близки к оцененным нами предельным значениям. Это позволяет заключить, что реакции образования хелатов III и IV в значительной степени контролируются процессом диффузии.

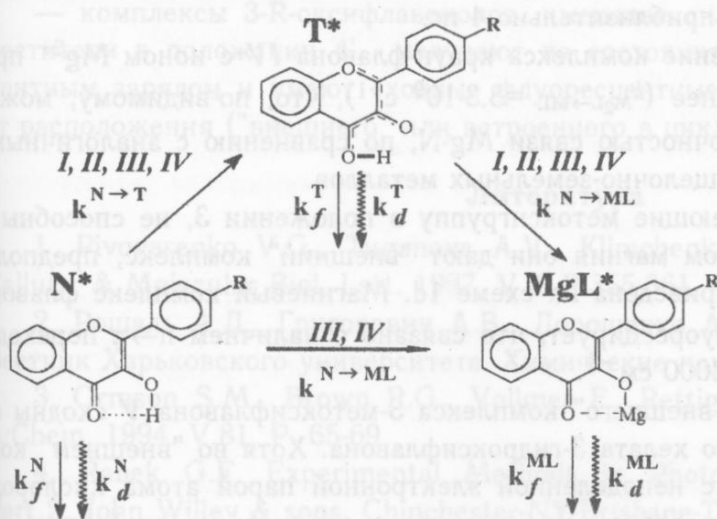


Схема 2

Особый интерес представляет поведение краун-флавона IV, имеющего два центра комплексообразования. Ранее нами было установлено, что в основном состоянии комплексообразование с ионами Mg^{2+} первоначально протекает через стадию образования хелатного комплекса. Затем образуется комплекс с краун-циклом, имеющий состав M_2L . Поскольку образование комплекса по краун-циклу препятствует пере-

носу заряда с атома азота крауна на бензопириновый фрагмент, полосы поглощения и испускания M_2L находятся в более коротковолновой области, чем аналогичные полосы в спектрах хелата ML (таблица 1).

Уменьшение степени переноса заряда с атома азота на бензопирильный фрагмент препятствует отмеченной выше делокализации положительного заряда второго иона Mg^{2+} в молекуле M_2L , образующего пятичленный хелатный цикл. Этот факт обуславливает меньшую стабильность M_2L и большую эффективность безызлучательных потерь в S_1 состоянии. Так, по значению константа $k_d^{M_2L}$ сравнима с аналогичной константой для незамещенного 3-гидроксифлавона *I*.

Анализ времяразрешенных спектров показал, что в возбужденном состоянии комплекс M_2L менее устойчив, чем в основном, и распадается с образованием соединения, имеющего те же флуоресцентные характеристики, что и комплекс ML (рис. 1с). Это позволило нам предположить, что наблюдаемый процесс распада комплекса M_2L происходит путем эжекции (ejection) иона металла из краун цикла (схема 3).

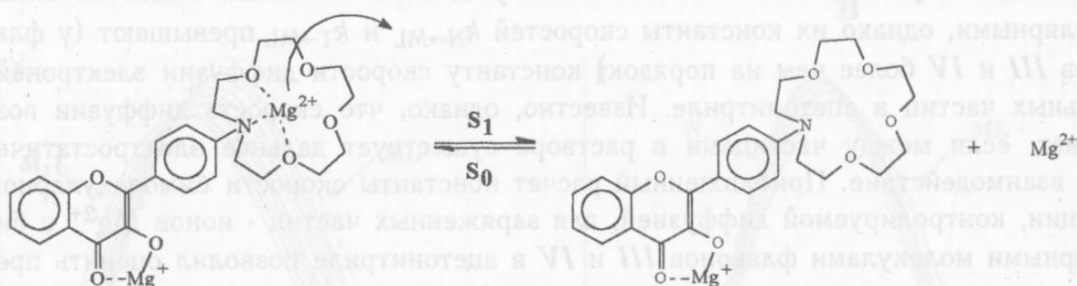


Схема 3

Подобный эффект был описан ранее [7-9] для кальциевых и литиевых комплексов азакраун-содержащих кумаринов и мероцианинов. Однако наблюдаемые в этих случаях изменения во времяразрешенных спектрах, интерпретируемые некоторыми авторами только как разрыв связи между ионом металла и атомом азота краун-цикла [7], другими — как эжекция иона кальция [8,9] из крауна происходили за очень короткое время, приблизительно 4 пс.

В нашем случае разрушение комплекса краун-флавона *IV* с ионом Mg^{2+} происходит значительно медленнее ($k_{M_2L \rightarrow ML} = 3.3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$), что, по-видимому, может быть объяснено большей прочностью связи $Mg-N$, по сравнению с аналогичными связями других щелочных и щелочно-земельных металлов.

Соединения *V* и *VI*, имеющие метоксигруппу в положении 3, не способны к образованию хелатов: с ионом магния они дают "внешний" комплекс, предполагаемая структура которого приведена на схеме 1d. Магниевый комплекс флавона *VI*, как и сам лиганд, не флуоресцирует, что связано с наличием $n \rightarrow \pi$ перехода, расположенного в области 33000 см^{-1} .

Спектральные свойства "внешнего" комплекса 3-метоксифлавона *V* сходны со свойствами соответствующего хелата 3-гидроксифлавона. Хотя во "внешнем" комплексе ион металла связан с неподеленной электронной парой атома кислорода карбонильной группы и поэтому не оказывает прямого воздействия на π -электронную систему лиганда, наличие донорно-акцепторной связи приводит к повышению акцепторных свойств карбонила. В результате в возбужденном состоянии, как и в случае хелатных комплексов, наблюдается увеличение эффек-

тивности межфрагментного переноса заряда и стабилизация как образовавшегося состояния, так и комплекса в целом. Существенный межфрагментный перенос заряда приводит к образованию сходных по природе S_1 -состояний как у "внешних", так и у хелатных комплексов. Этим, по-видимому, и можно объяснить тот факт, что комплексы, независимо от расположения иона металла, имеют сходные спектральные характеристики (таблица 3).

Следует, однако, отметить, что из-за меньшей устойчивости и нежесткости структуры "внешнего" комплекса вероятность безызлучательной дезактивации у него оказывается выше, чем у аналогичного хелата, а квантовый выход, соответственно, ниже. Кроме того, замещение атома водорода гидроксигруппы более объемистым метильным фрагментом приводит к появлению стерических затруднений, благодаря чему в этом случае метоксигруппа оказывается выведенной из плоскости молекулы на $50-60^\circ$. Увеличивается также торсионный угол между бензопирилевым фрагментом и боковым фенильным циклом. Следствием этого является понижение основности карбонильной группы и более низкая устойчивость "внешних" комплексов с ионами магния как в основном, так и в возбужденном состояниях. В результате, "внешний" магниевый комплекс флавона V имеет высокое значение константы безызлучательной дезактивации k_d^{ML} , малое время жизни в возбужденном состоянии и низкий квантовый выход флуоресценции.

Изучение времяразрешенных спектров "внешнего" комплекса V показало, что он, так же как и хелаты, становится более прочным в S_1 -состоянии (рис. 1d). Однако из-за указанных выше стерических факторов, приводящих к понижению основности флавонола V, образование такого комплекса в возбужденном состоянии протекает значительно медленнее.

На основании проделанных исследований можно сделать следующие выводы:

- устойчивость хелатных и "внешних" комплексов флавонов в возбужденном состоянии повышается;
- образование комплексов хелатного типа происходит не только из долгоживущих возбужденных молекул 3-гидроксифлавонола, но и из фототаутомера, образующегося в процессе внутримолекулярного переноса протона;
- комплексы 3-R-оксифлавонолов, имеющие сильные электронодонорные заместители в положении 4', излучают из состояния с "перенесенным" межфрагментным зарядом и имеют сходные флуоресцентные характеристики, независимо от расположения ("внешнего" или встроенного в цикл) иона Mg^{2+} .

Литература

1. Pivovarenko V.G., Tuganova A.V., Klimchenko A.S., and Demchenko A.P. Cellular & Molecular Biol. Lett. 1997. V.2. P.355-361.
2. Рошаль А.Д., Григорович А.В., Дорошенко А.О., Пивоваренко В.Г., и др. Вестник Харьковского университета. Химические науки №1. 1997. С. 174-180.
3. Ormson S.M., Brown R.G., Vollmer F., Rettig W. J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 1994. V.81. P. 65-69.
4. Rabek G.F. Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics. Part 2, John Wiley & sons, Chinchester-NY-Brisbane-Toronto-Singapore. 1982. P.775.
5. Пономарев О.А., Дорошенко О.А., Митина В.Г. Хим. физика. 1989. Т.8. С. 1369-1376.
6. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry, 1996. V.94. P. 15-26.

7. Druzhinin S.J., Rusalov M.V., Uzhinov B.M., Alifimov M.V. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1995. V.107. P. 721-723.
8. Matin M.M., Plaza P., Dai Hung N., Meyer Y.H. Chem. Phys. Lett. 1993. V.202. P. 425-428.
9. Valeur B. Topics in Fluorescence Spectroscopy, V.4: Probe designe and Chemical Sensing. Plenum Press, N.Y., 1994. P. 21.

Поступила в редакцию 27 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.D.Roshal, A.V.Grigorovich, A.O.Doroshenko, V.G.Pivovarenko, A.P.Demchenko. The processes of 3-R-oxyflavone complexation with Mg^{2+} ions in excited state.

The results of the investigation of fluorescent properties of 3-R-oxyflavone magnesium complexes and a study of their behaviour in the excited state are presented. It is suggested that the stability of chelate and "external" complexes increases in the excited state. On the contrary, under the same conditions the magnesium crown complex M_2L becomes less stable. This instability leads to a magnesium ion ejection from crown cycle of the complex.

РАСТВОРЫ ВМС И КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

УДК 541(45+64):539

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДОКСИМНЫЕ
И ГИДРОКСАМОВЫЕ ГРУППЫ**

© 1998 Л.В.Мирошник

Исследованы протолитические равновесия в растворах линейных полиэлектролитов, содержащих амидоксимные и гидроксамовые группы, в зависимости от концентрации полимеров, фонового электролита и температуры. Определены константы кислотной диссоциации полимеров, термодинамические параметры конформационного перехода в макромолекулах, а также вклады электростатического и неэлектростатического эффектов в изменение свободной энергии реакций диссоциации. Сделано предположение, что причиной стабилизации компактных структур полиэлектролитов в неионизированном состоянии являются гидрофобные взаимодействия и водородные связи.

Изучение физико-химических характеристик и пространственного строения полиэлектролитов является перспективным подходом к решению проблемы конструирования и направленного синтеза на основе этих соединений полифункциональных материалов с заданными свойствами. Их широко используют в разных областях народного хозяйства.

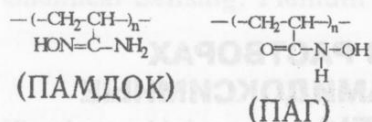
Свойства полиэлектролитов зависят от природы и реакционной способности функциональных групп. Последняя проявляется при исследовании протолитических равновесий в растворах полиэлектролитов, а также кислотно-основных характеристик функциональных групп, которые определяются кооперативной природой этих сложных соединений [1]. Существенное влияние на процессы диссоциации полиэлектролитов оказывают специфические полимерные эффекты, которые возникают благодаря электростатическим взаимодействиям функциональных групп, конформационным и структурным изменениям полимерных цепей [2].

Чувствительными методами исследования состояния зарядности макромолекул и изменения структуры полимерных цепей при диссоциации являются потенциометрическое, калориметрическое и вискозиметрическое титрования [3-5]. На основе этих экспериментальных данных оценивают константы, энтальпии реакций диссоциации полиэлектролитов, рассчитывают размеры макромолекул. Полученные характеристики анализируют в зависимости от степени диссоциации функциональных групп, изменяя температуру и ионную силу растворов.

Целью данной работы являлось определение термодинамических характеристик реакций кислотной диссоциации линейных полиэлектролитов в водных растворах, установление природы и влияния полимерных эффектов на реакционную способность функциональных групп в исследованных процессах. Для этого использовали указанные выше физико-химические методы.

Объектами исследования являлись линейные водорастворимые полиэлектролиты — полиакриламидоксим (ПАМДОК) и полиакрилгидроксамовая кислота (ПАГ), которые содержат в полимерных цепях амидоксимные и гидроксамовые

группы соответственно. ПАМДОК — полиамфолит, ПАГ — слабая поликислота, поэтому в качестве растворителя использовали раствор NaOH 0.01 моль/л. Средние молярные массы полиэлектролитов соответствовали величинам $7.5 \cdot 10^4$ г/моль (ПАМДОК) и $6.8 \cdot 10^4$ г/моль (ПАГ). Строение элементарных звеньев полиэлектролитов можно представить с помощью изображенных ниже структур.



Потенциометрическое титрование проводили для щелочных растворов полиэлектролитов разной концентрации ($1.16 - 6.98 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в отсутствие фонового электролита (NaCl), а также при постоянных концентрациях полимеров ($2.32 \cdot 10^{-3}$ и $4.68 \cdot 10^{-3}$ моль/л), изменяя ионную силу I с помощью NaCl от 0.01 до 1.0 моль/л в интервале температур 298–343 К. В качестве титранта использовали раствор 0.01 моль/л HCl. Измерения вязкости выполняли в вискозиметре Убеллоде при указанных выше значениях I и температуры. В калориметрическом титровании применяли щелочные растворы полимеров с концентрацией $2.3 - 3.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л в отсутствие фонового электролита ($T=298$ К).

В качестве примера на рис. 1 приведены кривые титрования ПАМДОК в координатах $pK_a = f(\alpha)$, где α — степень диссоциации. Выбор координат обусловлен применением для описания равновесия диссоциации поликислот уравнения Ка-чальского [6]:

$$pH = pK + \lg(\alpha/(1-\alpha)) + \Delta pK(\alpha) \quad (1)$$

или

$$pK_a = pH - \lg(\alpha/(1-\alpha)) = pK_0 + \Delta pK(\alpha), \quad (2)$$

где $pK_0 = -\lg K_0$, а K_0 — константа кислотной диссоциации (при данной ионной силе) единичной группы, изолированной от соседних заряженных групп, $\Delta pK(\alpha)$ — член, характеризующий электростатические и другие взаимодействия заряженных групп в цепи.

В соответствии с существующими представлениями [6] общее изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{общ. дис.}} = -2.3RT \lg K_a$) реакций диссоциации полиэлектролитов можно представить как сумму:

$$\Delta G_{\text{общ. дис.}} = \Delta G_{0 \text{ дис.}} + \Delta G_{\text{эл.}} + \Delta G_{\text{конф.}} + \Delta G_{\text{сольв.}} + \Delta G_m \quad (3)$$

где $\Delta G_{0 \text{ дис.}}$ — изменение энергии Гиббса процесса собственно диссоциации, $\Delta G_{\text{эл.}}$, $\Delta G_{\text{конф.}}$, $\Delta G_{\text{сольв.}}$ и ΔG_m — изменения энергии Гиббса, связанные с электростатическими взаимодействиями заряженных групп, конформацион-

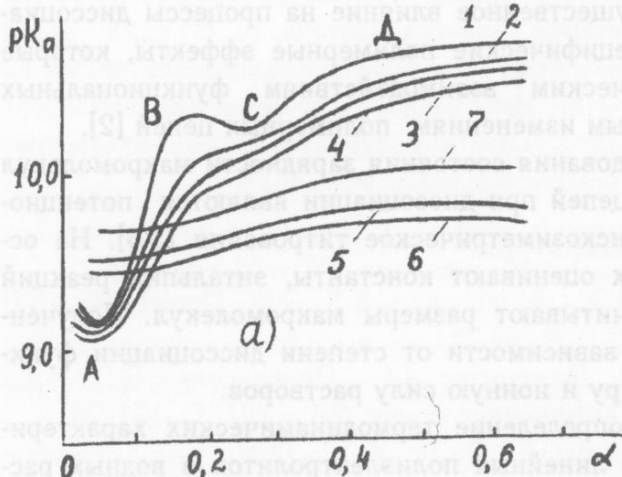


Рис. 1. Зависимость $pK_a = f(\alpha)$ для ПАМДОК при I : (1) - 0.01, (2) - 0.05, (3) - 0.08, (4) - 0.1 ($T = 298$ К); (5) - 0.05, (6) - 0.08, (7) - 0.1 ($T = 343$ К). Концентрация полимера $2.32 \cdot 10^{-3}$ моль/л

ными превращениями макромолекул, сольватацией ионов, макромолекул и недиссоциированных групп, а также другими неэлектростатическими процессами, возникающими при взаимодействии функциональных групп и макромолекул. Отмеченные эффекты влияют на значения величины $\Delta rK(\alpha)$ и rK_a в уравнении Качальского.

Для оценки значений величин rK_0 , природы полимерных эффектов и их вкладов в изменение свободной энергии реакций диссоциации полиэлектролитов анализируют зависимость $rK_a = f(\alpha)$ [2, 3, 6, 7]. В соответствии с представлениями теории полиэлектролитов линейный характер зависимости $rK_a = f(\alpha)$ связывают с преимущественным вкладом электростатических эффектов в $\Delta G_{\text{общ. дис.}}$. Это обычно наблюдается для гибких бесструктурных объектов типа полиакриловой кислоты [3]. S-образную форму кривых $rK_a = f(\alpha)$ объясняют конформационными превращениями макромолекул, то есть возможным конформационным переходом их от компактной до развернутой формы вследствие диссоциации. Кривые титрования ПАМДОК (рис.1) характерны для макромолекул, совершающих конформационный переход. Наличие резкого подъема на кривых (участок АВ), выход на плато (BC) с последующим практически линейным возрастанием rK_a (CD) означает, что при малых α полимер имеет конформацию, при которой каждая ионизированная группа препятствует дальнейшей диссоциации даже сравнительно далеких групп. При возрастании α в узком интервале pH (рис.2) происходит перестройка структуры макромолекулы, которая сопровождается устранением этих трудностей, и ПАМДОК ведет себя как линейная заряженная макромолекула. Для ПАГ зависимость $rK_a = f(\alpha)$ имеет линейный характер, что свидетельствует об отсутствии конформационных превращений макромолекул при диссоциации.

Наличие конформационного перехода для ПАМДОК и отсутствие его в случае ПАГ подтверждают результаты калориметрического титрования (рис.3).

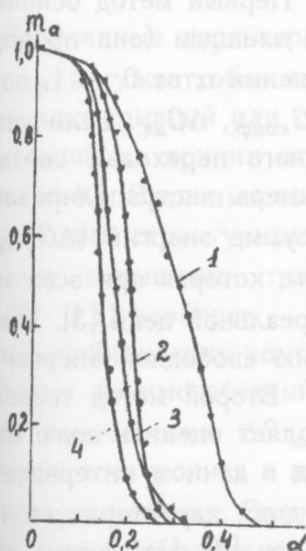


Рис. 2. Доля макромолекул (m_a) ПАМДОК данной конформации в зависимости от α при разных I ($T = 298$ K). Нумерация кривых соответствует рис. 1.

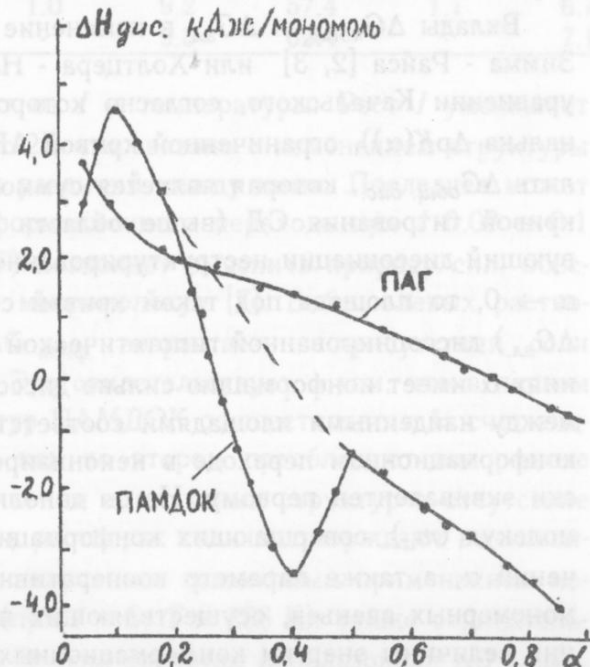


Рис. 3. Зависимость энтальпии диссоциации ПАМДОК, ПАГ от α в отсутствие фонового электролита ($T = 298$ K).

Анализ кривых потенциометрического титрования ПАМДОК в зависимости от I и температуры (рис.1) позволяет установить некоторые закономерности. Возрастание значений I сопровождается уменьшением наклона кривой на участке АВ, сглаживанием и уменьшением ВС, сужением области значений α , соответствующих конформационному переходу (рис. 2). Аналогичные тенденции для исследованных I наблюдаются при возрастании температуры в интервале 298 - 323 К. Однако при этом конформационный переход сдвигается в область более высоких α . Существенные изменения в форме кривых возникают при $T = 343$ К (рис.1, кривые 5 - 7), когда при $I > 0.05$ исчезают области АВ и ВС, которые соответствуют конформационному переходу, и зависимость $pK_a = f(\alpha)$ приобретает линейный характер. Аналогичные изменения от I и температуры характерны для кривых титрования ПАГ, но при линейном характере $pK_a = f(\alpha)$. Обнаружено также, что конформационный переход для ПАМДОК, который происходит в области значений α 0.2 - 0.4, наблюдается только для концентраций полимера $1.16 - 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Увеличение концентрации ($> 3.0 - 3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) изменяет исходное конформационное состояние макромолекулы при $\alpha > (0.5 - 0.6)$. Кривые титрования ПАГ не зависят от концентрации полимера.

Установленные закономерности связаны с влиянием конформационных, электростатических и неэлектростатических эффектов на кислотные свойства полиэлектролитов, на характер зависимости $pK_a = f(\alpha)$, а следовательно, и на величины pK_0 . Последние найдены по уравнению Качальского экстраполяцией pK_a на $\alpha \rightarrow 0$ (погрешность их определения $\pm 0.08 - 0.1$ ед. pK) и приведены в таблице 1.

Значения pK_0 и рассчитанные из них значения $\Delta G_{0 \text{ дис.}}$ отвечают условиям, когда полимерные эффекты нивелированы. В связи с этим по смыслу их можно сравнивать с аналогичными характеристиками для соответствующих низкомолекулярных модельных соединений.

Вклады $\Delta G_{\text{конф.}}$ и $\Delta G_{\text{эл.}}$ в изменение $\Delta G_{\text{общ. дис.}}$ обычно оценивают методами Зимма - Райса [2, 3] или Холтцера - Нагасава [3, 7]. Первый метод основан на уравнении Качальского, согласно которому можно по площади (она пропорциональна $\Delta pK(\alpha)$), ограниченной кривой АВСД при изменении α от 0 до 1, определить $\Delta G_{\text{общ. дис.}}$, которая является суммой $\Delta G_{0 \text{ дис.}}$, $\Delta G_{\text{конф.}}$, $\Delta G_{\text{эл.}}$. Если участок кривой титрования СД (выше области конформационного перехода), соответствующий диссоциации неструктурированной формы полимера, экстраполировать на $\alpha \rightarrow 0$, то площадь под такой кривой соответствует сумме энергий ($\Delta G_{0 \text{ дис.}} + \Delta G_{\text{эл.}}$) диссоциированной гипотетической макромолекулы, которая при всех значениях α имеет конформацию сильно диссоциированной реальной цепи [3]. Разница между найденными площадями соответствует изменению свободной энергии при конформационном переходе в неионизированной цепи. Второй метод теоретически эквивалентен первому. Но он дополнительно позволяет оценить долю макромолекул (m_a), совершающих конформационный переход в данном интервале значений α , а также параметр кооперативности n . Последний характеризует число мономерных звеньев, осуществляющих переход как целое [2]. Найденные значения величины энергии конформационных переходов в макромолекулах ПАМДОК $\Delta G_{\text{конф.}}$ рассчитаны на моль мономерного звена полимера (таблица 2). Погрешность определения $\Delta G_{\text{конф.}}$ по первому методу составляет $\pm 450 - 500$ Дж/моль, по второму $\pm 60 - 100$ Дж/моль. Значения $\Delta G_{\text{эл.}}$, найденные по соответствующим

площадям, приведены в таблице 1. Доверительные интервалы термодинамических характеристик (ΔG_{θ} дис., $\Delta G_{эл.}$, ΔG_m) не превышали 0.4 - 0.6 кДж/моль.

Таблица 1. Термодинамические характеристики диссоциации функциональных групп ПАМДОК и ПАГ

I	T, K	$pK_{\theta},$ $\alpha \rightarrow 0$	$\Delta G_{\theta},$ кДж/моль	$\Delta G_{эл.},$ кДж/моль	$pK_{\theta},$ (νc) ^{1/2} $\rightarrow 0$	$\Delta G_{\theta},$ кДж/моль	$\Delta G_{эл.},$ кДж/моль	$\Delta G_m,$ кДж/моль
ПАМДОК								
0.0	298	10.2	58.2	10.5	10.3	58.8	8.7	1.2
	308	9.8	57.8	8.3	10.0	59.0	6.9	1.2
	323	9.8	60.6	6.2	10.0	62.0	5.3	1.6
	343	9.7	63.7	6.7	10.0	65.7	5.3	1.6
0.01	298	8.8	50.3	10.2	8.8	50.3	6.7	4.3
	308	8.7	51.3	9.7	8.7	51.3	5.9	5.9
	323	8.6	53.2	8.7	8.6	53.3	5.5	6.2
	343	9.3	61.1	8.8	8.8	55.2	5.3	6.5
0.1	298	8.8	50.3	6.2	8.5	48.5	5.7	6.3
	308	8.8	52.0	6.5	8.5	50.2	5.4	6.4
	323	8.7	53.8	5.3	8.4	52.0	5.0	6.2
	343	9.5	62.4	2.6	9.3	61.1	2.7	5.3
ПАГ								
0.0	298	9.2	52.5	7.1	8.9	50.3	7.2	7.5
	313	9.1	53.6	6.2	8.7	52.2	6.2	6.9
	328	9.0	55.7	5.8	8.6	54.0	5.8	6.3
	343	8.9	58.5	5.2	8.6	56.5	5.1	5.9
0.1	298	9.1	52.0	6.3	9.0	51.3	6.3	8.0
	313	9.0	53.0	5.9	8.8	52.6	5.9	6.7
	328	8.9	55.1	5.0	8.7	54.6	4.9	5.8
	343	8.8	57.8	4.7	8.8	57.8	4.7	4.9
1.0	298	9.3	53.1	4.8	9.3	53.1	4.8	5.9
	313	9.4	55.5	1.9	9.3	55.7	2.0	7.0
	328	9.2	57.0	1.0	9.2	57.4	1.1	6.7
	343	9.5	62.4	-	9.5	62.4	-	7.1

Полученные характеристики зависят от I и температуры. Рост I уменьшает $\Delta G_{конф.}$ и сужает область перехода (рис.2), что связано с изменением структуры обеих конформаций или с уменьшением различий между ними. Последнее может быть одной из причин отсутствия конформационного перехода при I 0.08 и 0.1 ($T = 343 K$). Зависимость $\Delta G_{конф.} = f(T)$ позволяет выяснить природу сил, обеспечивающих структурированную форму макромолекул [7]. В бессолеватых растворах при повышении температуры $\Delta G_{конф.}$ возрастает, в присутствии соли (I 0.01 - 0.1) наоборот — уменьшается. Это свидетельствует о том, что в первом случае стабилизация компактных структур ПАМДОК осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий, в то время как во втором преобладают водородные связи. Уменьшение $\Delta S_{конф.}$ при разрушении компактных структур в отсутствие фонового электролита и возрастание ее в растворах соли подтверждают высказанные предположения. Значение $\Delta S_{конф.}$, полученное совместным применением методов потенциометрии и калориметрии (при $I = 0$, $T = 298 K$), также отрицательно ($\Delta S_{конф.} \cong -9.5 - 10$ Дж/(моль · К)). В этих расчетах использовали $\Delta G_{конф.}$, найденные методом Зимма - Райса (табл. 2), а $\Delta H_{конф.}$ - способом [4], согласно которому изменение энтальпии при конформационном переходе соответствует площади между экспериментальной (—) и базисной (- - -) кривыми (рис. 3). Таким

образом получено значение $\Delta H_{\text{конф.}} \cong -1.0 \pm 0.2$ кДж/моль. При его определении учитывали энтальпию разбавления раствора полимера в процессе диссоциации. Рассчитанные разными методами $\Delta G_{\text{конф.}}$, $\Delta H_{\text{конф.}}$ и $\Delta S_{\text{конф.}}$ различаются по абсолютным значениям. Это может быть связано с несовершенством существующих теоретических моделей, применяемых для оценки "полимерных эффектов" при описании протолитических равновесий в растворах полиэлектролитов [4, 7], а также с ошибками экспериментальных измерений. Поэтому полученные характеристики являются ориентировочными. Вместе с тем, наблюдаемая общая тенденция в их изменениях при варьировании I и температуры (табл. 2) позволяет использовать эти величины для анализа и интерпретации экспериментальных данных на качественном уровне.

Таблица 2. Термодинамические характеристики конформационного перехода в макромолекулах ПАМДОК при диссоциации

I	T, K	Метод Зимма-Райса			Метод Холтцера-Нагасава			n
		$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)	
0.00	298	3.8			3.1			30
	308	4.1	-0.5	-15.0	3.2	-0.35	-11.3	30
	323	4.3			3.4			40
	343	4.5			3.6			40
0.01	298	2.3			1.6			20
	308	2.1	10.3	26.5	1.4	8.9	24.3	40
	323	1.8			1.1			40
	343	1.1			0.5			50
0.05	298	2.0			1.4			25
	308	1.9	7.8	19.0	1.4	5.5	13.5	25
	323	1.9			1.3			50
	343	1.1			0.8			50
0.08	298	1.9			1.4			20
	308	1.8	5.5	12.1	1.3	8.3	24.7	20
	323	1.6			0.8			50
	343	-			-			-
0.1	298	1.8			1.2			30
	308	1.6	5.2	11.6	1.0	7.1	20.0	40
	323	1.5			0.7			40
	343	-			-			-

Известно, что наибольший вклад в $\Delta G_{\text{общ.дис.}}$ полиэлектролитов принадлежит $\Delta G_{\text{эл.}}$ [3, 4, 6]. Действительно, $\Delta G_{\text{эл.}} > \Delta G_{\text{конф.}}$ (табл. 1,2). Увеличение значений I ($T = 298$ К) от 0.0 до 0.1 и 1.0 для ПАМДОК и ПАГ соответственно сопровождается уменьшением значений $\Delta G_{\text{эл.}}$. Аналогичная закономерность наблюдается с ростом температуры при постоянных значениях I . Причиной могут быть усиливающиеся эффекты экранирования зарядов диссоциированных групп полимеров противоионами фонового электролита.

Снижение значений $\Delta G_{\text{эл.}}$ должно приводить к уменьшению значений pK_a (соответственно pK_0), то есть к усилению кислотных свойств полиэлектролитов [6]. Для ПАМДОК и ПАГ эта тенденция соблюдается лишь в определенном интервале значений I и температур (табл. 1). Отклонения имеются для систем с содержанием $\text{NaCl} \geq 0.01$ (ПАМДОК) и > 0.5 (ПАГ) при $T = 343$ К. В этих случаях значения pK_0 увеличиваются, что может быть обусловлено влиянием на диссо-

цию полиэлектролитов эффектов неэлектростатической природы (ΔG_m). К ним, например, относят образование внутри- и межмолекулярных водородных связей, гидрофобные взаимодействия и др. [2, 4, 8]. Вклады ΔG_m , как $\Delta G_{эл.}$ и остальные перечисленные выше эффекты, сопутствуют диссоциации полиэлектролитов в широком интервале значений α . Вместе с тем, в литературе отмечают [4, 8], что при достаточно высоких I в области малых α (0.0 - 0.2), когда вклад $\Delta G_{эл.}$ минимален, вклад ΔG_m преобладает. Экспериментально это проявляется как минимум (А) и максимум (α 0.0 - 0.2) на кривых $pK_a = f(\alpha)$ и $\Delta H_{дис.} = f(\alpha)$ соответственно (рис. 1, 3). Рост температуры при $I > 0.01$ способствует сближению звеньев и функциональных групп, усиливает их взаимодействие, что также приводит к возрастанию значений ΔG_m . Игнорирование при расчетах вклада ΔG_m в $\Delta G_{общ. дис.}$, вероятно, является причиной повышенных значений $\Delta G_{эл.}$ в солевых растворах ПАМДОК (I 0.01 - 0.08) в сравнении с бессолевыми, а также больших значений pK_0 (ПАМДОК / 0.01 - 0.1; ПАГ / 0.5 - 1.0) при $T = 343$ К (табл. 1).

Преобладающее по сравнению с электростатическими влияние неэлектростатических эффектов может изменять форму и размеры макромолекул и явиться причиной увеличения значений pK_0 их функциональных групп. Для выявления такой взаимосвязи нами были проанализированы гидродинамические и молекулярные характеристики ПАМДОК и ПАГ, полученные из вискозиметрических исследований (табл. 3). Обработку данных вели описанными способами [5, 9]. В

Таблица 3. Гидродинамические и молекулярные характеристики полиэлектролитов ПАГ и ПАМДОК при $T = 298$ К

I	α	a	$K_0 \cdot 10^3$	$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}, \text{\AA}$	σ
ПАГ					
0.0	0.1	0.42	28.0	1.51	5.4
	0.3	0.51	32.0	1.58	5.5
	0.5	0.61	43.0	1.65	5.7
	0.8	0.96	57.0	1.78	5.9
0.1	0.1	0.41	6.4	1.15	4.8
	0.3	0.51	8.1	1.22	4.9
	0.5	0.53	10.6	1.27	5.1
	0.8	0.54	19.9	1.41	5.3
1.0	0.1	0.42	4.1	0.95	4.6
	0.3	0.52	5.5	1.13	4.8
	0.5	0.53	6.4	1.23	4.9
	0.8	0.54	13.5	1.36	5.1
ПАМДОК					
0.0	0.1	1.37	-6.2	-	-
	0.3	1.14	-5.1	-	-
	0.5	0.62	37.3	1.61	5.6
	0.8	0.91	17.5	1.43	5.3
0.01	0.1	0.96	0.13	0.73	3.8
	0.3	0.91	0.11	0.93	4.3
	0.5	0.54	7.3	1.20	4.9
	0.8	1.10	5.4	1.10	4.5
0.08	0.1	1.60	-3.3	-	-
	0.3	1.10	-0.8	-	-
	0.5	0.85	0.8	0.85	4.1
	0.8	0.62	4.6	1.22	4.9

результате из уравнений Марка - Куна - Хаувинка, Штокмайера - Фиксмана были определены параметр α , характеризующий качество растворителя и форму макромолекул, величины K_θ (размеры макромолекул в θ - условиях) и пропорциональные им невозмущенные размеры $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ макромолекулярной цепи (где M — молекулярная масса полимера, $\bar{h}_0^2$ — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи при отсутствии дальних взаимодействий), а также конформационный параметр σ , характеризующий жесткость макромолекул полимера.

Из таблицы 3 следует, что для ПАГ при всех значениях I с ростом α увеличиваются значения α , K_θ и, соответственно, размеры макромолекул, а также σ полимерных цепей. Увеличение I (при постоянной α) приводит к уменьшению всех вышеуказанных характеристик, что свидетельствует о сжатии макромолекул и уменьшении их жесткости. Для ПАМДОК характерны некоторые особенности. Так, в области малых α (0.1 - 0.3) в отсутствие NaCl и при $I > 0.05$ получены высокие значения α (1.37; 1.60) и отрицательные величины K_θ , что обычно связывают с наличием жестких протекаемых клубков [10], которые переходят в конформацию набухшего (непротекаемого для растворителя) клубка при $\alpha \geq 0.4$. В целом увеличение I для обоих полимеров существенно уменьшает размеры макромолекул. Еще больший эффект достигается с возрастанием температуры. В этом случае в области α от 0.1 до 0.3 ($I \geq 0.05$ и 0.5 для ПАМДОК и ПАГ, соответственно) уже при $T = 328$ К (по сравнению с $T = 298$ К) размеры макромолекулярных цепей уменьшаются примерно на 20 - 30 %.

Сопоставление молекулярных характеристик полиэлектролитов со значениями их pK_a позволяет предположить, что в отличие от развернутой формы в скрученной конформации кислотные свойства групп ослаблены (pK_a возрастают, $T = 343$ К). Подобные факты уже обсуждались в литературе [10]. Следует также отметить, что при достаточно высоких α (> 0.6) наряду с влиянием $\Delta G_{эл.}$ весьма ощутимым становится вклад $\Delta G_{сольв.}$, что обусловлено возрастанием гидратации макромолекул вследствие диссоциации групп. Влияние сольватационных эффектов проявляется в изменении знака $\Delta H_{дис.}$ (рис. 3) [4], а также наклона графика $pK_a = f(\alpha)$ на участке СД (рис. 1) [10].

Установленные экспериментальные закономерности свидетельствуют о том, что уравнение Качальского не может быть использовано для оценки pK_a в области малых α , поскольку оно учитывает взаимодействия только электростатической природы. В связи с этим экстраполяция pK_a на $\alpha \rightarrow 0$ в этом случае является достаточно произвольной, а найденные значения pK_a не соответствуют условиям отсутствия зарядов на макромолекулах и зависят от концентрации полимера. Поэтому указанным методом невозможно раздельное определение вкладов ΔG_m и $\Delta G_{эл.}$

Некоторые авторы [8] предлагают устранить эти недостатки путем замены α величинами v (степень ионизации), которые учитывают переменные α и концентрацию полимера (c). При этом в уравнении pK_a будет соответствовать pK_c^v , а $\lg(\alpha/(1-\alpha)) - \lg(v/(1-v))$. Экстраполяцией линейных участков зависимости $pK_c^v = f(vc)^{1/2}$ на $(vc)^{1/2} \rightarrow 0$ определяют значения pK_a , которые не зависят от концентрации полимера (рис. 4). Линейные участки на графиках начинаются при опре-

деленной критической величине $v_{кр.с}$. Поэтому вполне обоснованными являются допущения авторов [8] о том, что в области $v_2 > v_{кр.}$ преобладают вклады $\Delta G_{эл.}$, а область $v_1 < v_{кр.}$ является суперпозицией эффектов ΔG_m и $\Delta G_{эл.}$. Метод обычно применяют в отсутствие конформационных превращений макромолекул. На рис. 4 приведен пример использования этого подхода (при концентрации ПАМДОК, когда переход отсутствует) для определения pK_0 , ΔG_m и $\Delta G_{эл.}$. Полученные данные приведены в таблице 1. Значения pK_0 , найденные первым ($\alpha \rightarrow 0$) и вторым ($(vc)^{1/2} \rightarrow 0$) методами, не всегда совпадают, однако тенденция их изменения от I и температуры одинакова. Благодаря учету вклада ΔG_m , значения величин $\Delta G_{эл.}$, найденные вторым методом, в отличие от первого, явно уменьшаются при увеличении I и температуры. Сопоставление значений ΔG_m и $\Delta G_{эл.}$ (табл.1) свидетельствует, что конформационный переход осуществляется при условии, когда $\Delta G_{эл.} \gg \Delta G_m$ или $\Delta G_{эл.} \cong \Delta G_m$ и не имеет места (табл. 2), если $\Delta G_m \gg \Delta G_{эл.}$. Другими словами, возможность изменения конформации полимера определяется балансом вкладов этих двух эффектов.

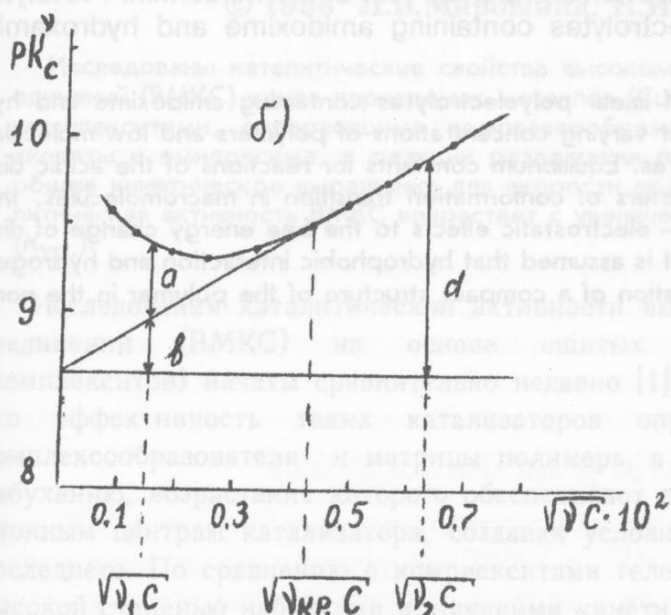


Рис. 4. Зависимость $pK_c^v = f(vc)^{1/2}$ ПАМДОК для определения $\Delta G_{эл.}$, ΔG_m при концентрации полимера $4.68 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для $v_1 < v_{кр.}$ $a = 0.43 \cdot \Delta G_m / RT$, $b = 0.43 \cdot \Delta G_{эл.} / RT$. Для $v_2 > v_{кр.}$ $d = 0.43 \cdot \Delta G_{эл.} / RT$

соотношения вкладов полимерных эффектов в изменение энергии Гиббса при диссоциации.

Литература

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия. 1977. 256 с.
2. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформация макромолекул. М.: Наука. 1964. 391 с.
3. Некрасова Т.Н., Ануфриева Е.В., Птицын О.Б. Высокомолек. соедин. 1965. Т. 7 А. № 5. С. 913 - 921.
4. Crescenzi V., Delben F., Quadrifoglio F. J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 4. P.539 - 543.
5. Patel K., Shah P.P., Suther B. Eur. Polym. J. 1986. V. 22. № 1. P. 63 - 66.
6. Либинсон Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука. 1969. 112 с.

7. Mathieson A.R., Mc Laren J.V. J. Polymer Sci. 1965. V. A3. № 7. P. 2555 - 2565.
8. Muresan I., Zador L. Rev. Roum. Chim. 1975. V. 20. № 8. P. 1119 - 1132.
9. Некрасова Т.Н., Птицын О.Б., Шиканова М.С. Высокомолек. соед. 1968. Т. 10 А. № 7. С. 1530 - 1538.
10. Бектуров Е.А., Бакаюва З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма - Ата: Наука КазССР. 1981. 248 с.

Поступила в редакцию 17 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. L.V.Miroshnik. Protolytic equilibria in solutions of polyelectrolytes containing amidoxime and hydroxamic groups.

Protolytic equilibria in solutions of linear polyelectrolytes containing amidoxime and hydroxamic groups were investigated at varying concentrations of polymers and low-molecular salt as well as at different temperatures. Equilibrium constants for reactions of the acidic dissociation, the thermodynamic parameters of conformation transition in macromolecules, the contribution of electrostatic and non - electrostatic effects to the free energy change of dissociation reaction were determined. It is assumed that hydrophobic interaction and hydrogen bonds are the reason for the stabilization of a compact structure of the polymer in the non-ionized state.

УДК 541.124/128

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПЛЕКСИТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 1998 Л.В.Мирошник, Н.И.Коровникова

Исследованы каталитические свойства высокомолекулярных комплексных соединений (ВМКС) ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) с волокнистыми комплексами, содержащими комплексообразующие группы гидроксамовой кислоты и амидоксима, в реакции разложения пероксида водорода. Получено общее кинетическое выражение для скорости процесса. Установлено, что каталитическая активность ВМКС возрастает с увеличением их констант устойчивости ($K_{\text{уст.}}$).

Исследования каталитической активности высокомолекулярных комплексных соединений (ВМКС) на основе сшитых макромолекулярных лигандов (комплекситов) начаты сравнительно недавно [1]. Анализ работ свидетельствует, что эффективность таких катализаторов определяется природой металла-комплексообразователя и матрицы полимера, а также способностью матрицы к набуханию, возрастание которого обеспечивает проникновение субстрата к реакционным центрам катализатора, создавая условия максимального использования последнего. По сравнению с комплексами гелевой и макропористой структуры высокой степени набухания и хорошими кинетическими характеристиками обладают комплексообразующие волокна [2], в связи с чем целесообразно исследование их ВМКС в качестве катализаторов. Такие данные в литературе отсутствуют.

Целью работы явилось исследование каталитических свойств ВМКС ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} на основе волокнистых комплекситов в реакции жидкофазного разложения пероксида водорода, которая является простейшей моделью ферментативного окислительно-восстановительного процесса. Полученные данные сопоставляли с аналогичными характеристиками для соответствующих модельных низкомолекулярных комплексных соединений (НМКС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВМКС и НМКС получали взаимодействием 0.1М растворов хлоридов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (рН 4-5) с комплексообразующими волокнами и низкомолекулярными лигандами — бензогидроксамовой кислотой (БГК) и бензамидоксимом (БАОК) соответственно по методикам, описанным в [3-5]. Применяли волокна двух типов: на основе целлюлозы (комплексит ЦГ) и нитрона (комплексит НАГ). Оба полимера содержат группы гидроксамовой кислоты и амидоксима. Обменная емкость по гидроксамовым группам соответствует значениям 1.6 - 1.8 ммоль/г, по амидоксимным — 3.4-3.7 ммоль/г. В макромолекулах НАГ наряду с указанными группировками имеется небольшое количество (0.5 - 0.6 ммоль/г) карбоксильных групп. Физико-химические характеристики комплекситов были приведены ранее [6]. Содержание ионов металлов в ВМКС составляло 0.4 - 0.6 ммоль/г. Кинетические

исследования разложения H_2O_2 в присутствии ВМКС, НМКС, хлоридов металлов, ЦГ, НАГ, БГК, БАОК выполняли при температуре 25 ± 0.2 °С. Навески НМКС и солей металлов подбирали с таким расчетом, чтобы количество ионов металла в них соответствовало содержанию их в ВМКС. Параллельно для сравнения проводили холостой опыт (в отсутствие катализатора). Скорость процесса контролировали волюмометрическим методом [7], концентрацию H_2O_2 методом перманганатометрии, измерение pH растворов вели на pH-метре pH-121. Кинетические кривые $V_{\text{O}_2} - \tau$ (V - объем выделившегося кислорода в мл, τ - время процесса в мин) исследовали при:

- постоянной навеске катализатора (0.1 г), изменяя начальную концентрацию H_2O_2 (0.06 - 0.3 моль/л);
- постоянной концентрации H_2O_2 (0.3 моль/л) и разных навесках катализатора (0.01 - 0.1 г);
- постоянных концентрации H_2O_2 (0.3 моль/л), навеске катализатора (0.1 г) и различных значениях pH (от 5.5 до 12.5), создаваемых добавками 0.5М раствора NaOH.

Расхождения между результатами 2-3 параллельных опытов не превышали 3-4%. По линейным участкам кинетических кривых определяли скорость процесса, а из зависимости скорости разложения от концентрации H_2O_2 (в логарифмических координатах), навески катализатора и pH среды находили порядок реакции по H_2O_2 , катализатору и концентрации протонов в системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые газовыделения свидетельствуют, что скорость (W) реакции разложения в присутствии ВМКС и НМКС возрастает с увеличением концентрации H_2O_2 , навески катализатора, а порядок реакции по пероксиду и катализатору равен единице. С увеличением значений pH скорость растет, достигая максимальной величины при pH=8.5, затем падает и вновь возрастает от pH 9.5 до 12.5. В интервалах pH 5.5-8.5 и 9.5-12.5 наблюдается обратная зависимость W от концентрации протонов в системе. Порядок реакции n по $[\text{H}^+]$ уменьшается от 0.3 (pH 5.5 - 8.5) до 0.1 (pH 9.5 - 12.5), а в области pH 8.5 - 9.5 принимает отрицательные значения. Совокупность этих данных приводит к общему кинетическому выражению для скорости каталитического процесса в системах ВМКС - H_2O_2 :

$$W = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{ВМКС}} \cdot C_{\text{H}^+}^{-n},$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $C_{\text{ВМКС}}$ — исходная концентрация H_2O_2 и количество катализатора, введенное в систему, с учетом содержания в нем ионов металлов, k — эффективная константа скорости. Рассчитанные значения W и k приведены в таблице 1.

Применение в качестве катализаторов комплексов ЦГ, НАГ и низкомолекулярных лигандов БГК и БАОК показывает (в сопоставлении с данными холостого опыта), что скорость реакции разложения снижается примерно на порядок. Следовательно, указанные объекты проявляют ингибирующее действие. С возрастанием pH (5.5 - 12.5) значения W уменьшаются. Такую зависимость обычно объясняют на основе механизма кислотно-основного катализа, используя данные о кислотных свойствах пероксида водорода ($pK_a = 11.6$ [8]) и функциональных групп катализаторов [6].

Таблица 1. Каталитическая активность ВМКС в реакции разложения H_2O_2 при содержании ионов металлов в ЦГ - $\text{Cu}^{2+} = 0.5$ ммоль/г, Co^{2+} , $\text{Ni}^{2+} = 0.4$ ммоль/г, в НАГ - $\text{Cu}^{2+} = 0.6$ ммоль/г, Co^{2+} , $\text{Ni}^{2+} = 0.5$ ммоль/г

ВМКС	$W \cdot 10^4$ моль/л·с·г			$k \cdot 10^{-1}$ л/моль·с			$\lg K_{уст}$
	рН			рН			
	6.3	8.5	12.2	6.3	8.5	12.2	
без катализатора	0.22	0.45	0.58	-	-	-	
ЦГ - Cu	1.19	3.27	7.22	14.9	24.4	73.6	7.8
ЦГ - Co	0.89	2.68	0.67	2.62	4.45	-	6.8
ЦГ - Ni	0.61	1.49	1.79	1.78	2.62	8.99	6.6
НАГ - Cu	2.52	3.83	5.63	21.4	23.6	41.6	7.7
НАГ - Co	2.43	3.12	2.14	4.56	6.32	-	6.9
НАГ - Ni	1.93	2.94	2.95	3.58	5.33	9.45	6.6

Соли металлов катализируют реакцию разложения слабее соответствующих НМКС. Это согласуется с литературными данными [1,8] о том, что при переходе от аквакомплексов меди, никеля и кобальта к комплексам их с лигандами, обладающими более сильными донорными свойствами, каталитическая активность возрастает. В этих системах характер зависимости скорости реакции от рН аналогичен рассмотренному выше в присутствии ВМКС. Установленные экспериментальные факты позволяют предположить, что каталитический эффект в системах ВМКС - H_2O_2 достигается за счет образования ионами металлов координационных соединений в фазе комплексов. Сложный характер зависимостей скорости реакции от рН можно объяснить с учетом распределения Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} не только по комплексным формам типа $\text{M} - \text{L}$ (где M — ион металла, L — функциональная группа комплексирующего вещества), но и по формам смешанных гидроксо-, пероксомономерных и димерных комплексов. Так, например, в работах Пурмаля [8] было показано, что в системах $\text{L} - \text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (где L - имидазол, глицинат-ион, *о*-фенантролин) комплексы типа $(\text{L})_3\text{CuOH}^+$, $(\text{L})_2\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{LCu}(\text{OH})_2$, $(\text{LCuOH}^+)_2$ каталитически неактивны, что определяется не числом мест в координационной сфере, вакантных для замещения субстратными частицами, а величинами окислительно-восстановительных потенциалов таких комплексов. Возможно, что подобные факты являются причиной падения каталитической активности в исследованных нами системах в области рН 8.5-9.5.

Отсутствие сведений о влиянии рН среды на состав координационных центров катализаторов, соотношение различных комплексных форм ионов металлов в субстрате не позволяет предложить механизм катализа разложения H_2O_2 в изученных нами системах. По этим же причинам сложно оценить скорости этапов реакции, идущих с участием протонированных и депротонированных форм комплексов, с участием ВМКС и комплексных форм ионов металла в растворе, вследствие чего невозможно провести корректный кинетический анализ процессов. В связи с этим полученное нами кинетическое выражение является формальным. Однако на качественном уровне оно позволяет сопоставить скорости реакций, идущих в одинаковых условиях, и условно оценить каталитическую активность ВМКС. В соответствии с этими данными (см. табл. 1) скорость процесса разложения H_2O_2 возрастает в ряду: $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu}$. Наблюдаются небольшие отличия в активности одинаковых ВМКС с комплексами ЦГ и НАГ. Это может быть связано с присутствием в матрице НАГ более широкого ассортимента функциональных групп, участвующих в каталитическом процессе, а также с отличиями в сольватацион-

ных характеристиках комплексов [6]. Существенное снижение активности ВМКС кобальта ($\text{pH}=12.2$) обусловлено, вероятно, изменением окислительно-восстановительного потенциала таких комплексов.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют, что каталитическая активность ВМКС в реакции разложения H_2O_2 зависит от pH , превосходит активность модельных низкомолекулярных комплексных соединений и возрастает с увеличением их констант устойчивости ($\lg K_{\text{уст}}$ [9]). Аналогичное соответствие обнаружено для ВМКС с комплексами гелевой и макропористой структуры [1].

Литература

1. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М.: Наука. 1987. 192 с.
2. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия. 1981. 192 с.
3. Lapotnick L.N., Hazel F., McNalb W.M. Anal. Chim. Acta. 1966. V. 36. №1. P. 366 - 371.
4. Nozawa T., Nose Y., Hatano N. Makromolek. Chem. 1968. V. 115. P. 10-15.
5. Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н. Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. №12. С. 1250-1253
6. Мирошник Л.В., Коровникова Н.И. Вестник ХГУ. Хим. науки. 1997. №1. С. 141-150
7. Тигиняну Н.Д., Сычев А.Я., Бердников В.М. Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. №8. С. 1723-1729
8. Пурмаль А.П., Автореф. ... докт. дисс. 1971. Москва. ИХФ АН СССР. 32 с.
9. Александров А.В. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков. 1988. 212 с.

Поступила в редакцию 23 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. L.V.Miroshnik, N.I.Korovnikova. Catalytic activity of high-molecular complex compounds on the basis of fibrous complexities in the decomposition reaction of hydrogen peroxide.

Catalytic properties of high-molecular complex compounds (HMCC) of ions of transition metals formation with fibrous complexities containing complexing groups of carboxylic, hydroxamic and amidoxime in the decomposition reaction of hydrogen peroxide have been studied. A general kinetic equation for the process rate has been obtained. It is found that catalytic activity of HMCC increases with increasing their stability constant.

УДК 541.18.05+543.252.1+543.422.5

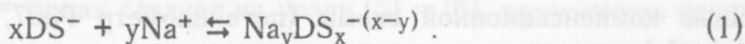
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ПРОТИВОИОНОВ МИЦЕЛЛАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И МЕДИ

© 1998 Л.П.Логина, О.Г.Маслий*, Е.А.Решетняк, Л.В.Евсюкова,
И.Н.Коцюр, Т.А.Дементьева, А.С.Шумахер, Н.О.Мчедлов-Петросян

Путем модификации серийных нитратселективных мембран получены электроды с откликом на анионы додецилсульфата. Электроды использовались для определения значений смс додецилсульфата в присутствии противоионов H^+ , Cu^{2+} , тетрабутиламмония, а также Na^+ в диапазоне до 2 моль/л. Определены значения степени связывания мицеллами додецилсульфата противоионов Na^+ ($\beta = 0.74$), Cu^{2+} ($\beta = 0.64$), а также параметра селективности $S_{Na,Cu} = 0.9$. Определены кажущиеся константы ионизации индикаторов метилового желтого и гексаметоксикрасного в мицеллярных растворах додецилсульфата меди, содержащих 0.005 - 0.10 моль/л $CuCl_2$.

Процессы мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют интерес как с точки зрения рационального применения ПАВ для модификации свойств растворенных веществ, так и потому, что мицеллы ПАВ играют роль биомиметиков — моделей биологических микроагрегатов [1].

Додецилсульфат натрия (NaDS) является одним из тех ионогенных ПАВ, исследования которых составили основу теорий мицеллообразования [2]. Псевдофазные теории рассматривают мицеллообразование как динамическое равновесие псевдофазы мицелл с ионами ПАВ и противоионами:



На основе ЗДМ и допущения о постоянной активности псевдофазы получено количественное описание связывания противоионов мицеллами ПАВ, которое для NaDS выражается уравнением [3]:

$$\lg a_{DS^-} + \beta \lg a_{Na^+} = const, \quad (2)$$

где $\beta = y/x$ — степень связывания противоионов.

Аналогичными уравнениями выражаются эмпирические зависимости критической концентрации мицеллообразования (смс) NaDS от концентрации противоионов в объемной фазе [4-6]. Соответствие эмпирических зависимостей уравнению (2) и постоянство значений β в определенном диапазоне концентраций NaDS или Na^+ принято считать подтверждениями того, что заряженные мицеллы ПАВ¹ можно учитывать в уравнении ЗДМ как фазу с постоянной активностью.

В меньшей степени изучено связывание мицеллами додецилсульфата других противоионов. В качестве степени связывания многозарядных противоионов разные авторы приводят, в сущности, разные величины, различающиеся способом

* Харьковский бизнес-колледж

¹ В отличие от лиофобных систем, для систем лиофильных, в частности, для мицеллярных растворов ПАВ, согласно укоренившейся традиции, принято говорить о "заряде мицелл", подразумевая заряд ассоциатов ионных ПАВ вместе с противоионами слоя Штерна.

учета заряда [7-9]. Имеющиеся литературные данные не дают четкого представления об обмене разнозарядных противоионов на поверхности мицелл. Нет единого мнения о зависимости характеристик мицеллообразования от природы противоионов с одинаковыми зарядами.

Прямым методом исследования ионного связывания при мицеллообразовании являются измерения с ионселективными электродами (ИСЭ), имеющими отклик на ионы (мономеры) ПАВ или противоионы [3, 8, 10]. Этот метод использован в данной работе, цель которой — определение характеристик мицеллообразования додецилсульфата в присутствии противоионов различной природы (H^+ , Na^+ , тетрабутиламмоний (TBA^+), Cu^{2+}). Чтобы исключить неопределенность, связанную с особенностями обмена однозарядных противоионов Na^+ на двухзарядные, часть работы выполнена с додецилсульфатом меди $Cu(DS)_2$. Для последнего, согласно литературным данным, значение cmc при 25 °C равно $1.24 \cdot 10^{-3}$ моль/л [8, 11, 12], а точка Крафта составляет 24 °C [8]. Недавно описано применение мицеллярных растворов додецилсульфата меди как исходной системы для получения гидрозоля меди [13]. Для исследования мицелл додецилсульфата меди использован также метод спектрофотометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались додецилсульфат натрия (Sigma, 99%) и додецилсульфат меди, который синтезировали, добавляя к 0.1 моль/л NaDS раствор 0.77 моль/л $CuCl_2$ в двукратном избытке. Суспензию выдерживали при 19-20 °C в течение суток. Выпавшие кристаллы фильтровали, промывали холодной водой и сушили на воздухе. Содержание меди в полученном препарате определяли методом иодометрии, содержание додецилсульфата — методом потенциометрии. Согласно результатам анализа, состав препарата соответствует формуле $Cu(DS)_2 \cdot 3H_2O$. Чистота препаратов индикаторов контролировалась по спектрам. Спектрофотометрические измерения выполнены на приборе КФК - 3, потенциометрические — с помощью компенсационной схемы (потенциометр Р307, нуль-инструмент рН-метр рН-120, электрод сравнения ЭВЛ - 1МЗ), при температуре $(25.0 \pm 0.1)^\circ C$. Воспроизводимость измерений э.д.с. составляла ± 0.3 мВ.

ИСЭ с откликом на анионы DS^- были получены модификацией серийных электродов ЭМ- NO_3-01 . Для этого их мембраны в течение нескольких суток вымачивались в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaDS. В качестве внутреннего заполнения использовали раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaDS и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl. ИСЭ хранили в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaDS и перед измерениями вымачивали в течение часа в дистиллированной воде. Аналогичный способ модификации серийных калий-селективных электродов ЭМ - К - 01 независимо от нас использовался другими авторами [14] для получения отклика на катионы ПАВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Додецилсульфат натрия

С модифицированными электродами измерены э.д.с. в растворах NaDS с постоянными концентрациями NaCl, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, HCl и гидросульфата TBA^+ . Зависимости э.д.с. от логарифма общей концентрации ПАВ (C) имеют такой же вид (рис. 1), как в аналогичных исследованиях [3, 10]. Значения cmc определяли

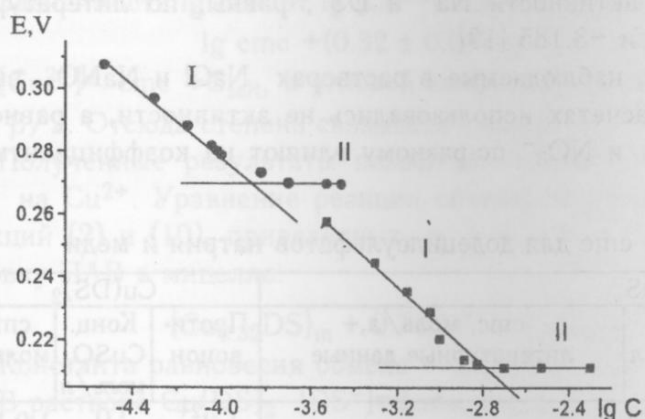


Рис. 1. Зависимость э.д.с., измеренной с DS-СЭ, от концентрации NaDS; слева — при $C(\text{NaCl}) = 1$ моль/л, справа — при $C(\text{NaCl}) = 0.05$ моль/л.

ответствии с уравнением (2) при постоянной ионной силе

$$\lg [DS^-] = \text{const} - \beta \lg [Na^+]. \quad (4)$$

Тогда

$$E = E^\circ - \theta \lg [DS^-] = E^\circ - \theta \lg \text{const} + \beta \theta \lg [Na^+], \quad (5)$$

где

$$[Na^+] = \text{смс} + (1 - \beta)(C - \text{смс}) + C_{\text{salt}}. \quad (6)$$

При увеличении концентрации NaDS наклон зависимости э.д.с. от $\lg C$ меняется в соответствии с изменением соотношения между отдельными слагаемыми в уравнении (6): вблизи смс, при $C_{\text{salt}} = 0$ $[Na^+] \approx \text{смс}$, и

$$E \approx \text{const}. \quad (7)$$

При $C \gg \text{смс}$ и $C_{\text{salt}} = 0$, как следует из уравн.(5) и (6), зависимость начинает соответствовать катионному отклику с наклоном ниже нернстовского ($\beta < 1$):

$$E = \text{const} + \beta \theta \lg C. \quad (8)$$

Таким образом, наличие второй точки излома на зависимости можно объяснить, не прибегая к представлениям о перестройке мицелл [10], хотя по данным других методов при концентрациях NaDS, близких к 0.03 моль/л, действительно наблюдается вторая смс (т.н. смс₂). В наших исследованиях использовались более разбавленные растворы NaDS с концентрацией менее 0.01 моль/л. Значения смс приведены в табл. 1.

Системы с противоионами Na^+ исследовались нами прежде всего в качестве тестовых: согласие полученных оценок смс (табл.1) с литературными данными подтверждает пригодность ИСЭ и методики определения смс. С другой стороны, в наших исследованиях диапазон концентраций ионов Na^+ расширен до 2 моль/л. В таких растворах при $C_{\text{NaDS}} < 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л осаждение NaDS не наблюдалось. Зависимость $\lg \text{смс}$ от $\lg [Na^+]$ линейна при концентрациях Na^+ до 1 моль/л ($r=0.992$) и соответствует уравнению

$$\lg \text{смс} + (0.74 \pm 0.04) \lg [Na^+] = -3.72 \pm 0.04. \quad (9)$$

Значения степени связывания $\beta = 0.74$ и свободного члена уравн. (9) в целом согласуются с большинством литературных данных, полученных в более узких диапазонах концентраций иона Na^+ : соответственно 0.45 и -4.159 [17]; 0.66 и

по точке пересечения линейных отрезков, аппроксимирующих зависимость на участках I и II (см. рис.).

Участок (I) линейного отклика с наклоном, близким к нернстовскому значению $2.303RT/F$, соответствует домицеллярной области, где

$$\lg [DS^-] = \lg C. \quad (3)$$

В присутствии мицелл (участок II) концентрация потенциалопределяющих ионов и, следовательно, э. д. с. зависят от концентрации противоионов: в со-

–3.48 [4]; 0.666 и –3.491 [18]; 0.67 и –3.50 [5]; 0.69832 и –3.6973 [6]. Параметры уравнения (2), связывающего активности Na^+ и DS^- , равны, по литературным данным, 0.73 и –3.94 [3]; 0.795 и –3.185 [19].

Некоторые различия в $\sigma_{\text{мс}}$, наблюдаемые в растворах NaCl и NaNO_3 , вызваны, по-видимому, тем, что в расчетах использовались не активности, а равновесные концентрации, а ионы Cl^- и NO_3^- по-разному влияют на коэффициенты активности Na^+ и DS^- .

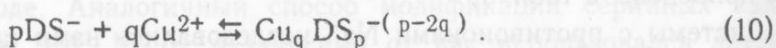
Таблица 1. Значения $\sigma_{\text{мс}}$ для додецилсульфатов натрия и меди

NaDS				Cu(DS) ₂		
Противоион (электролит)	Конц. электролита, моль/л	$\sigma_{\text{мс}}$, моль/л	$\sigma_{\text{мс}}$, моль/л, литературные данные	Противоион	Конц. CuSO ₄ , моль/л	$\sigma_{\text{мс}}$, моль/л
H^+ (HCl)	0.050	$1.7 \cdot 10^{-3}$		Cu^{2+}	0	$1.0 \cdot 10^{-3}$
ТБА ⁺	0.050	$3.0 \cdot 10^{-4}$			0.005	$5.4 \cdot 10^{-4}$
(ТБА·HSO ₄)						
Na^+	1.00	$3.2 \cdot 10^{-4}$			0.010	$4.4 \cdot 10^{-4}$
(NaNO ₃)						
Na^+ (NaCl)	0.010	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$ [10]; $3.8-5.27 \cdot 10^{-3}$ [15]; $3.13 \cdot 10^{-3}$ [16]		0.050	$2.8 \cdot 10^{-4}$
	0.025	$2.7 \cdot 10^{-3}$				
	0.050	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$ [10];			
	0.100	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ [10]; $1.49 \cdot 10^{-3}$ [15];			
	0.125	$9.8 \cdot 10^{-4}$				
	0.250	$6.0 \cdot 10^{-4}$				
	0.500	$3.2 \cdot 10^{-4}$				
	1.00	$1.6 \cdot 10^{-4}$				
	2.00	$5.1 \cdot 10^{-5}$				

При одинаковых концентрациях противоионов Na^+ и H^+ (0.05 моль/л) получены близкие значения $\sigma_{\text{мс}}$: $2.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответственно. Это согласуется со значением константы обмена $K_{\text{Na,H}} \approx 1$ [17]. В присутствии такого же количества ТБА⁺ значение $\sigma_{\text{мс}}$ составляет $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что отражает общую закономерность снижения $\sigma_{\text{мс}}$ при переходе к более гидрофобным противоионам (значение $\sigma_{\text{мс}}$ додецилсульфата ТБА составляет $1.2 \cdot 10^{-3}$ [20]).

Додецилсульфат меди

Связывание мицеллами ионов Cu^{2+} , по аналогии с уравнением (1), можно представить как реакцию:



Понятие “степень связывания” для двухзарядных противоионов по-разному определяется разными авторами: как отношение $\beta = q/p$ [7], как величина

$$\beta = \{C - [\text{Cu}^{2+}]\} / \{C - [\text{DS}^-]\} \approx 2q/p \quad [8],$$

либо даже как отношение $\beta = q/2p$ [9]. Мы определяли степень связывания как отношение $\beta = 2q/p$, имеющее тот же смысл, что и в случае однозарядных противоионов: это доля головок DS^- в мицелле, нейтрализованных противоионами.

В растворах, содержащих от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Cu}(\text{DS})_2$, при постоянной концентрации CuSO_4 получены зависимости э.д.с. от $\lg C(\text{Cu}(\text{DS})_2)$, имеющие такой же вид, как и в случае NaDS. Величину $\sigma_{\text{мс}}$ додецилсульфата меди (табл. 1) определяли как концентрацию $\text{Cu}(\text{DS})_2$, соответствующую точке пересече-

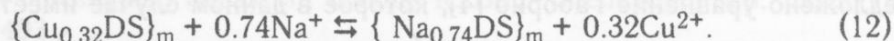
чения линейных участков зависимости.

Зависимость $\lg \text{смс}$ от $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ линейна ($r=0.992$) и соответствует уравнению

$$\lg \text{смс} + (0.32 \pm 0.04) \lg [\text{Cu}^{2+}] = -3.98 \pm 0.08, \quad (11)$$

где $[\text{Cu}^{2+}] = \text{смс} + C_{\text{salt}}$, а угловой коэффициент зависимости соответствует значению $\beta/2$. Отсюда степень связывания ионов Cu^{2+} $\beta = 0.64 \pm 0.08$.

Полученные результаты позволяют оценить константу обмена противоионов Na^+ на Cu^{2+} . Уравнение реакции обмена получается при вычитании уравнений реакций (2) и (10), приведенных к $x = p = 1$, т.е. в пересчете на одну ионную головку ПАВ в мицелле:



Константа равновесия обмена — параметр селективности $S_{\text{Na,Cu}}$.

В растворе $\text{Cu}(\text{DS})_2$ $[\text{DS}^-] = 2\text{смс}$, тогда

$$\lg [\text{DS}^-] + 0.32 \lg [\text{Cu}^{2+}] = -3.68. \quad (13)$$

В растворе NaDS $[\text{DS}^-] = \text{смс}$, и зависимость $\lg [\text{DS}^-]$ от $\lg [\text{Na}^+]$ выражается уравнением (9).

Тогда логарифм параметра селективности равен разности свободных членов уравнений (9) и (13):

$$\lg S_{\text{Na,Cu}} = -3.72 + 3.68 = -0.04, \quad (14)$$

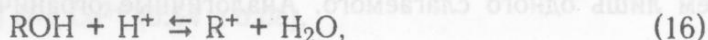
со стандартным отклонением ± 0.06 ; $S_{\text{Na,Cu}} = 0.9$.

Свойства мицелл, образованных додецилсульфатом меди, исследовали также с помощью кислотно-основных индикаторов. В растворах с молярной концентрацией $\text{Cu}(\text{DS})_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и различными концентрациями ионов Cu^{2+} , создаваемыми добавками CuCl_2 , определены значения показателей так называемых “кажущихся” констант ионизации [21]:

$$\text{p}K_a^* = \text{pH} + \lg \frac{A - A_{\text{HInd}}}{A_{\text{HInd}^+} - A}, \quad (15)$$

где A_{Ind} и A_{HInd^+} — оптические плотности растворов, в которых весь индикатор превращен в соответствующую форму, A — оптическая плотность раствора индикатора при текущем значении pH. В качестве индикаторов были использованы метиловый желтый (МЖ) и гексаметокси красный (ГМК).

Для определения значений $\text{p}K_a^*$ измеряли поглощение при трех длинах волн, близких к максимуму поглощения форм HInd (515 нм для МЖ, 560 нм для ГМК). Поглощение света ионами Cu^{2+} компенсировали, вводя в раствор сравнения такие же количества додецилсульфата меди и CuCl_2 , как в исследуемом растворе. Значения pH растворов варьировали с помощью ацетатных буферов и определяли потенциометрически. По условиям приготовления буферов все исследуемые растворы содержали постоянные концентрации ионов Na^+ (0.05 моль/л в случае МЖ и 0.005 моль/л в случае ГМК). Как показали расчеты, при таких концентрациях Na^+ равновесие реакции (12) сдвинуто влево, и слой Штерна содержит в качестве противоионов только ионы Cu^{2+} . Непосредственному измерению значения A_{Ind} для МЖ мешают наблюдающиеся при $\text{pH} > 5.2$ гидролиз ионов Cu^{2+} и осаждение гидроксосолей, поэтому поглощение основной формы МЖ вычисляли совместно с $\text{p}K_a^*$. Для одноцветного индикатора ГМК $A_{\text{Ind}} = 0$. Следует отметить, что ГМК является карбинолом, протонирующимся по схеме



и поэтому его кислую форму точнее записывать не как HInd^+ , а как Ind^+ . Высокая растворимость нейтральных форм индикаторов, мало растворимых в воде, батохромное смещение полос поглощения их катионных форм и ряд других обстоятельств свидетельствует о полном связывании индикаторов мицеллами додецилсульфата меди, как и в случае с мицеллами додецилсульфата натрия [21].

Термодинамические значения pK_a индикаторов в воде, pK_a° , составляют 3.25 (МЖ) и 3.10 (ГМК) [21]. Как видно из табл.2, в присутствии мицелл додецилсульфата меди значения pK_a существенно выше значений pK_a° .

Для описания солевых эффектов в присутствии двух сортов противоионов предложено уравнение Габорио [4], которое в данном случае имеет вид :

$$pK_a^a = \text{const}_{Na} - \lg \left([\text{Na}^+]^{\beta_{Na}} + S_{Na,Cu} [\text{Cu}^{2+}]^{\frac{\beta_{Cu}}{2}} \right). \quad (17)$$

где const_{Na} — свободный член зависимости, описывающей солевой эффект в среде NaDS и солей натрия. Для МЖ:

$$pK_a^a = 3.68 - 0.91 \lg [\text{Na}^+], \quad (18)$$

для ГМК, согласно опубликованным данным [21],

$$pK_a^a = 4.40 - 0.84 \lg [\text{Na}^+]. \quad (19)$$

Мы рассчитали значения pK_a^a в исследуемых растворах по уравнению (17), используя значения const_{Na} и β_{Na} из урavn. (18) - (19), и значения β_{Cu} и $S_{Na,Cu}$, приведенные выше. Концентрацию несвязанных ионов Cu^{2+} рассчитывали по уравнению:

$$[\text{Cu}^{2+}] = (1 - \beta)C + C_{\text{salt}} + \beta \cdot \text{смс}. \quad (20)$$

Таблица 2. Значения pK_a^a индикаторов в присутствии 0.005 моль/л додецилсульфата меди (II)

C(CuCl ₂)	[Cu ²⁺]	[Na ⁺]	ГМК		МЖ	
			pK_a^a , эксп.	pK_a^a , расч.	pK_a^a , эксп.	pK_a^a , расч.
0	$2.29 \cdot 10^{-3}$	0.05	5.45	5.08	4.57	4.39
0.005	$7.00 \cdot 10^{-3}$	0.05	5.14	4.97	4.39	4.28
0.010	$1.19 \cdot 10^{-2}$	0.005	5.11	5.03		
0.010	$1.19 \cdot 10^{-2}$	0.05	5.00	4.92	4.34	4.22
0.050	$5.18 \cdot 10^{-2}$	0.005	4.88	4.84		
0.050	$5.18 \cdot 10^{-2}$	0.05	4.78	4.76	(4.32)	4.06
0.100	0.102	0.005	4.81	4.75		
0.100	0.102	0.05			3.98	3.98

В табл. 2 приведены равновесные концентрации несвязанных противоионов, рассчитанные и измеренные значения pK_a^a . Принимая во внимание погрешность определения $S_{Na,Cu}$, описание экспериментальных данных уравнением (17) можно считать удовлетворительным. Исключение составляют случаи, когда $[\text{Na}^+] > [\text{Cu}^{2+}]$, и первое слагаемое под знаком логарифма не является пренебрежимо малым по сравнению со вторым. С другой стороны, при $[\text{Cu}^{2+}] = 0$ урavn. (17) переходит в урavn. (18) или (19). Таким образом, уравнение (17) является адекватной моделью для предельных случаев, когда сумма под знаком логарифма определяется значением лишь одного слагаемого. Аналогичные ограничения мы наблюдали при ис-

пользовании известных моделей селективности, в частности, уравнения Никольского, для описания мешающего влияния однозарядных ионов на потенциал кальций-селективных электродов [22]. Ни одна из моделей не давала удовлетворительного описания экспериментальных данных, когда слагаемые, соответствующие однозарядным ионам и ионам Ca^{2+} , были сопоставимы по величине.

Литература

1. Shtykov S. Int. Congr. on Anal. Chem. Moscow, Abstracts, 1997. V.1. A5.
2. Мицеллообразование. солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. Миттеля К.М. М.: Мир. 1980.
3. Sasaki T., Hattori M., Sasaki J., Nukina K. Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. V.48. № 5. P.1397 - 1403.
4. Dorion F., Charbit G., Gaboriaud R. J.Coll. Int. Sci. 1984. V. 101. P. 27.
5. Mukerjee P., Mysels K.J., Kapunan P. J. Phys. Chem. 1967. V.71. P.4166.
6. Stellner K.L., Scamehorn J.F. Langmuir. 1989. № 1. P.77-84.
7. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. Коллоидн. журн. 1996. Т.58. № 5. С.581-585.
8. Treiner C., Fromon M., Mannebach M.H. Langmuir. 1989. № 5. P.283-286.
9. Lindström B., Khan A., Söderman O., Kamenka N., Lindman B. J. Phys: Chem. 1985. V.89. P.5313-5318.
10. Kale K.M., Cussler E.L., Evans D.F. J. Phys. Chem. 1980. V.84. P.593-598.
11. Miyamoto S. Bull. Chem. Soc. Jap. 1960. V.33. № 3. P.371 - 375.
12. Nishikido N. J.Colloid.Interface Sci. 1977. V. 60. P.242.
13. Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M.P. J. Phys. Chem. 1996. V.100. № 10. P.4160-4166.
14. Хмельницкая Е.Ю., Горбунова И.В. Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. № 7. С. 1-10.
15. Mukerjee P., Mysels K.J. Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand., 1971. № 36.
16. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ Под ред. А.А.Абрамзона и Г.М.Гаевого. Л.: Химия. 1979. 376 с.
17. Romsted L.S., Zanette D. J. Phys. Chem. 1988. V.92. № 16. P.4690-4698.
18. Emerson M.F., Holtzer A. J. Phys. Chem. 1967. V.71. № 6. P.1898-1907.
19. Cutler S.G., Meares P., Hall D.G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1978. V.74. P.1758-1767.
20. Saito S., Taniguchi T., Kitamura K. J.Colloid.Interface Sci. 1971. V.37. P.154.
21. Мchedlov-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. Хим. физика. 1996. Т.15. № 11. С.105-120.
22. Решетняк Е.А. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Харьков. 1989.

Поступила в редакцию 22 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. L.P.Loginova, O.G.Masliy, E.A.Reshetnyak, L.V.Yevsyukova, I.N.Kotsyur, T.A.Dementyeva, A.S.Schumakher, N.O.Mchedlov-Petrossyan. Potentiometric and spectrophotometric study of counter-ion binding for the micelles of sodium dodecyl sulfate and copper dodecyl sulfate.

The response of the modified ion-selective electrodes to the dodecyl sulfate anions has been investigated. The values of the critical micelle concentration (cmc) for dodecyl sulfate in the presence of H^+ , Cu^{2+} and tetrabutylammonium counterions have been determined potentiometrically. The effect of counter-ions Na^+ and Cu^{2+} up to 2 mol/l NaCl and 0.1 mol/l CuSO_4 respectively on the cmc and pK_a of the dyes hexamethoxy red and methyl yellow has been obtained. The degrees of counter-ion binding for the dodecyl sulfate micelles were determined for Na^+ (0.74 ± 0.04) and Cu^{2+} (0.64 ± 0.08).

УДК 541.121/123

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) И КАДМИЯ (II) С НЕКОТОРЫМИ ЛИГАНДАМИ В СРЕДЕ МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 1998 Л.П.Логинова, О.С.Чернышева, И.В.Левин, Н.А.Сухомлинова

Определены константы устойчивости комплексов меди(II) с о-фенантролином, 2,2'-дипиридилем, анионами фосфата, глицина, оксизетилендифосфоновой кислоты, а также комплексов кадмия (II) с о-фенантролином, 2,2'-дипиридилем, анионами нитрилтриуксусной кислоты в растворах, содержащих 0.05 моль/л додецилсульфата натрия. Рассчитаны константы связывания ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} мицеллами додецилсульфата.

Мицеллы и более сложные динамические агрегаты, образованные амфифильными молекулами поверхностно-активных веществ, часто рассматривают как модели мембран и микрогетерогенных биохимических систем [1-3]. С этим связан растущий интерес к исследованию влияния мицелл ПАВ на кинетику и равновесие химических реакций разных типов [2-8].

Литературные данные о влиянии мицеллярной среды на комплексообразование ионов металлов получены в основном при изучении окрашенных или флуоресцирующих комплексов [5]. Другие комплексы исследовались в мицеллярных средах гораздо реже.

Пелицетти и соавторы [2,3,6] описали влияние мицелл ПАВ на свойства комплексов с переносом заряда в рамках модели распределения комплекса между водной и мицеллярной псевдофазой и оценили вклады электростатических и гидрофобных (специфических) взаимодействий в зависимости от природы комплекса и заряда мицеллы. Отмечено, что взаимодействие мицелл ионных ПАВ с противоположно заряженным металлокомплексом может носить частично гидрофобный характер (комплекс JrCl_6^{2-} и катионное ПАВ, [6]). Мияке и соавторами [7] влияние мицелл додецилсульфата натрия (NaDS) и додецилтриметиламмонийхлорида на кажущуюся устойчивость комплексов меди(II) с бензоилацетоном объяснено распределением комплексообразователя, лиганда и комплекса между мицеллярной и водной фазой, а также концентрированием Cu^{2+} в двойном электрическом слое мицелл NaDS вследствие электростатического взаимодействия.

Другой подход к описанию влияния мицелл ПАВ на равновесия комплексообразования предложен в работах Амирова и соавторов [4,8]. Кажущееся уменьшение устойчивости комплексов Cu^{2+} с иминодиацетатом и этилендиамином в присутствии мицелл NaDS объясняется конкуренцией между лигандом и головными группами ПАВ. Модель комплексообразования дополнена реакцией образования мицелл состава $\text{Cu}(\text{DS})_2$, аналогичной обычным реакциям комплексообразования [8]. Однако такая стехиометрия реакции связывания Cu^{2+} мицеллами не согласуется с общепринятыми представлениями о заряде мицелл анионного ПАВ и значением степени связывания двухзарядных противоионов ($\beta \approx 0.3$), приводимым в этой же работе [4].

лигандов. Цель данной работы — исследовать влияние мицелл додецилсульфата натрия на равновесия комплексообразования меди(II) и кадмия(II) с лигандами, различающимися природой донорного атома, зарядом и гидрофобностью: анионы глицина, фосфорной, нитрилотриуксусной (NTA), оксиэтилендифосфоновой (OEDP) кислот; молекулы 2,2'-дипиридила(dip) и о-фенантролина(phen).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексообразование исследовали методами потенциометрии с ионселективными электродами (Cd^{2+} - селективный Orion 94-48, Cu^{2+} - селективный халькогенидный твердофазный электрод) и методом конкурентной рН-метрии (стеклянный электрод ЭСЛ-63-07); вспомогательный электрод ЭВЛ-1МЗ. Потенциометрическая ячейка включала жидкостное соединение типа капилляр-пришлифованная муфта, заполненное водным раствором 2 моль/л KNO_3 . Значения э.д.с. измеряли по компенсационной схеме (потенциометр Р307, нуль-инструмент рН-метр рН-121); исследования выполнены при постоянной температуре 298.0 ± 0.1 К. Для приготовления растворов использовалась дважды перегнанная вода и реагенты квалификации "х.ч.", додецилсульфат натрия (Sigma) с массовой долей основного вещества 99%. Концентрации Cu (II) и Cd (II) в исходных растворах определяли комплексонометрически [9]. Ионную силу растворов стабилизировали с помощью NaNO_3 .

Экспериментальные данные обрабатывали по программе CLINP для IBM PC (Ю.В. Холин, А.А. Бугаевский), которая позволяет одновременно с расчетом констант равновесий уточнять модель комплексообразования [10,11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} с додецилсульфатом

В растворах $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, содержащих NaDS, отклик ИСЭ на ионы Cd^{2+} оставался линейным до $\text{pCd}=5.5$ (рис. 1). Аналогичный вид имели градуировочные графики Cu^{2+} - селективного электрода в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. При концентрациях NaDS выше cmc ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [5]) градуировочные графики смещены в сторону меньших значений э.д.с., что соответствует представлениям о связывании ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} мицеллами [4,7,12,13].

Равновесная концентрация ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} в присутствии мицелл АПАВ может быть выражена с помощью констант связывания K_b :

$$K_b = \frac{[\text{M}^{2+}]_m}{[\text{M}^{2+}] \cdot (C - \text{cmc})}, \quad (1)$$

где $[\text{M}^{2+}]_m$ и $[\text{M}^{2+}]$ — концентрации связанных (m) и несвязанных ионов металла, отнесенные к общему объему раствора, C — общая молярная концентрация АПАВ, C_m — общая молярная концентрация ионов металла.

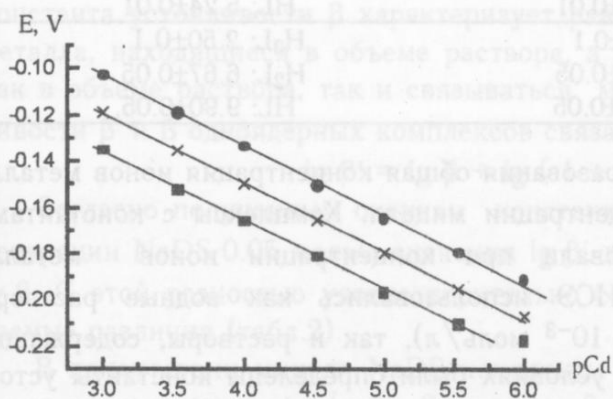


Рис. 1. Градуировочные графики Cd^{2+} -селективного электрода

- - в воде;
- × - в среде додецилсульфата натрия 0.02 моль/л;
- - в среде додецилсульфата натрия 0.05 моль/л.

С учетом уравнения материального баланса равновесная концентрация не связанных мицеллами ионов металла равна:

$$[M^{2+}] = \frac{C_M}{K_b \cdot (C - cmc) + 1} \quad (2)$$

Градуировочные характеристики ИСЭ в водной и мицеллярной среде при постоянной ионной силе выражаются уравнениями:

$$E_w = E^0 + \theta \lg C_M \quad (3)$$

$$E_m = E^0 + \theta \lg [M^{2+}] \quad (4)$$

или, в соответствии с уравнением (2):

$$E_m = E^0 + \theta \lg C_M - \theta \lg (K_b(C - cmc) + 1) \quad (5)$$

Тогда для водного и мицеллярного растворов с одинаковыми общими концентрациями ионов металла разность э.д.с. зависит от константы связывания и концентрации АПАВ:

$$\Delta E = E_w - E_m = \theta \lg (K_b(C - cmc) + 1) \quad (6)$$

По величинам ΔE были определены значения констант связывания: при концентрации NaDS 0.02 моль/л $\lg K_b = 2.21 \pm 0.05$ (Cu^{2+}), $\lg K_b = 2.27 \pm 0.03$ (Cd^{2+}); при концентрации NaDS 0.05 моль/л $\lg K_b = 2.34 \pm 0.03$ (Cu^{2+}), $\lg K_b = 2.37 \pm 0.06$ (Cd^{2+}).

В растворах с концентрацией NaDS ниже cmc отмечен незначительный положительный сдвиг э.д.с. по сравнению с водными растворами, что соответствует завышенным активностям ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} в мицеллярной среде. Этот факт требует дополнительного исследования.

Комплексообразование Cu^{2+} и Cd^{2+} в мицеллярной среде

При постоянной ионной силе 0.1 моль/л ($NaNO_3$) в присутствии 0.05 моль/л NaDS было исследовано комплексообразование Cu^{2+} с phen, dip, глицином, фосфатом, OEDP, и Cd^{2+} с phen, dip, NTA. Предварительно в тех же средах были определены константы протонирования лигандов (L) (табл.1).

Таблица 1. Константы кислотно-основных равновесий лигандов

Лиганд	$\lg K_H$, водные растворы	$\lg K_H$, в среде 0.05 моль/л NaDS
phen	HL: 5.14 ± 0.01	HL: 5.61 ± 0.01
dip	HL: 4.35 ± 0.01	HL: 5.24 ± 0.01
OEDP	H_3L : 3.05 ± 0.1	H_3L : 2.50 ± 0.1
	H_2L : 7.11 ± 0.05	H_2L : 6.67 ± 0.05
	HL: 10.05 ± 0.05	HL: 9.90 ± 0.05

При исследовании комплексообразования общая концентрация ионов металла ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) не превышала концентрации мицелл. Комплексы с константами устойчивости менее $1 \cdot 10^4$ исследовали при концентрации ионов металла $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для градуировки ИСЭ использовались как водные растворы $Cu(NO_3)_2$ или $Cd(NO_3)_2$ ($1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), так и растворы, содержащие NaDS. Для сопоставления в тех же условиях были определены константы устойчивости соответствующих комплексов в водных растворах (табл.2). Во второй колонке таблицы первой указана та величина, измерению которой соответствовал план эксперимента и которая выступала как основная при расчете констант. Значения второй величины учитывались при обработке данных по программе CLINP как дополнительное свойство.

Таблица 2. Состав и устойчивость комплексов Cd(II) и Cu(II) в воде и в среде мицелл NaDS

Лиганд, L	Измеряемые величины	$\lg \beta$, водные растворы	$\lg \beta$, в среде 0.05 моль/л NaDS	$\lg \beta'$, в среде 0.05 моль/л NaDS (градуировка ИСЭ по водным растворам)
1	2	3	4	5
комплексы кадмия(II)				
phen	pCd, pH	CdL ₂ : 10.48 ± 0.02	CdL: 6.44 ± 0.03	CdL: 7.53 ± 0.04
			CdL ₂ : 12.75 ± 0.02	CdL ₂ : 13.92 ± 0.02
			CdL ₃ : 16.40 ± 0.03	CdL ₃ : 17.59 ± 0.03
NTA	pCd, pH	CdL: 9.94 ± 0.02	CdL: 9.18 ± 0.03	—
	pCd	CdL ₂ : 8.32 ± 0.02	CdL ₂ : 10.13 ± 0.02	CdL ₂ : 11.00 ± 0.02
комплексы меди(II)				
phen	pCu, pH	CuL ₂ : 13.83 ± 0.02	CuL ₂ : 13.73 ± 0.08	CuL ₂ : 15.11 ± 0.04
		CuL ₃ : 18.49 ± 0.03	CuL ₃ : 18.83 ± 0.03	CuL ₃ : 19.78 ± 0.08
Глицин	pH, pCu	CuL: 8.38 ± 0.01	CuL: 8.18 ± 0.16	—
		CuL ₂ : 15.76 ± 0.01	CuL ₂ : 15.97 ± 0.15	—
Фосфат dip	pCu, pH	CuHL: 16.01 ± 0.01	CuHL: 15.23 ± 0.04	—
	pCu, pH	CuL: 7.24 ± 0.02	CuL: 5.34 ± 0.11	CuL: 6.42 ± 0.26
		CuL ₂ : 12.89 ± 0.02	CuL ₂ : 10.22 ± 0.07	CuL ₂ : 11.14 ± 0.07
		CuL ₃ : 16.38 ± 0.03		
OEDP	pCu, pH	CuL: 11.55	CuL: 10.81 ± 0.08	

Если при расчете значений $pM = -\lg [M^{2+}]$ в мицеллярной среде использовалась градуировка по водным растворам, кажущаяся устойчивость комплексов в присутствии мицелл NaDS оказывалась выше, чем в водных растворах (ср. колонки 3 и 5 табл.2). Однако в мицеллярной среде NaDS ионы металла частично связаны мицеллами, частично — в комплекс с лигандом. Значения констант устойчивости комплексов β' , получаемых при градуировке ИСЭ по водным растворам $M(NO_3)_2$, зависят от постоянной концентрации NaDS и поэтому являются условными: они описывают равновесие комплексообразования при фиксированной концентрации ПАВ. Градуировка ИСЭ по растворам, содержащим мицеллы NaDS, позволяет учесть связывание ионов металла мицеллами. При этом определяемая константа устойчивости β характеризует равновесие, в котором участвуют ионы металла, находящиеся в объеме раствора, а лиганд и комплекс могут находиться как в объеме раствора, так и связываться мицеллярной фазой. Константы устойчивости β' и β однокерных комплексов связаны уравнением:

$$\lg \beta' = \lg \beta + \lg (1 + K_b(C - \text{смс})). \quad (7)$$

Согласно полученным оценкам констант связывания Cd^{2+} и Cu^{2+} , при концентрации NaDS 0.05 моль/л значения $\lg \beta'$ должны быть на ≈ 1.1 выше значений $\lg \beta$. С этой разностью удовлетворительно согласуются экспериментально наблюдаемые различия (табл.2).

В присутствии мицелл NaDS комплексы Cd^{2+} с phen и dip более устойчивы, чем в водных растворах (табл. 2, колонки 3 и 4). Наблюдаемый сдвиг равновесий соответствует тому, что комплексные катионы связываются анионными мицеллами NaDS в большей степени, чем молекулы лиганда (гидрофобное взаимодействие дополняется электростатическим притяжением). Устойчивость анионного комплекса, образуемого Cd^{2+} с более гидрофильным лигандом NTA, несколько уменьшается в присутствии мицелл NaDS по сравнению с водными растворами.

В случае комплексов меди (II) мицеллярная среда вызывает противоположные эффекты: устойчивость комплексов уменьшается по сравнению с водными растворами, что особенно заметно для комплексов Cu^{2+} с dip. В рамках данной работы не выяснялась причина столь различного влияния мицелл NaDS на комплексы Cd^{2+} и Cu^{2+} . Можно лишь предположить, что катионные комплексы Cu^{2+} слабее связываются мицеллами, чем имеющие другую стереометрию комплексы Cd^{2+} [14] и слабее, чем молекулы phen и dip.

Литература

1. Fendler J.H. Membrane Mimetic Chemistry. Characterizations and application of micelles, microemulsions, monolayers, bilayers, vesicles, host-guest systems and polyions. Wiley. N.Y. 1982.
2. Carbone A.J., Cavasino F.P., Sbriziolo C., Pelizzetti E. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3578-3582.
3. Pelizzetti E., Fisticaro E., Minero C., Sassi A., Hidaka H. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 761-766.
4. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З. Коллоидн. журн. 1996. Т.58. № 5. С. 581-585.
5. Саввин С.В., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.
6. Minero C., Pramauro E., Pelizzetti E. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 4670-4676.
7. Miyake Y., Shigeto M., Teramoto M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. P. 1515-1526.
8. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. Коллоидн. журн. 1996. Т.58. № 3. С. 414-417.
9. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 300 с.
10. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Anal. chim. acta. 1991. V. 249. P. 353-365.
11. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. С. 3011-3015.
12. Gratzel M., Thomas J.K. J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 22. P. 2248-2254.
13. Treiner C., Fromon M., Mannebach M.H. Langmuir. 1989. V. 5. № 1. P. 283-286.
14. Неорганическая биохимия / Под ред. Г.Эйхгорна. М.: Мир. 1978. Т.1. 712 с.

Поступила в редакцию 22 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. L.P.Loginova, O.S.Chernysheva, I.V.Levin, N.A.Sukhomlinova. The complex formation of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions with some ligands in sodium dodecyl sulfate micellar media.

The stability constants of copper (II)-complexes with o-phenantroline, 2,2'-dipyridyl, glycine, phosphate, oxyethylenediphosphonate and cadmium (II)-complexes with o-phenantroline, 2,2'-dipyridyl, nitrylotriacetat in the presence of 0.05 mol/l sodium dodecyl sulphate (NaDS) have been determined. The binding constants of Cu^{2+} and Cd^{2+} by the micelles of NaDS have been obtained: at 0.02 mol/l NaDS $\lg K_b = 2.21 \pm 0.05$ (Cu^{2+}), $\lg K_b = 2.27 \pm 0.03$ (Cd^{2+}); at 0.05 mol/l NaDS $\lg K_b = 2.34 \pm 0.03$ (Cu^{2+}), $\lg K_b = 2.37 \pm 0.06$ (Cd^{2+}). In the presence NaDS-micelles the stability of cadmium (II)-complexes with o-phenantroline and 2,2'-dipyridyl is seen to increase and one of copper (II)-complexes with 2,2'-dipyridyl to decrease.

УДК 541.123.23 + 543.42.062 + 547.633.6 + 541.8

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ И ПОВЕДЕНИЕМ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ИНДИКАТОРОВ.

СИСТЕМА $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - C_7H_7SO_3^-$

© 1998 А.В.Тимий, Н.О.Мchedлов-Петросян, Е.Н.Глазкова,
Н.А.Пинчукова, О.Е.Животченко

Определены значения показателей "кажущихся" констант ионизации (pK_a^a) бромфенолового синего в мицеллах тозилата цетилтриметиламмония, образующихся в растворах бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в присутствии иона тозилата. Проведено вискозиметрическое исследование данной коллоидной системы, а также измерены электронные спектры поглощения сольватохромного индикатора $E_T(30)$. Характер полученных значений pK_a^a и зависимости pK_a^a от концентрации $C_7H_7SO_3^-$ объяснен как экранированием поверхностных зарядов, так и перестройкой сферических мицелл в цилиндрические и возможной адсорбцией ионов $C_7H_7SO_3^-$ на поверхности коллоидных частиц.

Систематические исследования влияния добавок электролитов на кислотно-основные равновесия красителей, связанных мицеллами коллоидных электролитов — ионогенных ПАВ [1-3], привели нас к заключению о том, что для объяснения наблюдающихся эффектов недостаточно одних только представлений об ионном обмене, протекающем в области Штерна. В частности, в мицеллярных растворах катионных ПАВ по мере замены ионов Cl^- и Br^- на более гидрофобные противоионы вполне возможны структурные переходы в мицеллах, способные, вероятно, вносить существенный вклад в формирование экспериментально определяемых значений "кажущихся" констант ионизации кислотно-основных индикаторов (K_a^a). О том, что такие переходы действительно имеют место, свидетельствуют результаты исследования систем $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+ - ClO_3^-$ [4-6], $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+ - SCN^-$ [7], $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - CH_3 - C_6H_4 - SO_3^-$ [8-10], $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - HO - C_6H_4 - CO_2^-$ [11,12]. Существенное влияние на перестройку мицелл оказывают и другие ароматические соединения [13,14]. Богатый материал о мицеллярных переходах имеется в монографии Сердюка и Кучера [15]. Следует, однако, отметить, что хотя в растворах ЦТАБ при повышении концентрации ПАВ или введении избытка ионов Br^- мицеллярные переходы "сфера → цилиндр" бесспорно имеют место [14-16], все же принято считать [17], что эти изменения не требуют корректировки обычного подхода к описанию кислотно-основных равновесий (и, в частности, индикаторных равновесий) в таких мицеллярных системах.

Поэтому нам представлялось важным выявить взаимосвязь между структурными превращениями мицелл ПАВ и кислотно-основными равновесиями на их поверхности при введении более гидрофобных, чем Br^- , анионов. Настоящее исследование

дование проведено на примере типичного катионного ПАВ, в качестве которого был выбран ЦТАБ, с добавлением электролитов, содержащих ароматические анионы. Последние известны своей способностью вызывать перестройку мицелл катионных ПАВ, о чем свидетельствуют, в частности, данные вискозиметрии [8-10,12-14], электронной микроскопии [13] и спектроскопии ЯМР [18]. В качестве ароматического аниона нами был выбран тозилат (п-толуолсульфонат, $C_7H_7SO_3^-$), вводимый в систему в виде тозилата лития или п-толуолсульфокислоты.

Для решения поставленной задачи мы при помощи спектрофотометрического метода определили значения $pK_a^a = -\log K_a^a$ индикатора, традиционно используемого при исследовании мицеллярных растворов катионных ПАВ — бромфенолового синего, — в диапазоне концентраций ЦТАБ от 0.001 до 0.022 моль/л и тозилата — от 0.0005 до 0.025 моль/л.

Вязкость растворов изучалась в том же концентрационном диапазоне. Контроль сольватационных свойств мицеллярных сред осуществляли с помощью сольватохромного индикатора $E_T(30)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения были получены при помощи прибора СФ-46, значения рН растворов контролировали электрометрическим методом с использованием стеклянного электрода. При определении pK_a^a придерживались методики, описанной ранее [1-3,19]; если специально не указано, погрешность не превышает ± 0.05 . Для определения вязкости растворов использовали капиллярный вискозиметр Оствальда с диаметром капилляра $5.6 \cdot 10^{-4}$ м; погрешность оценки вязкости не превышала 0.8 %. Методика измерений была описана ранее [20]. Приготовление растворов и измерения проводили при 25 °С. Препарат ЦТАБ фирмы Sigma (99 % основного вещества) использовали без предварительной очистки. П-толуолсульфокислоту очищали согласно известным рекомендациям [21]. Очищенный препарат тозилата лития был предоставлен нам А.П.Керн и О.Н. Уваровой (ХГУ), а препарат $E_T(30)$ — профессором Хр. Райхардтом (Марбургский Университет, Германия). Препарат бромфенолового синего (Минхимпром СССР) был использован без предварительной очистки; спектры поглощения желтой (HR^-) и синей (R^{2-}) форм и значение pK_a в воде (pK_a^w) вполне согласовались с наиболее надежными литературными данными. При измерениях с индикатором $E_T(30)$ всегда создавалась концентрация NaOH, обеспечивающая превращение в окрашенную форму. Все спектры измерены против холостых растворов, содержащих все компоненты, кроме красителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислотно-основные равновесия. Значения pK_a^a представлены в таблице 1. Для индикатора бромфенолового синего



в условиях полного связывания обеих ионных форм (HR^- и R^{2-}) в рамках модели мицеллярной псевдофазы [1-3,19,22,23] выполняется соотношение:

$$pK_a^a = pK_a^w + \log \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} - \frac{\Psi F}{2.3RT} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2.3RT}, \quad (2)$$

где K_a^w — константа ионизации красителя в воде, γ_{HR} и γ_R — коэффициенты активности переноса протонированной и депротонированной форм индикатора из воды в мицеллы, соответственно, Ψ — потенциал слоя Штерна, в котором локализован индикатор, F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, K_a^i — так называемая “внутренняя” (“intrinsic”) константа ионизации, не зависящая, как обычно предполагается, от природы и концентрации противоиона. Как показали наши спектральные исследования, в системе ЦТАБ + тозилат обе ионные формы бромфенолового синего полностью связаны мицеллами в условиях, использованных для определения pK_a^a .

В рамках модели псевдофазного ионного обмена на мицеллярной поверхности значение pK_a^a зависит от концентрации добавляемого электролита вследствие одного лишь экранирования поверхностного заряда [1,2]:

$$pK_a^a = const + \log \sum S_i [X_{i,w}^-]^{b_i}; \quad (3)$$

здесь S_i — параметр селективности данного сорта противоионов относительно стандартного противоиона, для которого S_i принимается равным единице, $[X_{i,w}^-]$ — равновесная концентрация противоиона в водной фазе. Параметр S_i по своему смыслу близок к константе обмена стандартного противоиона на исследуемый. В частном случае единственного противоиона уравнение (3) принимает вид:

$$pK_a^a = B_i + b_i \log[X_{i,w}^-] \quad (4)$$

Таблица 1. Значения показателей кажущихся констант ионизации индикатора бромфенолового синего в системе ЦТАБ — тозилат лития; 25 °C

$c_{C_7H_7SO_3Li}$, моль/л	pK_a^a	pK_a^a	pK_a^a
	с ЦТАБ = 0.001 моль/л	0.0088 моль/л	0.022 моль/л
0	1.75 ^a		
0.001	2.38 ^{b,в}	—	—
0.004	2.97 ^b	—	—
0.010	3.35	3.0 ^b	—
0.015	3.55	—	—
0.020	3.56	—	—
0.025	—	—	3.3 ^b
0.030	3.80	—	—
0.040	3.99	—	—
0.050	4.03	—	—
0.100	4.33	—	—

^a Рассчитано по ур.(4) для концентрации HBr 0.0016 моль/л; ^b тозилат вводился в виде п-толуолсульфокислоты, $pK_a^a \pm 0.1$; ^в с добавкой 0.0016 моль/л HBr.

В случае $X_i^- = Br^-$ значения B и b равны 3.95 ± 0.03 и 0.83 ± 0.03 [1]. В случае же тозилата имеем:

$$pK_a^a = (5.33 \pm 0.02) + (1.00 \pm 0.02) \log[C_7H_7SO_3^-]; \quad r = 0.992 \quad (5)$$

(по данным таблицы 1, при $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.001$ моль/л, без первых трех точек, при $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-] \gg [\text{Br}^-]$). Это приводит к значению $S = 23 \pm 5$ для иона тозилата.¹ Согласно литературным данным [25], значение константы обмена бромида на тозилат на поверхности мицелл ЦТАБ, найденное прямым спектрофотометрическим методом, составляет 19. Однако такая согласованность может быть и результатом взаимной компенсации различных факторов. В принципе, значение pK_a^i в тозилатной системе может быть существенно иным, нежели в бромидной, поскольку имеющиеся данные [8-10] свидетельствуют о существенном различии в строении соответствующих мицелл.

Особых объяснений требует найденное в тозилатной системе значение $b = 1.00$. Дело в том, что угловой коэффициент зависимости pK_a^a от $\log[X_{i,w}^-]$ интерпретируется как степень нейтрализации ионов ПАВ противоионами в слое Штерна [1,2]. Таким образом, в рамках принятой модели коллоидные частицы, в отличие от системы ЦТАБ — Br^- , следует считать практически не заряженными.

Обычно принято считать, что значение pK_a^i кислотно-основного индикатора совпадает со значением pK_a^a того же индикатора, связанного мицеллами неионогенного ПАВ, когда $\Psi = 0$ [22,23]. В мицеллярных растворах неионогенного ПАВ Твин 60 (0.05 моль/л Br^-) значение pK_a^a бромфенолового синего равно 5.25 [2], а в растворах Бридж 35 в условиях полного связывания обеих ионных форм (HR^- и R^{2-}) значение pK_a^a равно 5.12 (0.01 моль/л Br^-). В некоторых неионных системах значение pK_a^a бромфенолового синего ниже 5.0.² Тем более могут различаться значения pK_a^i в мицеллах $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$ и $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$.

Замена противоиона Br^- на $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ приводит к усилению гидрофобности гидрофильной части (области Штерна) мицелл. Поэтому можно ожидать дополнительного повышения pK_a^i , так как для БФС в водно-органических смесях значения pK_a увеличиваются с повышением содержания неводного компонента [19].

Оценить состояние мицелл и характер мицеллярных превращений в подобных системах проще всего при помощи вискозиметрических исследований.

Реологические свойства коллоидной системы. Наши данные по вязкости растворов ЦТАБ в диапазоне концентраций 0.0011 — 0.0088 моль/л, без добавок тозилата, носят характер, в целом сходный с описанным в литературе [14].

¹ Наши опыты с добавлением к раствору ЦТАБ салицилата и бензоата показали, что в рамках обсуждаемого подхода и эти ионы характеризуются высокими значениями S . Это согласуется с недавними исследованиями взаимодействия катионных ПАВ с салицилатом [11] и 2,6-дихлорбензоатом [24].

² Так, по данным, полученным в нашей лаборатории Н.А.Водолазкой, значение pK_a^a бромфенолового синего при полном связывании мицеллами Тритона X 305 составляет 4.88 ± 0.03 (0.01 моль/л NaCl).

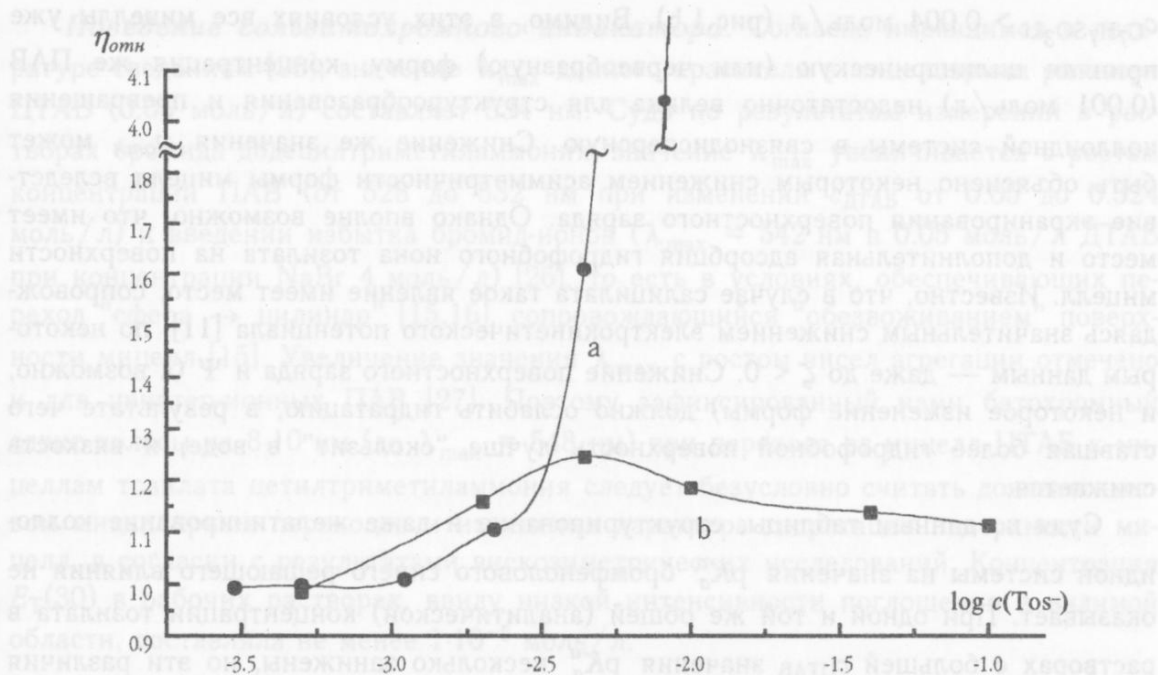


Рис.1. Концентрационная зависимость относительной вязкости в системе ЦТАБ — тозилат лития (a) и ЦТАБ — п-толуолсульфокислота (b). В серии (a) $c_{\text{ЦТАБ}} : c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Li}} = 1 : 1.14$; в серии (b) $c_{\text{ЦТАБ}} = \text{const} = 0.001$ моль/л.

В смеси ЦТАБ + тозилат лития (1 : 1.14) в диапазоне концентраций ПАВ от 0.0003 до 0.0005 моль/л значение относительной вязкости составляет $\eta_{\text{отн}} = 0.990 - 0.996$. Это является типичным признаком гидрофобизации поверхности коллоидных частиц. Кривая (a) на рис.1 легко объясняется как превращением сфер в цилиндры (или стержни, или червеобразные нити (ленты)), так и структурированием³ системы. В самом деле, коэффициент формы в уравнении Эйнштейна, равный 2.5 для сферических коллоидных частиц, уже при концентрации ПАВ 0.0022 моль/л возрастает в 35 раз. Дальнейшее повышение концентрации приводит к резкому возрастанию вязкости; факт структурирования подтверждается тем, что при более высоких концентрациях, например, при $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.044$ моль/л и $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Li}} = 0.05$ моль/л, наступает практически полное желатинирование системы, и раствор не вытекает при переворачивании колбы. Это наблюдение согласуется с реологическими исследованиями этой же системы [9].

Кривая (b) отчасти напоминает результат, полученный Бантоном с сотрудниками при концентрации ЦТАБ 0.025 моль/л [8], однако в цитированной работе экстремум соответствует соотношению ЦТАБ : тозилат $\approx 1 : 1$. Так как мицеллярное превращение "сфера $\rightarrow$ цилиндр" происходит под действием иона $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$, то избыток этого иона должен был бы и дальше смещать это равновесие вправо (так же, как избытки ионов Br^- и Na^+ смещают эти равновесия в случае ЦТАБ и додецилсульфата натрия, соответственно [14-16]). Это должно было бы повысить вязкость, чего в действительности не наблюдается: рост вязкости при введении тозилата в систему даже сменяется небольшим снижением $\eta_{\text{отн}}$ при

$c_{C_7H_7SO_3Li} > 0.004$ моль/л (рис.1,б). Видимо, в этих условиях все мицеллы уже приняли цилиндрическую (или червеобразную) форму, концентрация же ПАВ (0.001 моль/л) недостаточно велика для структурообразования и превращения коллоидной системы в связнодисперсную. Снижение же значения $\eta_{отн}$ может быть объяснено некоторым снижением асимметричности формы мицелл вследствие экранирования поверхностного заряда. Однако вполне возможно, что имеет место и дополнительная адсорбция гидрофобного иона тозилата на поверхности мицелл. Известно, что в случае салицилата такое явление имеет место, сопровождаясь значительным снижением электрокинетического потенциала [11], по некоторым данным — даже до $\zeta < 0$. Снижение поверхностного заряда и Ψ (а возможно, и некоторое изменение формы) должно ослабить гидратацию, в результате чего ставшая более гидрофобной поверхность лучше “скользит” в воде, и вязкость снижается.

Судя по данным таблицы, структурирование и даже желатинирование коллоидной системы на значения pK_a^a бромфенолового синего решающего влияния не оказывает. При одной и той же общей (аналитической) концентрации тозилата в растворах с большей $c_{ЦТАБ}$ значения pK_a^a несколько занижены, но эти различия могут быть объяснены частичной убылью ионов тозилата из водной фазы в слой Штерна мицелл и заменой их на вытесненные ионы Br^- .⁴ Впрочем, расчеты по ур.(3) для $c_{ЦТАБ} = 0.0088$ моль/л и $c_{C_7H_7SO_3H} = 0.010$ моль/л с использованием (в том числе для вычисления равновесных концентраций) значения $b_{C_7H_7SO_3^-} = 1.00$ привели к значению $pK_a^a = 2.6$; такие же расчеты в предположении $b_{C_7H_7SO_3^-} = 0.83$ дают $pK_a^a = 3.2$. Аналогичные расчеты для $c_{ЦТАБ} = 0.022$ моль/л и $c_{C_7H_7SO_3H} = 0.025$ моль/л приводят к значениям 3.0 и 3.6, соответственно. Как следует из таблицы, экспериментальные значения носят промежуточный характер. Вероятно, значения параметров полуэмпирических зависимостей (3-5) в определенной мере зависят от мицеллярных превращений.

Таким образом, довольно резкое возрастание значения pK_a^a при переходе от бромидной системы к тозилатной связано прежде всего с обменом противоионов Br^- на $C_7H_7SO_3^-$ в слое Штерна, а не с резким изменением формы мицелл или со структурированием коллоидной системы. Изменение формы мицелл может отражать изменение характера гидратации поверхности. Если такое изменение свойств мицеллярной поверхности как сольватирующей среды имеет место, то можно попытаться уловить это при помощи сольватохромного индикатора $E_T(30)$, зарядопереносная полоса поглощения которого очень чувствительна даже к небольшим изменениям микроокружения.

³ Согласно классификации П.А.Ребиндера, структурированными называют коллоидные системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны между собой, образуя пространственные сетки.

⁴ При малых значениях $c_{ЦТАБ}$ эффект удаления тозилата из объемной фазы в мицеллы практически неощутим.

Поведение сольватохромного индикатора. Согласно имеющимся в литературе сведениям [26], значение $\lambda_{\max}$ данного красителя в мицеллярном растворе ЦТАБ (0.05 моль/л) составляет 534 нм. Судя по результатам измерений в растворах бромида додецилтриметиламмония, значение $\lambda_{\max}$ увеличивается с ростом концентрации ПАВ (от 528 до 532 нм при изменении $c_{\text{ДТАБ}}$ от 0.05 до 0.324 моль/л) и введении избытка бромид-ионов ($\lambda_{\max} = 542$ нм в 0.05 моль/л ДТАБ при концентрации NaBr 4 моль/л) [26], то есть в условиях, обеспечивающих переход "сфера $\rightarrow$ цилиндр" [15,16], сопровождающийся "обезвоживанием" поверхности мицелл [15]. Увеличение значения $\lambda_{\max}$ с ростом чисел агрегации отмечено и для цвиттер-ионных ПАВ [27]. Поэтому зафиксированный нами батохромный сдвиг полосы на 8-10 нм (до $\lambda_{\max} = 548$ нм) при переходе от мицелл ЦТАБ к мицеллам тозилата цетилтриметиламмония следует безусловно считать доказательством мицеллярных переходов и изменения характера гидратации поверхности мицелл, в согласии с результатами вискозиметрических исследований. Концентрация $E_T(30)$ в рабочих растворах, ввиду низкой интенсивности поглощения в видимой области, составляла не менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

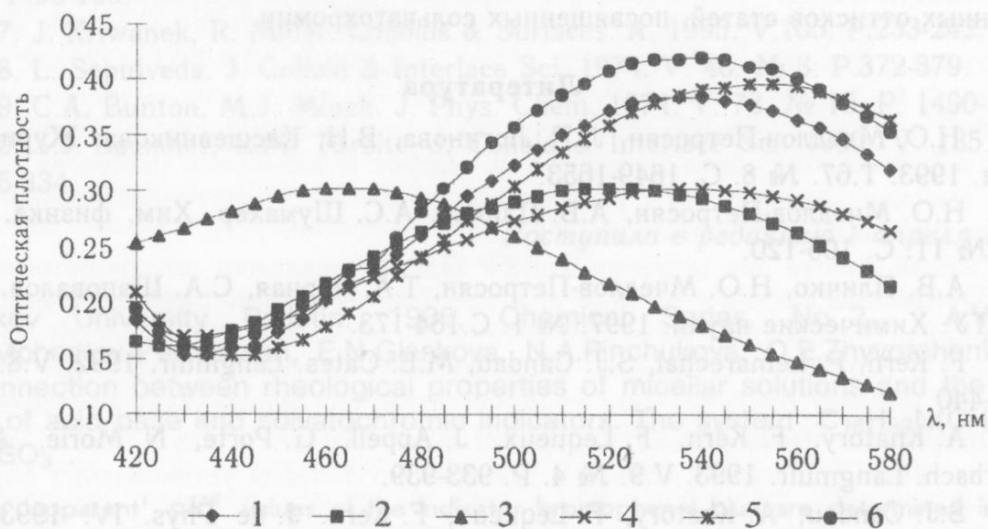


Рис.2. Электронные спектры поглощения сольватохромного индикатора $E_T(30)$ в растворах ЦТАБ: 1 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.001$ моль/л, $c_{\text{КВr}}=0.01$ моль/л; 2 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.001$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.001$ моль/л; 3 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.001$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.01$ моль/л; 4 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.005$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.01$ моль/л; 5 — $c_{\text{ЦТАБ}}=0.022$ моль/л, $c_{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}}=0.025$ моль/л; 6 — $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.022$ моль/л.

Однако в ходе этих измерений обнаружен еще один интересный эффект (рис.2). При низкой концентрации ЦТАБ (0.001 моль/л) повышение концентрации тозилата до 0.01 моль/л приводит к резкому гипсохромному смещению полосы (до $\lambda_{\max} \approx 465$ нм). Поскольку спектр при этом аналогичен спектру водного раствора $E_T(30)$ [27], можно предположить, что перестройка мицелл тозилата цетилтриметиламмония, сопровождающаяся небольшим снижением значения $\eta_{\text{отн}}$ (рис.1,б), имеющим место, возможно, вследствие адсорбции в слое Штерна дополнительных количеств ионов $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$, приводит к вытеснению крупных (содержащих 7 ароматических циклов) молекул красителя в водную фазу. При

дефиците ПАВ ($c_{\text{ЦТАБ}} = 0.001$ моль/л) ввиду укрупнения мицелл концентрация их становится столь незначительной, что на одну мицеллу приходится уже порядка 10 и более молекул $E_T(30)$, что является, видимо, препятствием полному связыванию. Повышение значения $c_{\text{ЦТАБ}}$ (даже и при одновременной повышении концентрации тозилата) либо снижение концентрации тозилата приводит к исчезновению "водной" полосы $E_T(30)$ и восстановлению прежнего поглощения. Данные, представленные на рис.2, типичны и многократно воспроизведены.

В отсутствие тозилата спектр $E_T(30)$ носит традиционный характер даже при $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.001$ моль/л. В случае бромфенолового синего $\lambda_{\text{max}}(R^{2-})$ сохраняет неизменное значение (603 нм) во всех исследованных бромидных и тозилатных системах, заметно отличающееся от значения в водных растворах (588-590 нм).

В целом можно считать установленным, что спектры поглощения индикатора $E_T(30)$ отражают как изменение природы мицеллярного микроокружения, вызванное особенностями локализации ароматических противоионов [11,18,28-30], так и укрупнение мицелл и адсорбцию тозилат-ионов в условиях избытка последних.

Авторы выражают благодарность профессору Хр. Райхардту (Марбургский университет, Германия) за предоставление препарата красителя $E_T(30)$ и многочисленных оттисков статей, посвященных сольватохромии.

Литература

1. Н.О. Мchedлов-Петросян, Л.П. Логинова, В.Н. Клещевникова. Журн. физ. химии. 1993. Т.67. № 8. С. 1649-1653.
2. Н.О. Мchedлов-Петросян, А.В. Пличко, А.С. Шумахер. Хим. физика. 1996. Т.15. № 11. С. 105-120.
3. А.В. Пличко, Н.О. Мchedлов-Петросян, Т.А. Черная, С.А. Шаповалов. Вестник ХГУ. Химические науки. 1997. № 1. С.164-173.
4. F. Kern, P. Lemarchal, S.J. Candau, M.E. Cates. Langmuir. 1992. V.8. № 2. P.437-440.
5. A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott, W. Urbach. Langmuir. 1993. V.9. № 4. P. 933-939.
6. S.J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern. J. de Phys. IV. 1993. V.3. P. 197-209.
7. В.Н. Вережников, С.Н. Башлыкова. Коллоидный журнал. 1995. Т.57. № 3. С.431-434.
8. C.A. Bunton, M.J. Minch, J. Hidalgo, L. Sepulveda. J. Am. Chem. Soc. 1973. V.95. № 10. P.3262-3272.
9. H.A. Barnes, A.R. Eastwood, B. Yates. Reol. Acta. 1975, V.14, P.53-56.
10. A. Blasko, C.A. Bunton, G. Cerichelli, D.C. McKenzie. J.Phys.Chem. 1993. V.97. № 43. P.11324-11331.
11. M.A. Cassidy, G.G. Warr. J. Phys. Chem. 1996. V.100. № 8. P.3237-3240.
12. V.Hartmann, R.Cressely. Colloids & Surfaces. A. 1997. V.121. № 2-3. P. 151-162.
13. T. Wolff, C.-S. Emming, G. von Вьнау, K. Zierold. Colloid & Polymer Science. 1992. V. 270. № 8. P.822-824.
14. A. Heidl, J. Strnad, H.-H. Kohler. J. Phys. Chem. 1993. V.97. № 3. P.742-746.
15. А.И. Сердюк, Р.И. Кучер. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова Думка, 1987. 208 с.

16. J.N. Ness, D.K. Moth. J. Colloid & Interface Sci. 1988. V.123. № 2. P.546.
17. C.A. Bunton, G. Savelli. Adv. in Phys. Org. Chem. 1986. V.22. P.213-309.
18. S.J. Bachofer, U. Simonis, T.A. Nowicki. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 1. P. 480-488.
19. Н.О. Мchedлов-Петросян, В.Н. Клещевникова. Журн. общей химии. 1990. Т.60. № 4. С. 900-911.
20. Е.Н. Глазкова, Г.А. Измайлова, В.И. Лебедь. Журн. неорг. химии. 1995. Т.40. № 6. С.1027-1033.
21. R. Perron. Bull. Soc. chim. France, 1952, № 11-12, P.966-967.
22. N. Funasaki. Nippon Kagaku Kaishi. 1976. № 5. P. 722-726.
23. M.S. Fernandes, P. Fromherz. J. Phys. Chem. 1977. V.81. № 18. P. 1755-1761.
24. L.J. Magid, Z. Han, G.G. Warr, M.A. Cassidy, P.D. Butler, W.A. Hamilton. J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. № 40. P.7919-7927.
25. D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepulveda. J. Phys. Chem. 1980. V.84. № 3. P. 272-275.
26. C.J. Drummond, F. Grieser, T.W. Healy. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V.81. P.95-106.
27. J. Kriwanek, R. Miller. Colloids & Surfaces. A. 1995. V.105. P.233-242.
28. L. Sepulveda. J. Colloid & Interface Sci. 1974. V. 46. № 3. P.372-379.
29. C.A. Bunton, M.J. Minch. J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 15. P. 1490-1498.
30. S.J. Bachofer, R.M. Turbitt. J. Colloid & Interface Sci. 1990. V. 135. № 2. P. 325-334.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.V.Timiy, N.O.Mchedlov-Petrossyan, E.N.Glaskova, N.A.Pinchukova, O.E.Zhyvotchenko. Interconnection between rheological properties of micellar solutions and the behaviour of acid-base and solvatochromic indicators. The system $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - C_7H_7SO_3^-$.

The 'apparent' pK_a^a values of the indicator bromophenol blue are determined in cetyltrimethylammonium tosylate micelles. Taking into account the results of viscosity measurements and the spectra of the Dimroth - Reichardt solvatochromic dye $E_T(30)$ the character of the pK_a^a values obtained as well as the dependences pK_a^a on $C_7H_7SO_3^-$ concentration is explained by the surface charge shielding, sphere-to-rod transition of micelles and (probable) $C_7H_7SO_3^-$ adsorption on the micellar surface.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544:541.123:615.074

ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА В ГЛИСУЛЬФАЗИДЕ

© 1998 С.А.Шкляев*, Н.Р.Сумская, С.Н.Коваленко*

В процессе синтеза и очистки лекарственных компонентов (субстанций) могут использоваться различные органические растворители. Наиболее надежным методом определения содержания остаточных растворителей является газохроматографический анализ равновесной паровой фазы [1]. При подготовке твердой пробы к анализу необходимо извлечь растворитель, сорбированный на поверхности кристаллов, а также включенный в кристаллы субстанции. При содержании растворителя на уровне 0.1-0.005 % требуется приготовить концентрированные растворы субстанции (1-50%) в подходящем растворителе. Если коэффициент распределения определяемого растворителя в системе жидкость-газ достаточно мал (меньше 10), можно непосредственно анализировать равновесный пар.

В глисульфазиде (бензенсульфонгидразиде оксаминовой кислоты), который применяется в качестве лекарственного средства для лечения сахарного диабета, остаточным растворителем является диметилформамид (ДМФА), так как он используется на заключительной стадии изготовления субстанции. Лучшими растворителями для глисульфазида, позволяющими приготовить растворы высокой концентрации, являются щелочи. Однако в водных и щелочных растворах ДМФА имеет высокие коэффициенты распределения, что затрудняет использование для анализа равновесной паровой фазы.

В нашей работе для решения данной задачи предложен газохроматографический паровозный анализ в системе плав-газ. При плавлении анализируемый твердый образец (субстанция) вытесняет в газовую фазу летучий компонент. Используемый в работе метод добавки определяемого вещества к исходному образцу позволяет анализировать систему с неизвестными коэффициентами распределения [1]. Содержание растворителя в паровой фазе находят в двух пробах образца (одна из которых содержит добавку), для которых условия установления фазового равновесия одинаковы.

В предварительных исследованиях нами экспериментально установлено оптимальное соотношение между исходным, введенным и отобраным на анализ количеством ДМФА. Равновесие в системе плав-газ достигалось за 20 мин.

Проведение анализа. Подготовку пробы выполняли в стеклянных флаконах вместимостью 6.4 мл. В два предварительно взвешенных сухих флакона вносили по 1.00 г глисульфазида. В один из них добавляли 5 мкл 10%-ного раствора ДМФА в воде (добавка). Флаконы закрывали силиконовыми пробками, которые для герметичности плотно обжимали алюминиевой фольгой. Оба флакона с глисульфазидом помещали на 30 мин в термостатируемый шкаф, нагретый до 220 – 225 °С. После охлаждения до комнатной температуры через силиконовую пробку в каждый флакон с плавом вводили по 1.00 мл дистиллированной воды. Тщательно растворяли в воде сконденсировавшийся из газовой фазы ДМФА, отбирали 5 мкл полученного водного раствора и хроматографировали, выполняя по три параллельных определения для каждой пробы. При градуировке хроматографических пиков в хроматограф вводили 5 мкл 0.1%-ного раствора ДМФА в воде, а также 5 мкл воды (холостой опыт). Для приготовления стандартных и исследуемых рас-

творов ДМФА использовали один и тот же образец воды. Время выхода пика ДМФА 5 мин 38 сек.

Условия хроматографических измерений: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; газ-носитель — азот; скорость — 30 мл/мин; расход водорода — 30 мл/мин; расход воздуха — 500 мл/мин; температура колонки — 180 °С; температура испарителя — 210 °С; стальная колонка размером 2 м × 3 мм, заполненная сорбентом Полисорб 1 (0.125 - 0.250 мм); чувствительность детектирования 1:50; микрошприц МШ-10.

По окончании хроматографических измерений из флаконов застывшим плавом выливали водный раствор и высушивали их при 105 - 110 °С в сушильном шкафу. После охлаждения флаконы взвешивали, заполняли водой и снова взвешивали. По разности масс воды находили объемы плава и газовой фазы.

Из зависимости площади хроматографических пиков от массы вычисляли массу ДМФА в газовой фазе исследуемого образца глицульфазиде и образца с добавкой. Массу ДМФА, m_1^L , содержащегося в плаве образца с добавкой, рассчитывали по формуле:

$$m_1^L = m_0 + m^G - m_2^G, \quad (1)$$

где m_0 — начальная масса добавки ДМФА, 500 мкг;

m^G — масса ДМФА в газовой фазе образца без добавки, мкг;

m_2^G — масса ДМФА в газовой фазе образца с добавкой, мкг.

Величину массы ДМФА в плаве образца вычисляли по формуле

$$m^L = K \cdot m_1^L \cdot m^G / m_2^G. \quad (2)$$

Здесь $K = K_2 / K_1$, где K_1 и K_2 — фазовые отношения типа V^G / V^L , V^L и V^G — объемы плава и газовой фазы, индексы 1 и 2 относятся к пробам образца без добавки и с добавкой, соответственно.

Общая масса определяемого ДМФА в образце без добавки:

$$m = m^L + m^G. \quad (3)$$

Найденное среднее значение массовой доли ДМФА в глицульфазиде составило 0.028%. Относительной среднее квадратическое отклонение S_r для одной пары измерений 5.8%, для среднего из трех пар 6.4%.

Предложенный метод подготовки пробы для парового анализа остаточных растворителей и других примесей в твердых веществах может быть применен в тех случаях, когда температура плавления образца выше температуры кипения определяемой примеси. Частичное разложение субстанции при плавлении не влияет на результаты, если продукты разложения имеют пики, не накладывающиеся на пик анализируемой примеси. Небольшие температурные колебания при термостатировании (до нескольких градусов) не имеют практического значения, так как одновременно воздействуют на обе пробы. Существенным преимуществом такого варианта пробоподготовки является значительное увеличение концентрации определяемого компонента в газовой фазе, что важно при анализе следов вещества. Дополнительная операция по растворению ДМФА в воде после вытеснения из плава не только дополнительно концентрирует раствор, но и препятствует потерям ДМФА за счет сорбции поверхностью стекла. Увеличением размера добавки можно уменьшить погрешность результата анализа.

Литература

1. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Паровый анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. 280 с.

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. №. 2. S.A.Shklyayev, N.R.Sumskaya, S.N.Kovalenko. Head-Space Analysis of dimethylformamide in gly-sulfazide.

The procedure of determining dimethylformamide as a residual solvent in substance gly-sulfazide is proposed. It is based on Head-Space Analysis of the solvent in a gas phase for the system "cooling fuse – gas". The method allows to define the residual solvent in the concentrations interval 0.005 – 0.1%.

УДК 543.3:546.49

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТАЛЬДЕГИДА

© 1998 В.А.Бочаров

При производстве ацетальдегида по способу Кучерова не менее 30% ртути (II), используемой в виде катализатора, безвозвратно теряется. Часть ртути сбрасывается с очищенными сточными водами, прошедшими биологическую очистку. Определение ртути представляет сложную задачу, поскольку в очищенных водах присутствуют в основном соединения ртути, не восстанавливающиеся ни в кислой, ни в щелочной среде. Поскольку метилртуть устойчива только в кислой среде, можно заключить, что в сточных водах присутствуют другие, более стойкие соединения, возможно органические. В очищенных сточных водах производства ацетальдегида, так же, как и в природных водах, ртуть может находиться в виде соединений, гораздо более прочных, чем метил-, этил- и фенилртуть, предположительно соединений с фульвокислотами [1]. При мокром озонении проб воды в открытой посуде ртуть может теряться в виде летучих соединений. При использовании для окисления бромидброматной смеси, рекомендуемой в работах [2, 3], мы пришли к заключению о неполном разрушении ртутьорганических соединений.

Разрушение ртутьорганических соединений в царской водке — универсальный способ, но требующий использования реакционного сосуда с обратным холодильником [4]. Нами предложен способ быстрого разрушения соединений ртути в термостойком стакане (50 мл), покрытом часовым стеклом [5]. Обработку пробы воды (10 мл) проводили равным объемом смеси азотной (50%) и хлороводородной (37%) кислот при их объемном соотношении 4:1 и кипячении в течении 5-6 мин. За короткое время обработки и благодаря правильно выбранному соотношению кислот, соединения ртути не успевают улетучиться. Данным способом проводили обработку сточных вод производства ацетальдегида для последующего определения на атомно-абсорбционном анализаторе "Юлия-2" по методике [2]. Результаты определений, приведенные в таблице 1, получены путем обработки экспериментальных данных по рекомендациям [6].

Таблица 1. Содержание неорганических соединений ртути и общей ртути, в мкг/мл, в сточных водах (число измерений - 4, доверительная вероятность - 0.95)

Место отбора проб	Неорганические соединения ртути	Общее содержание ртути
1. После биохимической очистки	—	0.044±0.007
2. Общий сток	0.074±0.006	0.090±0.008
3. После сульфидной очистки	—	2.50±0.13
4. Цех гидратации	2.60±0.09	2.86±0.11
5. Водный раствор хлорида метилртути, 0.05 мкг/мл	—	0.047±0.005

Как видно из данных таблицы 1, в сточной воде после биохимической очистки предлагаемым способом определяется значительное количество ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аполлонова З.П. Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. № 2. С.220-222.
2. Безлуцкая И.В., Новоселова М.М., Зелюкова Ю.В. Химия и технол. воды. 1989. Т.11. № 11. С.988-989.
3. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. № 3. С.336-339.
4. ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути.
5. АС 1711022 АИ СССР, G 01 № 1/28. Бочаров В.А., Титова Н.П., Россошанская В.Л. и др. 07.02.92. Бюл. № 5. С.43.
6. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 247 с.

Поступила в редакцию 27 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. V.A.Bocharov. Determination of mercury in the acetaldehyde production sewage.

The mixture of nitric and hydrochloric acids (4:1) is suggested for destructing stable compounds of mercury in sewage of acetaldehyde production. Equal volumes of sewage (10 ml) and mixture of acids are to be boiled for 5-6 minutes, after that one analyses the mercury. Using this method it is possible to determine the mercury even in biologically treated sewage.

УДК 543.25.257.1

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ КАЛЬЦИЯ В ХЛОРИДЕ КАЛИЯ

© 1998 О.И.Юрченко, Л.А.Юрченко

Прямое атомно-абсорбционное определение микросодержаний элементов с использованием пламенных способов атомизации часто приводит к значительным погрешностям вследствие влияния основы. В связи с этим широкое распространение получили экстракционно-атомно-абсорбционные методы определения, позволяющие снизить влияние основы на результаты измерений [1, 2]. Стадия экстракции значительно увеличивает время проведения анализа и снижает его точность. Время анализа можно значительно сократить и существенно повысить его точность, имея стандартные образцы состава, позволяющие производить градуировку определений в органических растворителях. В качестве аналитической формы нами предложен теноилтрифторацетонат кальция, который позволяет производить стандартизацию измерений в изоамиловом спирте.

Методика анализа

Экспериментально установлено, что при концентрации теноилтрифторацетона ≥ 0.04 моль/л кальций экстрагируется полностью. В качестве рабочей использовали концентрацию теноилтрифторацетона 0.05 моль/л. Исследована зависимость экстракции от соотношения объемов водной и органической фаз. Установлено, что наиболее полное извлечение достигается при соотношении объемов водной и органической фаз 1:2 и перемешивании в течение 30 мин. Практически полное (>99%) извлечение кальция происходит при $pH=9.5$.

На основе проведенных исследований разработана методика определения кальция в хлориде калия. Навеску хлорида калия массой (5 ± 0.0002) г растворяли в бидистиллированной воде, насыщенной изоамиловым спиртом, в мерной колбе вместимостью 25 мл, добавляя раствор аммиака до $pH 9.5$ и 2.00 мл 0.05 моль/л этанольного раствора теноилтрифторацетона, затем раствор в колбе разбавляли водой до метки. Полученный раствор смешивали с 50 мл изоамилового спирта,

насыщенного водой, и перемешивали в течение 30 мин. Экстракт анализировали, распыляя его в пламени ацетилен-воздух. Режим горения пламени при введении изоамилового экстракта не изменяется, а чувствительность определения увеличивается.

Теноилтрифторацетонат кальция получали действием водного раствора оксида кальция на теноилтрифторацетон с добавлением буферного раствора и метанола. Очистку полученного соединения производили трехкратной перекристаллизацией из метанола ($t_{пл} = 268^\circ\text{C}$). Массовую долю основного компонента в образце определяли криометрическим методом на установке "Каскад-04". Установлено, что массовая доля теноилтрифторацетоната кальция в образце составляет 99.99%. Состав полученного комплекса подтвержден элементорганическим анализом на углерод и водород 10 независимо подготовленных образцов. Массовую долю кальция определяли комплексонометрическим и атомно-абсорбционным методами. Оценена погрешность определения массовой доли кальция в ацетилацетонате кальция в соответствии с ГОСТ 8.207-76 и методическими указаниями МУ 6/113-30-19-83. Неисключенная систематическая погрешность выявлена и оценена расчетным методом путем постадийного выявления ее составляющих. Предел суммарной погрешности результата анализа находили как композицию систематической и случайной составляющих. Абсолютное значение погрешности определения массовой доли кальция при доверительной вероятности 0.95 равно 0.1%. Определена растворимость теноилтрифторацетоната кальция в воде и некоторых органических растворителях. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Растворимость (S , моль/л) теноилтрифторацетоната кальция в воде и органических растворителях при $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $n = 9$

Растворитель	S , моль/л
Метанол	$(6.65 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$
Изоамиловый спирт	$(5.14 \pm 0.07) \cdot 10^{-1}$
Метилизобутилкетон	$(2.88 \pm 0.06) \cdot 10^{-1}$
Хлороформ	$(2.26 \pm 0.20) \cdot 10^{-3}$
Гексан	$(3.72 \pm 0.20) \cdot 10^{-4}$
Вода	$(8.80 \pm 0.01) \cdot 10^{-1}$

Установлено, что разбавленные водные растворы ($1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) теноилтрифторацетоната кальция, необходимые для градуировки атомно-абсорбционных измерений, устойчивы более трех месяцев. Показано, что в твердом состоянии образец стабилен более трех лет и надежно сохраняется в стеклянных банках с пришлифованными пробками.

Градуировочные растворы А и Б готовили по точным навескам теноилтрифторацетоната кальция в изоамиловом спирте.

Раствор А: Навеску теноилтрифторацетоната кальция массой 0.20 г (взвешенную с погрешностью не выше 0.0002 г) растворяли в 100 мл изоамилового спирта, насыщенного бидистиллированной водой, и тщательно перемешивали. 1 мл раствора А содержит 176 мкг кальция.

Раствор Б: 10 мл раствора А переносили в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводили до метки изоамиловым спиртом, насыщенным бидистиллированной водой, и тщательно перемешивали. 1 мл раствора А содержит 3.52 мкг кальция.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 мл прибавляли по 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 мл раствора Б, доводили до метки изоамиловым спиртом, насыщенным бидистиллированной водой, и тщательно перемешивали. Проводили измерения и строили гра-

дуировочный график в координатах: концентрация ионов металла (C , мкг/л) – высота пика на диаграмме (h , мм).

Правильность метода проверяли по способу “введено-найденно”. По результатам 20 параллельных определений в 7 пробах с известным содержанием кальция оценена нижняя граница определяемых содержаний.

Таблица 2. Результаты определения массовой доли кальция

	Проба						
	1	2	3	4	5	6	7
$C_{ан}$	10	21	31	42	51	61	72
S_r	0.45	0.27	0.19	0.15	0.12	0.11	0.11

Из полученных данных следует, что C_n составляет около $2 \cdot 10^{-5} \%$, поскольку именно эту массовую долю определяют с $S_r = 0.33$.

Обсуждение результатов

Теноилтрифторацетонат кальция удовлетворяет требованиям, предъявляемым к стандартным образцам состава. Он имеет высокую молярную массу; существует простой и дешевый способ его получения и очистки (примеси составляют менее 0.01%); негигроскопичен, надежно сохраняется в стеклянных банках с пришлифованными пробками в течение трех лет; однороден; разбавленные водные растворы ($1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) устойчивы более трех месяцев; имеет достаточную растворимость в воде и органических растворителях, что обеспечивает получение исходных растворов высокой концентрации и дает возможность производить градуировку атомно-абсорбционных измерений в воде и органических растворителях.

Применение теноилтрифторацетона для экстракции, а теноилтрифторацетоната кальция для градуировки измерений приближает условия стандартизации к условиям определения кальция. Достаточная растворимость образца в изоамиловом спирте позволяет исключить стадию реэкстракции, сократить время проведения анализа, ассортимент реактивов, уменьшить нижнюю границу определяемых содержаний и значительно повысить точность экстракционно-атомно-абсорбционного определения микроколичеств кальция (табл. 3).

Таблица 3. Сравнительные характеристики методик определения кальция в KCl ос. ч. с применением в качестве стандартного образца состава CaO и Ca(TTA)₂

CaO	Ca(TTA) ₂	
C_n	Время анализа	C_n
$6 \cdot 10^{-5} \%$	2ч 20мин	$2 \cdot 10^{-5} \%$
		Время анализа
		40 мин

Литература

1. Телегин Г.Ф., Чаплыгин В.М. Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 8. С. 693-694.
2. Туранов А.Н., Телегин Г.Ф. Завод. лаб. 1983. Т. 49. № 8. С. 33-35.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No.2. O.I.Yurchenko, L.A.Yurchenko. The extraction — atomic absorption determination of microquantities of calcium in potassium chloride.

The method is developed for extraction — atomic absorption determination of microquantities of calcium in potassium chloride using calcium thenoyltrifluoroacetate as standard reference material, that exemplifies the advantages of the use of organic complexes for calibration and validation of a method when multistage analysis is performed. The lowest limit of determined concentrations of calcium is $2 \cdot 10^{-5} \%$.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЕРХЛОРАТОВ СЕРЕБРА, КАЛИЯ И ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ АЦЕТОНИТРИЛ-ВОДА ПРИ 298.15 К

© 1998 П.В.Ефимов, Т.Г.Пак, А.М.Жолновач, И.Н.Вьюнник, Ю.А.Тускаева

В смешанном растворителе ацетонитрил-вода (содержание ацетонитрила 50, 70 и 90 объемных процентов) при 298.15 К по стандартной методике была измерена электрическая проводимость перхлоратов серебра, калия и тетраметиламмония. Соли синтезировали по обменной реакции соответствующего хлорида или бромиды с хлорной кислотой, после чего 3-4 раза перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и сушили до постоянной массы при температуре не выше 390 К. Перхлорат серебра был синтезирован и очищен согласно известным рекомендациям [1]. Ацетонитрил очищали по стандартной методике [2]. Воду бидистиллировали. Смешанный растворитель готовили объемным методом после двухчасового термостатирования при 298.15 К.

Таблица 1. Молярная электрическая проводимость солей в смешанном растворителе ацетонитрил-вода с молярной долей ацетонитрила (x_{AN}).

$AgClO_4$		$KClO_4$		Me_4NClO_4	
$c \cdot 10^4$ моль/дм ³	$\Lambda \cdot 10^4$ См·м ² /моль	$c \cdot 10^4$ моль/дм ³	$\Lambda \cdot 10^4$ См·м ² /моль	$c \cdot 10^4$ моль/дм ³	$\Lambda \cdot 10^4$ См·м ² /моль
Вода 50%–Ацетонитрил 50% $x_{AN}=0.25$					
5.8554	112.11	14.718	118.16	11.120	107.76
9.2272	111.43	21.135	117.71	15.892	106.57
12.766	109.12	35.510	116.48	21.466	105.55
16.690	106.83	44.541	115.69	27.648	104.81
21.749	104.35	54.221	115.12	35.578	103.87
33.137	101.69	65.304	114.50	42.786	103.37
40.364	100.96	77.243	113.85	51.273	102.59
47.500	100.61	91.102	113.29		
55.113	98.61	97.265	112.70		
63.989	97.76				
Вода 30%–Ацетонитрил 70% $x_{AN}=0.44$					
6.2179	131.81	7.1449	130.66	3.27550	136.91
9.6578	129.90	8.9048	129.67	4.1195	135.47
22.258	127.07	12.206	128.82	5.4889	134.47
33.940	123.42	20.737	127.71	9.4216	132.14
41.164	123.26	27.167	126.71	16.144	129.46
48.452	121.42	36.010	125.53	21.018	128.21
54.640	121.94	45.413	124.62	35.085	124.79
		61.163	123.24	47.362	123.22
		79.835	121.63	61.925	121.35
Вода 10%–Ацетонитрил 90% $x_{AN}=0.75$					
5.7931	158.46	4.2430	170.90	1.7642	174.87
8.5274	157.11	9.1538	167.35	3.4049	173.62
10.054	156.79	12.906	164.92	6.9740	170.38
12.893	155.66	21.078	160.58	13.215	166.83
17.194	154.26	26.226	158.85	14.045	166.67
22.834	151.88	38.691	154.99	19.005	164.38
39.065	148.85	43.670	154.27	22.462	163.80
49.476	147.26	51.270	152.56	25.957	162.29
62.593	145.22			32.150	160.21
				35.970	158.87

С использованием уравнения Ли-Уитона [3] по экспериментальным данным были рассчитаны предельная молярная электрическая проводимость и константа ассоциации. Физико-химические свойства смешанных растворителей определяли методом интерполяции из справочных данных [4].

Из литературных данных [5] методом интерполяции определена предельная молярная электрическая проводимость иона серебра и нитрат-иона в исследуемых смесях. На основании этого проведено деление предельной молярной электрической проводимости на ионные составляющие. Для чистых растворителей приведены литературные данные [6,7]. Для изученных систем рассчитаны коэффициенты аттракционного трения [8].

Таблица 2. Физико-химические свойства растворителей, предельные молярные электрические проводимости Λ_0 , 10^4 См·м²/моль и константы ассоциации K_A , дм³/моль солей в смесях ацетонитрил-вода

Электролит	$x_{AN}=0.25$ $\eta=0.7899$ сПз $\rho=905.28$ кг/м ³ $\varepsilon=58.35$	$x_{AN}=0.44$ $\eta=0.6216$ сПз $\rho=856.58$ кг/м ³ $\varepsilon=49.03$	$x_{AN}=0.75$ $\eta=0.3856$ сПз $\rho=803.51$ кг/м ³ $\varepsilon=40.15$
$AgClO_4$	$\Lambda_0=115.96\pm 0.80$ $K_A=25.4\pm 3.1$	$\Lambda_0=136.31\pm 0.59$ $K_A=9.3\pm 1.9$	$\Lambda_0=165.89\pm 0.18$ $K_A=3.05\pm 0.56$
$KClO_4$	$\Lambda_0=122.90\pm 0.18$ $K_A=0$	$\Lambda_0=134.81\pm 0.14$ $K_A=0.80\pm 0.40$	$\Lambda_0=177.71\pm 0.37$ $K_A=16.9\pm 1.2$
Me_4NClO_4	$\Lambda_0=111.74\pm 0.20$ $K_A=4.51\pm 0.77$	$\Lambda_0=139.62\pm 0.46$ $K_A=15.6\pm 1.9$	$\Lambda_0=179.35\pm 0.18$ $K_A=15.89\pm 0.75$

Коэффициент аттракционного трения может служить характеристикой динамики ионной сольватации. Для всех ионов зависимость ζ_{am} от состава растворителя имеет максимум, при больших содержаниях воды (для катионов) и ацетонитрила (для анионов). На этом основании можно предположить, что состав первичной сольватной оболочки иона в смешанном растворителе отличен от состава растворителя. Динамика молекул и состав сольватного слоя вносят определяющий вклад в предельную молярную электрическую проводимость ионов.

Таблица 3. Предельные молярные электрические проводимости ионов λ_i^0 , 10^4 См·м²/моль, и коэффициент аттракционного трения ζ_{am} , 10^{12} Н·с/м, в смесях ацетонитрил-вода

x_{AN}	Ag^+		K^+		Me_4N^+		ClO_4^-		NO_3^-	
	λ_i^0	ζ_{am}	λ_i^0	ζ_{am}	λ_i^0	ζ_{am}	λ_i^0	ζ_{am}	λ_i^0	ζ_{am}
0	61.9	0.59	73.5	-0.14	44.9	1.02	67.3	-0.40	71.5	0.40
0.25	45.1	1.75	52.0	0.99	40.9	1.64	70.9	-0.20	64.5	0.52
0.44	57.8	1.35	56.3	1.19	61.1	0.84	78.6	0.09	67.4	0.82
0.75	76.5	1.20	88.3	0.78	90.0	0.67	89.4	0.57	82.7	0.95
1.00	85.0	1.09	83.9	0.99	94.5	0.71	103.6	0.46	106.4	0.64

Литература

1. Хаас А., Хелмбрехт И., Ниман У. В кн.: Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Г.Брауэра. М.: Мир. 1986. С. 1088-1089.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. литер., 1958. 520 с.

3. Lee W.H., Wheaton R.J., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1978. V.74. №4. P.743; Lee W.H., Wheaton R.J., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1978, V.74. №8. P.1456.
4. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В., Иваново: АН СССР. 1988. 402 с.
5. Gill D.S., Bakshi M.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1988. V.84. №10. P.3517.
6. Kay R.L., Evans D.F. J. Phys. Chem. 1966. V.77. №7. P. 2325–2335.
7. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. Журн. физич. химии. 1997. Т.66. №8. С.2201-2208.
8. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1986. V.90 P. 3026.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. P.V.Efimov, T.G.Pak, A.M.Zholnovach, I.N.Vyunnik, Yu.A.Tuskaeva. Conductivity of perchlorates of silver, potassium and tetramethylammonium in mixed solvent acetonitrile-water at 298.15 K.

Electrical conductances of solutions of AgClO_4 , Me_4NClO_4 , KClO_4 in acetonitrile-water mixtures (50, 70 and 90 vol.% of acetonitrile) have been measured at 25°C. From the experimental conductances with using of literature data the limiting molar conductances and attraction friction coefficients of ions have been calculated.

УДК 543.70

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ И НИТРАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ДИМЕДОНА

© 1998 О.И.Юрченко, Л.А.Юрченко

Димедон (5,5-диметилциклогександион-1,3) относится к классу циклических β -дикетонров. Он находит широкое применение в аналитической химии при определении альдегидов [1], является селективным реагентом на ионы одновалентной ртути [2], а его комплексные соединения с некоторыми металлами используются в качестве стандартов [3].

Знание количественных характеристик равновесий димедона (констант протонизации, коэффициентов активности анионов и молекул) и закономерностей их изменения в широком интервале ионных сил позволит производить расчеты, основанные на совместном использовании закона действующих масс, сохранения начальной концентрации и заряда, в реальных системах, содержащих димедон. Значения коэффициентов активности молекул и ионов дадут возможность сопоставлять результаты, полученные в ионометрии, пламенно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Применение метода Н.П. Комаря [4] к исследованию процессов протонизации позволяет совокупно определить основные параметры димедона.

Техника эксперимента

Димедон очищали трехкратной перекристаллизацией из метанола. Его чистоту контролировали по температуре плавления, постоянству значений смешанной константы протонизации ($\lg K_H^* = 5.065$) при ионной силе $I = 0.1$ моль/л (NaCl) и растворимости в воде ($S_0 = 3.35 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода с электропроводностью $1.2 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Она освобождалась от растворенных газов путем пропускания через нее очищен-

ного азота. Насыщенный раствор гидроксида натрия готовили и хранили во фторопластовой посуде. Нитраты и хлориды натрия и калия перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, высушивали при 130 °С и хранили в эксикаторах над прокаленным хлоридом кальция. Вся мерная посуда откалибрована. Использовали стеклянные электроды, которые имели коэффициент Нернста, близкий к теоретическому, и устойчивый во времени потенциал. Хранились электроды в сосуде с дважды перегнанной водой в воздушном термостате при температуре (25.0 ± 0.1) °С; такое хранение исключает влияние температурного гистерезиса и дает возможность быстро приступить к измерениям. В концентрированных солевых растворах потенциал устанавливается за 2-3 мин. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряные электроды марки ЭВЛ-1М1 и ЭВЛ-1М3, корпус которых был заполнен насыщенным при 25 °С раствором хлорида калия с кристалликами соли. Ячейки для титрования представляли собой зауженный книзу трехгорлый сосуд вместимостью примерно 100 мл. В отверстиях сосуда крепились бюретка, солевой мостик и электрод. Для перемешивания раствора через специальный штуцер пропускали азот.

Константы протонизации димедонат-иона

Смешанные константы протонизации вычисляли по результатам рН-метрического титрования в цепи с переносом

Стекланный электрод	Титруемый или стандартный раствор	Солевой мост (насыщ. KCl)	AgCl, Ag
---------------------	-----------------------------------	---------------------------	----------

на потенциометрической установке, включающей потенциометр Р-307. Нуль-инструментом служил лабораторный рН-метр ("рН-121"). Погрешность измерений ЭДС не превышала ± 0.1 мВ. Для выбора рабочих концентраций реагентов проведен ряд титрований растворов, имеющих различные начальные концентрации, на фоне хлорида натрия. Фоновая соль позволяет свести к минимуму влияние концентрации ионов, образующихся при диссоциации димедона, на ионную силу раствора в процессе титрования. Изменение ионной силы вдоль кривой титрования было минимальным при титровании 0.01 моль/л раствора димедона раствором щелочи с концентрацией 0.02 моль/л. Для растворов использовали область оттитрованности 25-75%, где при максимальной буферной емкости меньше сказываются погрешности измерений рН и объемов титранта. По результатам титрования рассчитывали смешанные константы протонизации (K_H^*). Свободный член уравнения $\lg K_H^* = \lg K_H + a_1 \cdot I^{1/3} + a_2 \cdot I + a_3 \cdot I^2$ равен логарифму термодинамической константы (K_H).

Коэффициенты активности молекул димедона (γ_{HA})

Для определения коэффициентов активности молекул димедона была изучена его растворимость в воде и в водных растворах фоновых солей. Растворимость изучали с учетом общих требований, приведенных в [5]. Насыщение достигалось в течение 3 ч. Насыщенный раствор димедона отделяли при помощи фильтровальной палочки. Концентрацию устанавливали путем титрования раствора гидроксидом натрия с фенолфталеином. Коэффициенты активности молекул димедона в водно-солевых растворах при (25.0 ± 0.1) °С вычисляли по уравнению:

$$\gamma_{HA} = S_0(K_H^{*-1} \cdot h^{*-1} + 1) / S_1(K_H^{-1} \cdot h^{-1} + 1),$$

где: S_0 и S_1 — растворимости в воде и водно-солевых растворах фоновых электролитов; h и h^* — активности оксоний-иона в воде и водно-солевых растворах фоновых электролитов.

Коэффициенты аппроксимирующих зависимостей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимирующих зависимостей для расчета параметров равновесий димедона

Параметр	Солевой фон	$I_{\max}$, моль/л	a_0	a_1	a_2	a_3
$\lg K_H^*$	NaCl	3.0	5.24±0.02	-0.371	0.016	0.005
	KCl			-0.387	0.079	0.007
	NaNO ₃			-0.368	0.027	0.005
	KNO ₃			-0.350	0.064	0.012
$\lg \gamma_{HA}$	NaCl	3.0		0.125	0.122	—
	KCl			0.063	0.146	-0.024
	NaNO ₃			0.050	0.088	-0.011
	KNO ₃			0.031	0.066	-0.011
$\lg \gamma_A$	NaCl	3.0		-0.267	0.142	0.003
	KCl			-0.330	0.223	-0.017
	NaNO ₃			-0.345	0.131	-0.008
	KNO ₃			-0.343	0.148	-0.002

Коэффициенты активности анионов (γ_A)

Коэффициенты активности анионов вычисляли по уравнению:

$$\gamma_A = K_H^* \cdot K_H^{-1} \cdot \gamma_{HA}$$

Результаты определения констант протонизации, коэффициентов активности ионов и молекул представлены в виде зависимости

$$\lg x = a_0 + a_1 \cdot I^{1/3} + a_2 \cdot I + a_3 \cdot I^2$$

(см. таблицу 1), которая описывает опытные данные с достаточной точностью на всем исследованном интервале ионных сил I (от 0.1 до 3.0).

Обработка результатов измерений проводилась по методу наименьших квадратов. Показано, что фоновые электролиты существенно влияют на смешанные константы протонизации и коэффициенты активности. По высаливающему действию на молекулы димедона изученные фоновые электролиты располагаются в ряд: NaCl > KCl > NaNO₃ > KNO₃.

При малых и средних значениях ионных сил (0.5 — 1.0) значения смешанных констант протонизации уменьшаются. Увеличение констант протонизации начинается при значениях ионных сил (1.0 — 1.5) и минимум на кривой выражен менее четко. Характер действия фоновых солей на смешанную константу протонизации в значительной степени определяется строением β -дикетона. Характер зависимости смешанных констант от ионной силы определяется изменением коэффициентов активности молекул и ионов, участвующих в исследуемом равновесии при изменении состава фона. Коэффициенты активности димедонат-иона с увеличением ионной силы резко уменьшаются, достигают минимума, а затем резко возрастают. Указанную зависимость можно объяснить электростатическим высаливанием по Дебаю-Хюккелю при малых значениях ионных сил. В концентрированных растворах солей величины коэффициентов активности в значительной степени зависят от явлений гидратации, межйонных взаимодействий, а также от активности самого растворителя.

Литература

1. Юрченко О.И., Желудковская Г.А., Комаров Н.В. Журн. орган. химии. 1982. Т.18. №9. С.1999-2000.
2. Duval M.C., Wadier C. Compt. Rend. 1955. V.240. № 4. P.433-435.
3. Юрченко О.И., Иванов Л.Н., Олейник Н.А. Республ. семинар "Автоматические методы химического контроля в промышленности". Тез. докл. Донецк. 1984. С.66.

4. Комарь Н.П. Журн. аналит. химии. 1975. Т.30. №3. С.421-442.

5. Zimmermann H.K. Chem. Rev. 1952. V.51. № 1. P.25-65.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No.2. O.I.Yurchenko, L.A.Yurchenko. Effect of potassium and sodium chlorides and nitrates on acid-base equilibrium of dimedone.

The effect of potassium and sodium chlorides and nitrates on protonization of dimedone-ion is studied by potentiometric technique. The thermodynamic and mixed constants of protonization in ionic strength interval $0.1 \leq I \leq 3.0$ are obtained. The solubility of dimedone in water and aqueous-salt solutions at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ is determined. From the results of determination of solubility, thermodynamic and mixed constants of protonization, the activity coefficients for ions and dimedone molecule are calculated.

УДК 547.787.2+535.33/.34

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ О-ГИДРОКСИ 2,5-ДИФЕНИЛОКСАЗОЛА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

© 1998 А.О.Дорошенко, Е.А.Посохов, В.М.Шершуков*

Орто-гидроксипроизводные 2,5-дифенилоксазола (РРО) характеризуются наличием прочной внутримолекулярной водородной связи, в образовании которой принимают участие гидроксильная группа в орто-положении бокового бензольного кольца и атом азота оксазольного цикла. В возбужденном состоянии для этих соединений характерно протекание реакции фотопереноса протона (ФПП) [1]. Результатом реакции ФПП является образование фототаутомерной формы, флуоресцирующей в существенно более длинноволновой области по сравнению с исходной формой. Реакция фотопереноса протона протекает очень эффективно, следствием чего является значительное преобладание флуоресценции фототаутомерной формы, характеризующейся аномально большим значением Стоксова сдвига в суммарном спектре испускания орто-гидроксипроизводных РРО [1].

Целью настоящей работы было изучение влияния орто-гидроксигруппы на кислотно-основные свойства исследуемых производных орто-гидроксипроизводных РРО; выяснение механизма кислотно-основных взаимодействий исследуемых соединений.

В качестве изучаемых объектов нами были выбраны наиболее отличающиеся друг от друга по спектрам флуоресценции: 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенилоксазол и 2-(2'-ОН-фенил)-(4''-N(CH₃)₂)-5-фенилоксазол. В качестве модельных соединений использовались 2-(2'-ОСН₃-фенил)-5-фенилоксазол; (4'-N(CH₃)₂)-5-фенил-2-фенилоксазол; 2,5-дифенилоксазол (РРО).

Кислотно-основные взаимодействия изучались в спирто-водной среде в интервале кислотностей от $\text{H}_0 \sim -7$ до $\text{pH} \sim +14$ методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Получены спектрально-люминесцентные характеристики прототропных форм и оценены константы равновесия протолитических процессов.

В результате этих исследований установлено, что:

1. Наличие внутримолекулярной водородной связи мало влияет на основность атома азота оксазольного цикла в основном состоянии.

2. В возбужденном состоянии в слабокислых средах у орто-гидроксипроизводных 2,5-дифенилоксазола реализуется обычный механизм генерирования

фототаутомерных форм - через реакцию внутримолекулярного фотопереноса протона. В средах высокой кислотности, когда протонирование гетероцикла происходит уже в основном состоянии, основным механизмом, продуцирующим фототаутомерные формы, становится диссоциация 2-гидроксигрупп протонированных производных РРО, для протекания которой необходимо наличие в растворе определенного количества воды.

3. В щелочной области реакция внутримолекулярного фотопереноса протона блокирована в результате образования анионных форм.

4. В случае выключения диметиламиногруппы из сопряжения с молекулой 2'-ОН-производного РРО при протонировании в умеренно кислой среде, у этого соединения восстанавливается способность к протеканию реакции фотопереноса протона, блокируемой в нейтральной среде, как было показано нами ранее [2], перемещением электронной плотности с диметиламиногруппы на гетероцикл и бензольное кольцо, в орто-положение которого введена гидроксигруппа.

Литература

1. Мартынов И.Ю., Демьяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г. Успехи химии. 1977. Т.46. №1. С. 3-31.

2. Дорошенко А.О., Посохов Е.А., Шершуков В.М., Митина В.Г., Пономарев О.А. Химия высоких энергий. 1997. Т.31. №6. С. 395-402.

Поступила в редакцию 23 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.O.Doroshenko, E.A.Posokhov, V.M.Shershukov. Acid - base properties of some ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryloxazole in ground and in excited states.

Acid-base properties of some ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryloxazole were studied by means of absorption and fluorescent spectroscopy in alcohol-aqueous media in the acidity range from $H_0 \sim -7$ to $pH \sim +14$. The spectral-luminescent characteristics of prototropic forms and acid-base equilibrium constants were obtained. A mechanism of acid-base interaction was suggested.

УДК 543.4+547.633.6

АССОЦИАЦИЯ РОДАМИНОВЫХ КАТИОНОВ С ТЕТРАФЕНИЛБОРАТ-АНИОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1998 С.А.Шаповалов, Т.А.Черная, В.Г.Беляев, Н.О.Мчедлов-Петросян

Ранее установлено, что ассоциация тетрафенилборат-аниона (ТФБ) с хромофорами катионного типа, например, индополикарбоцианинами [1,2], в водных растворах сопровождается отчетливыми изменениями электронных спектров поглощения. Имеются спектральные данные и о взаимодействии ТФБ с катионом родамина 6Ж (Р6Ж) [3]. В плане выяснения особенностей ассоциации ТФБ с окрашенными противоионами представило интерес спектрофотометрическое исследование его взаимодействия с родамином Б (РБ) - тетраэтилродамином и родамином 3Б (РЗБ), у которого карбоксильная группа этилирована. Использовали хлоридные соли родаминов и натриевую соль ТФБ. Во избежание возможной димеризации опыты проводили при концентрациях красителей примерно $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в оксалатных ($pH=1.7$ в случае РБ) и фталатных ($pH=4.0$ в случае РЗБ) буферных растворах. В этих условиях РБ (показатели констант диссоциации катионов: двухзарядного 0.2 (0.78 при ионной силе 1.0), однозарядного 3.22 [4]) и РЗБ находятся практически в виде однозарядного катиона (St^+). Ионная сила растворов не превышала 0.018. Проверку отсутствия в растворе двухзарядных катионов осуществ-

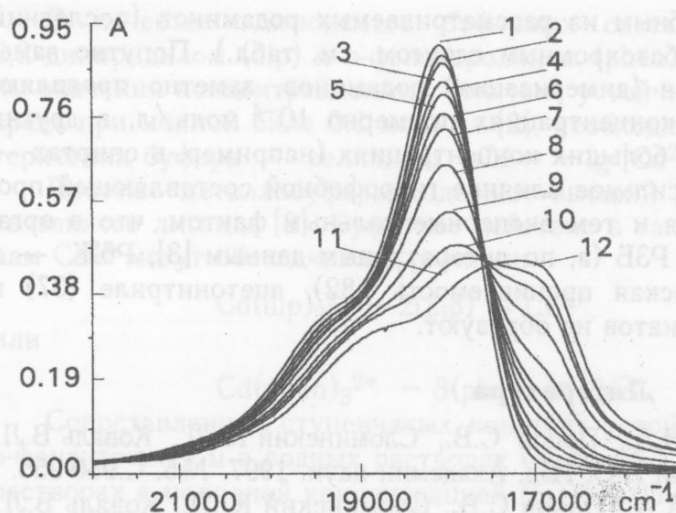


Рис.1. Спектры поглощения в системе РЗБ - ТФБ.

Содержания, моль/л, РЗБ: $1.07 \cdot 10^{-5}$ (1-12);
ТФБ: 0 (1), $2.52 \cdot 10^{-7}$ (2), $5.04 \cdot 10^{-7}$ (3),
 $1.01 \cdot 10^{-6}$ (4), $1.51 \cdot 10^{-6}$ (5), $2.02 \cdot 10^{-6}$ (6),
 $2.52 \cdot 10^{-6}$ (7), $3.53 \cdot 10^{-6}$ (8), $5.04 \cdot 10^{-6}$ (9),
 $6.55 \cdot 10^{-6}$ (10), $8.06 \cdot 10^{-6}$ (11), $1.41 \cdot 10^{-5}$ (12).
Толщина поглощающего слоя 1 см.

ляли путем подкисления раствора, которое не приводило к заметному изменению спектра. Спектры поглощения измеряли относительно воды на спектрофотометре марки "Hitachi 3210".

Типичные изменения спектров водных растворов красителей, происходящих при добавлении к ним ТФБ, представлены на рисунке 1. Увеличение концентрации ТФБ по отношению к неизменной концентрации красителя приводит к существенному снижению интенсивности и батохромному смещению (вплоть до 26 нм при "насыщении") полосы поглощения. Такой характер спектральных изменений, а также заметное снижение первоначальной люминесценции указывает на образование в водном растворе

разнородного ассоциата. По аналогии с системами ТФБ - индотрикарбоцианин [1] и ТФБ - Р6Ж [3], можно заключить, что ассоциация катиона с анионом (An^-)

ТФБ происходит по схеме: $Ct^+ + An^- \rightleftharpoons Ct^+ \cdot An^-$ с константой ассоциации $K_{as} = [Ct^+ \cdot An^-] \cdot (C_{An} - [Ct^+ \cdot An^-])^{-1} \cdot (C_{Ct} - [Ct^+ \cdot An^-])^{-1}$. Содержание ассоциата рассчитывали из спектральных данных по уравнению: $[Ct^+ \cdot An^-] = (\epsilon_{Ct} \cdot C_{Ct} \cdot l - A) \cdot (\epsilon_{Ct} - \epsilon_{as})^{-1} \cdot l^{-1}$, где C_{Ct} - концентрация родамина (не изменяющаяся в отдельной серии), l - длина поглощающего слоя, A - оптическая плотность, соответствующая концентрации ТФБ (C_{An}) в максимуме полосы поглощения (λ_{max}) катиона родамина, ϵ_{Ct} и ϵ_{as} — коэффициенты молярного поглощения Ct^+ и $Ct^+ \cdot An^-$, соответственно. В таблице представлены характеристики родаминовых катионов и их ассоциатов с ТФБ; термодинамические величины $\lg K_{as}$ рассчитаны с поправкой на величину ионной силы раствора.

Несмотря на сходство структур красителей (положительный заряд катиона де-

локализован на ксантеновых частях), величины K_{as} для рассматриваемых родаминов различаются. В водных растворах электростатическое взаимодействие ионов ослаблено, хотя и играет принципиальную роль: так, с нейтральными частицами РБ (растворы с $pH \geq 5$) ассоциация ТФБ не наблюдается. Среди факторов, влияющих на ассоциацию

Характеристики катиона (Ct^+) и ассоциата (as)	РБ	РЗБ	Р6Ж (литературные данные)
$\lambda_{max} (Ct^+)$, нм	557	554	526 [5]
$\lambda_{max} (as)$, нм	575	580	540 [3]
$\epsilon_{max} (Ct^+)$	$1.08 \cdot 10^5$	$8.4 \cdot 10^4$	$8.8 \cdot 10^4$ [6]
$\epsilon_{max} (as)$	$4.8 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$	—
$\lg K_{as}$ термод.	5.4 ± 0.2	6.6 ± 0.2	5.01 [3]

в воде, более существенную роль приобретают гидрофобные взаимодействия. В ряду обсуждаемых ассоциатов наибольшим значением K_{as} обладает ассоциат РЗБ,

образованный наиболее гидрофобным из рассматриваемых родаминов (последний характеризуется и наибольшим батохромным сдвигом, см. табл.). Попутно заметим, что собственная ассоциация (димеризация) родаминов, заметно проявляющаяся в водных растворах при концентрациях примерно 10^{-4} моль/л, в других средах ощутима при значительно больших концентрациях (например, в спиртах — при 10^{-2} моль/л [7]). Довольно сильное влияние гидрофобной составляющей процесса ассоциации подтверждается и тем экспериментальным фактом, что в органических растворителях и РБ, и РЗБ (а, по литературным данным [3], Р6Ж — в N-метилформамиде (диэлектрическая проницаемость 182), ацетонитриле (37) и даже в спирте (24)) с ТФБ ассоциатов не образуют.

Литература

1. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Изв. Академии наук. 1997. №5. С.950-955.
2. Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Журн. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр. 1977. Т.42. №3. С. 70-76.
3. Hirano K., Tokuhara M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V.57. №7. P.2031-2032.
4. Адамович Л.П., Мельник В.В., Мchedlov-Петросян Н.О. Журн. физ. химии. 1979. Т.53. №2. С.356-359.
5. Левшин В.Л., Салецкий А.М. Теор. и эксперим. химия. 1990. Т.26. №6. С.669-675.
6. Hinckley D.A., Seybold P.G., Borris D.P. Spectrochim. Acta. 1986. V.42A. №6. P.747-754.
7. Южаков В.И. Успехи химии. 1979. Т.48. №11. С.2007-2033.

Поступила в редакцию 30 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Sciences. No. 2. Shapovalov S.A., Chernaya T.A., Belyayev V.G., Mchedlov-Petrosyan N.O. The association of rhodamine cations with the tetraphenylborate anion in aqueous solutions.

It has been shown by means of spectrophotometry that Rhodamine B and Rhodamine 3B cations form ion associates with the tetraphenylborate anion in aqueous solutions. Spectral and equilibrium peculiarities of the association process have been discussed.

УДК 543.257.1 + 541.121

КАДМИЙ - БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ ИОНОМЕТРИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

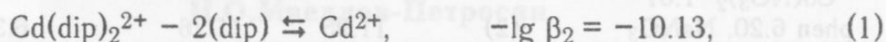
© 1998 Л.П.Логинова, О.С.Чернышева

Цель данной работы — создание металлобуферных систем для градуировки Cd^{2+} - селективных электродов в среде мицелл анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия (NaDS). Перспективность таких сред для ионометрии связана с их сольбилизирующими свойствами, позволяющими использовать ионселективные электроды для анализа и исследования веществ, малорастворимых в воде. При растворении вещества в водно-органических средах [1] измерения могут осложняться взаимодействием органического растворителя с материалом мембраны или корпуса ИСЭ. В среде мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) объемная фаза остается, по существу, водной.

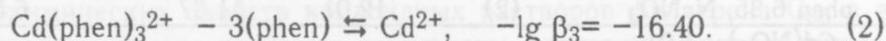
В работе использовались реактивы и оборудование, описанные в предыдущем сообщении [2]. Исследуемые растворы содержали 0.05 моль/л NaDS при ионной силе 0.1 моль/л (NaNO_3); вклад мицелл в ионную силу не учитывался.

В качестве компонентов буферных систем выбраны комплексы Cd^{2+} с 2,2'-дипиридилем (dip) и о-фенантролином (phen). Предварительно были определены значения концентрационных констант устойчивости комплексов в мицеллярной среде при ионной силе 0.1 моль/л [2], необходимые для расчета основной характеристики буфера — величины $p\text{Cd} = -\lg [\text{Cd}^{2+}]$.

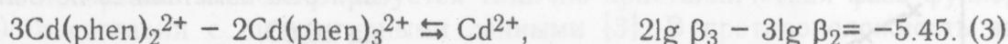
Простые металлобуферы содержат высший комплекс металла и избыток не связанного лиганда [3]. Буферное действие в таких системах по отношению к ионам Cd^{2+} могут обеспечивать реакции:



или



Сопоставление ступенчатых констант устойчивости комплексов кадмия(II) с о-фенантролином в водных растворах ($\lg K_1 = 5.17$, $\lg K_2 = 4.83$, $\lg K_3 = 4.26$ [4]) и в растворах с молярной концентрацией NaDS 0.05 моль/л ($\lg K_1 = 6.44$, $\lg K_2 = 6.31$, $\lg K_3 = 3.65$ [2]) показывает, что в присутствии мицелл NaDS расширяется область преобладания второго комплекса $\text{Cd}(\text{phen})_2^{2+}$. В растворе, содержащем кадмий в виде $\text{Cd}(\text{phen})_2^{2+}$ и $\text{Cd}(\text{phen})_3^{2+}$, значения $p\text{Cd}$ должны быть несколько ниже, чем в простом металлобуфере; буферное действие по отношению к ионам Cd^{2+} обеспечивает реакция:



Для повышения буферной емкости в буферах, описанных ранее [5,6], выбирались настолько высокие концентрации компонентов, насколько позволяла фиксированная ионная сила. В среде мицелл анионного ПАВ этот прием непригоден. При повышении общей концентрации кадмия (II) может усиливаться обмен противоионов в слое Штерна, и состав мицелл будет не таким, как при определении констант устойчивости комплексов. Поэтому при выборе начального состава металлобуферов вводилось дополнительное ограничение: общая концентрация $\text{Cd}(\text{II})$ не выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (значения констант устойчивости определяли при концентрации $\text{Cd}(\text{II})$ $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [2]). Общую концентрацию лиганда выбирали на основе концентрационно-логарифмических диаграмм и материального баланса компонентов. Для стабилизации ионной силы в металлобуферные растворы вводили NaNO_3 . Равновесный состав и буферную емкость буферных растворов рассчитывали по проекционному методу с использованием программы, составленной А.А.Бугаевским для ПЭВМ "Искра-1256". В соответствии с точностью определения констант равновесий, погрешность расчетных значений $p\text{Cd}$ составляет около ± 0.1 .

Расчетные характеристики и результаты экспериментального исследования буферов с Cd^{2+} - селективными электродами приведены в таблице 1.

Измеренные значения $p\text{Cd}$ удовлетворительно согласуются с расчетными. Наибольшие отклонения от расчетных значений $p\text{Cd}$ наблюдались в буферах на основе реакции (2). Для практики наиболее удобны буферы на основе реакции (1): в исследованных диапазонах концентраций другие комплексы $\text{Cd}(\text{II})$ с dip образуются в пренебрежимо малых количествах. Это упрощает расчет $p\text{Cd}$ при изменении концентраций компонентов буфера. Согласно ЗДМ для реакции (1):

$$p\text{Cd} = \lg \beta_2 + 2\lg \{C(\text{dip}) - 2C(\text{Cd})\} - \lg C(\text{Cd}),$$

где $C(\text{Cd})$ и $C(\text{dip})$ — общие концентрации кадмия(II) и дипиридила.

Таблица 1. Состав и характеристики кадмий-буферных растворов

Общие концентрации, 10 ⁻³ моль/л	Реакция	pCd _{расч.}	pCd _{изм.}	Буферная емкость, 10 ⁻⁴ моль/л
Cd(NO ₃) ₂ 0.10 dip 0.35, NaNO ₃	(1)	6.49	6.50	0.64
Cd(NO ₃) ₂ 1.01 dip 3.7, NaNO ₃	(1)	7.58	7.51	6.83
Cd(NO ₃) ₂ 1.01 phen 6.20, NaNO ₃	(2)	11.95	11.76	6.39
Cd(NO ₃) ₂ 1.01 phen 6.35, NaNO ₃	(2)	12.01	11.87	6.58
Cd(NO ₃) ₂ 1.01 phen 4.72, NaNO ₃	(3)	11.21	11.20	4.28
Cd(NO ₃) ₂ 1.01 phen 3.46, NaNO ₃	(3)	10.02	10.00	2.37
Cd(NO ₃) ₂ 1.01 phen 4.06, NaNO ₃	(3)	10.70	10.58	3.25

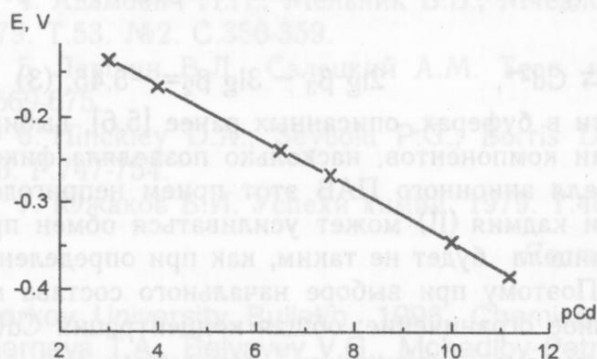


Рис.1. Градуировочная характеристика Cd²⁺-СЭ в мицеллярной среде. (Значения pCd 3 и 4 — растворы Cd(NO₃)₂, остальные точки соответствуют металобуферным растворам).

При хранении металобуферов в течение двух недель значения pCd изменялись не более чем на ±0.03.

Градуировочная характеристика Cd²⁺-селективного электрода в кадмий-буферных системах в мицеллярной среде NaDS остается линейной до pCd ~ 11 (рисунок 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдова С.Л., Червина Л.В. Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. вып. 11. С. 1976-1980.
2. Логинова Л.П., Чернышева О.С., Левин И.В., Сухомлинова Н.А. Вестник Харьковского университета. 1998. Химия. № 2. С. 230-234.
3. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and metal ion control.-London: Chapman and Hall Ltd., 1974. 174 p.
4. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1979. 376 с.
5. Бугаевский А.А., Преждо В.В., Хименко Н.Л., Логинова Л.П. Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, вып. 8. С. 1381-1386.
6. Bugaevsky A.A., Loginova L.P., Maslij O.G. Abstracts of Posters: XXVIII Intern. Conf. on Coord. Chem. 13-18 Aug. 1990. Gera (DDR). 1990. P.67.

Поступила в редакцию 8 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. L.P.Loginova, O.S.Chernysheva. Cd²⁺-buffers for potentiometry with ion selective electrodes in micellar media.

Cd²⁺-buffer solutions with the composition optimized on the base of Cd²⁺ complexes with 2,2'-dipyridyl and o-phenantroline, that contain 0.05 mol/l sodium dodecyl sulphate are developed. The pCd and buffer capacity values of the buffer systems are calculated. The calibration graph of Cd²⁺-selective electrode is linear up to pCd = 11.2 and corresponds to the Nernstian response.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 541.67: 541.142

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**© 1998 Э.Л. Карякина, В.К. Клочков, Г.В. Андриевский,
Н.О.Мchedlov-Петросян

В предыдущих статьях [1,2] мы сообщили о результатах исследования основных коллоидно-химических свойств коллоидных растворов фуллерена C₆₀ в воде. В настоящем сообщении мы излагаем результаты электронномикроскопического исследования этих же систем, в частности, гидрозоля с концентрацией $1.85 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для изучения образцов методом просвечивающей электронной микроскопии использовался прибор ЭМВ 100 АК; вакуум $3 \cdot 10^{-5}$ Тор. Исследование проводили методом суспензий; капля раствора наносилась на нитроцеллюлозную бесструктурную подложку и сушилась на воздухе. Для сравнения были также исследованы образцы, полученные из бензольных растворов C₆₀. Типичные примеры электронных микрофотографий представлены на рис.1,2.

При испарении бензола образуется типично кристаллическая фаза фуллерена (рис.1), в согласии с литературными данными [3]. В противоположность этому твердая фаза, выделенная из водных растворов, представляет собой типично коллоидные частицы (рис.2), с отчетливо различимыми первичными агрегатами сферической формы (от 7 до 40 нм).¹ Это подтверждает полидисперсный характер гидрозоля C₆₀, выявленный ранее [1,2], а структурные исследования, выполненные методом микродифракции (рис.2), показывают упорядоченный (кристаллоподобный) характер первичных агрегатов.

Были исследованы также гидрозоли C₆₀, скоагулированные как хлоридом натрия, так и бромидом цетилтриметиламмония. Эти результаты, находящиеся в согласии с представлениями о коллоидном состоянии фуллерена, развитыми нами в предыдущих сообщениях [1,2], будут более подробно опубликованы в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Клочков, Н.О. Мchedlov-Петросян, Г.В. Андриевский. Вестник ХГУ. 1997. Химические науки. №1. С.247-256.
2. Н.О.Mchedlov-Petrossyan, V.K. Klochkov, G.V. Andrievsky. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1997. V.93. №24. P.4343-4346.
3. Y.Yoshida. Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V.31. L807-L809.
4. М.Е. Vol'pin, Е.М. Belavtseva, V.S. Romanova, A.I. Lapshin, L.I. Aref'eva, Z.N. Parnes. Mendeleev Commun. 1995. №4. P.129-131.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. E.L.Karyakina, V.K.Klochkov, G.V. Andrievsky, N.O. Mchedlov-Petrossyan. Studies of fullerene C₆₀ colloidal solutions with the help of electron microscopy.

The electron microscopy investigation of C₆₀ hydrosol proves the ultramicroheterogeneous and polydisperse character of the system. Isodiametrical particles of $\approx 7 - 40$ nm size tend to further cluster formation.

¹ Ассоциаты модифицированного аминокислотами фуллерена C₆₀ в растворах имеют гораздо большие размеры: порядка тысячи нм [4].

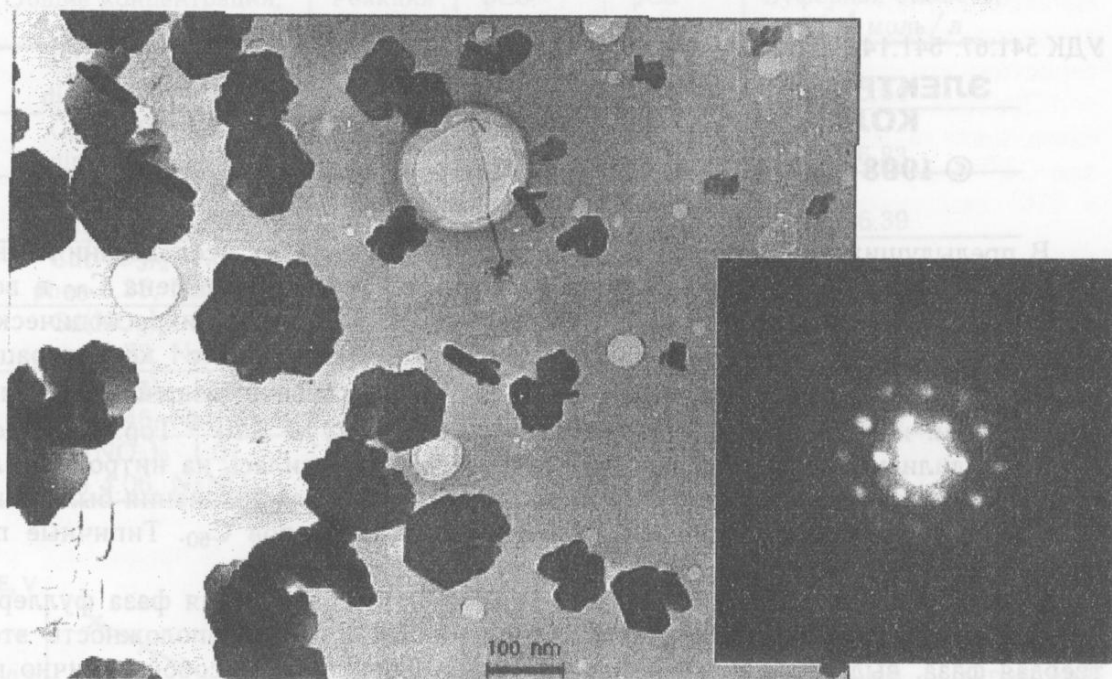


Рис.1. Микрофотография образца C_{60} , полученного из бензольного раствора.

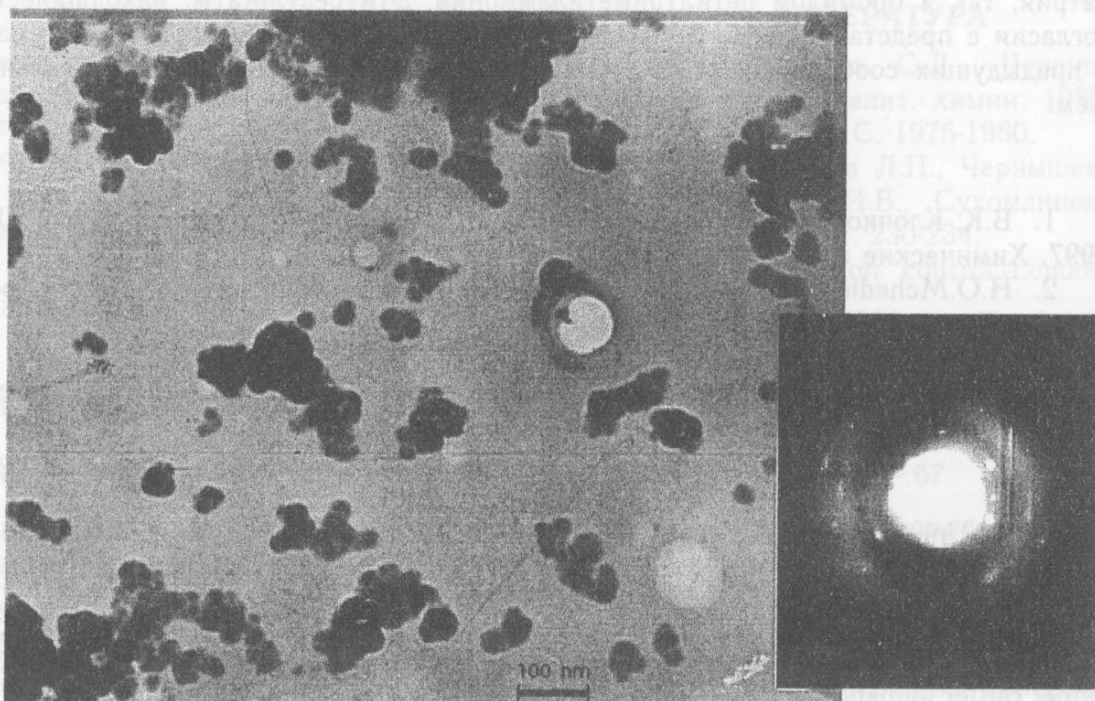


Рис.2. Микрофотография образца C_{60} , полученного из гидрозоля.

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 536.7 + 532.74 + 541.1

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ

© 1998 Б.Г.Емец

На основании экспериментальных результатов предложено рассматривать жидкую воду как ансамбль молекул H_2O с растворенным и свободным (пузырьковым) воздухом. Эта сложная система находится в состоянии непрерывного движения, обусловленного влиянием природного фона ионизирующей радиации. Последний обеспечивает непрерывно флуктуирующее распределение в объеме жидкости гидратированных электронов и, как следствие, меняющееся по случайному закону распределение воздушных микропузырьков. Предложенное рассмотрение включает в себя основные положения как континуальной, так и "смешанной" модели.

Известно, что жидкая вода обладает рядом аномальных свойств по сравнению как со своими аналогами H_2S , H_2Se , H_2Te , так и с другими жидкостями. Например, при повышении температуры от 0 до 70 °C сжимаемость воды уменьшается, тогда как у других жидкостей возрастает. Вязкость воды уменьшается с ростом давления, тогда как вязкость других жидкостей с давлением растет. Скорость звука в воде увеличивается с ростом температуры; у других жидкостей этот параметр уменьшается [1]. Для объяснения "аномалий" выдвинуто множество модельных представлений, которые сводятся к двум основным — к модели смеси двух или нескольких водных структур (т.н. "смешанная" модель) и к континуальной модели [2]. Споры между сторонниками этих двух точек зрения не утихают. Нам представляется, что особенности воды могут быть поняты, если взглянуть на нее как на систему, в которой постоянно присутствует как растворенный, так и свободный (пузырьки) газ, в частности, воздух. Против постулирования наличия пузырькового воздуха обычно возражают, основываясь на том, что газовые пузырьки с радиусами, меньшими критического значения, должны растворяться из-за сильного лапласовского давления, а пузырьки покрупнее должны, в соответствии с законом Архимеда, всплывать и покидать жидкость. Эти возражения справедливы; тем не менее, многочисленные экспериментальные данные показывают, что даже после использования новейших методов удаления газа из воды в ней все равно остается некоторое количество воздушных пузырьков.¹

Почему микропузырьки воздуха все же присутствуют в воде, почему, как отмечалось выше, они не исчезают безвозвратно, растворяясь в жидкости? Наши исследования, выполненные методом ЯМР, заставляют прийти к выводу, что в воде непрерывно идут два противоположных процесса — рождение микропузырьков и их растворение. При фиксированных внешних условиях имеется определенное

¹ В воде, подвергнутой тщательной дегазации, обнаружены воздушные пузырьки с помощью малоуглового рассеяния нейтронов [3], методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4] и, косвенно, акустическими измерениями кавитационной прочности жидкости [5]. Именно из-за невозможности избавить воду от пузырьков, ее прочность "на разрыв" во много раз меньше расчетной.

динамическое равновесие между указанными процессами и, следовательно, в любой момент времени в воде присутствует конечное количество микропузырьков. Подвергая водные образцы действию различных физических факторов (например, нагревая на $10 - 15^{\circ}\text{C}$), можно осуществить частичную дегазацию воды, т.е. уменьшить концентрацию пузырьков в ней. После прекращения действия физического фактора концентрация пузырьков достаточно быстро восстанавливается до исходного значения. Иначе говоря, в воде обнаружено рождение новых пузырьков взамен удаленных при дегазации. Фактором, обеспечивающим этот процесс, является, как мы считаем, природный радиационный фон геологического и космического происхождения. Известно, что этот фон, воздействуя на воду, приводит к появлению в ней вторичных электронов; они приобретают оболочку из водных молекул - становятся т.н. гидратированными электронами (радиус распределения заряда гидратированного электрона - около 0.3 нм , время жизни - порядка 10^{-4} с [6,7]). Координируясь вокруг вторичного электрона, водные молекулы поляризуются, плотно окружают его. В связи с этим вблизи образовавшегося гидратированного электрона возникает разрыхление континуума, куда "выдавливаются" молекулы растворенного воздуха.² Таким образом, появление гидратированных электронов в жидкости создает вблизи них области, где возникают условия для объединения отдельных газовых молекул в микропузырьки. Радиационный фон ежесекундно создает в одном миллилитре воды около $3 \cdot 10^3$ гидратированных электронов [6], которые распределяются в объеме жидкости по закону случая. При этом возникают, стимулированные появлением гидратированных электронов, флуктуации сплошности среды, куда "стекают" газовые молекулы, образуя пузырьки. Возникнув, пузырьки сразу же начинают растворяться (из-за значительного лапласовского давления), но радиационный фон "поставляет" все новые и новые вторичные электроны: процесс генерирования пузырьков и их исчезновения идет без перерыва.

Существует несколько независимых случайных процессов, обеспечивающих статистическую независимость появления и исчезновения конкретных пузырьков в определенное время в определенном месте. Это — флуктуации уровня природного радиационного фона и связанные с этим флуктуации концентрации гидратированных электронов. Это — случайность в распределении гидратированных электронов по объему жидкого образца; случайность продолжительности жизни конкретного гидратированного электрона; случайность факта создания конкретного пузырька в процессе соударений газовых молекул; случайность продолжительности жизни конкретного пузырька и т.д. Эти случайные процессы обеспечивают непрерывно изменяющееся пространственное расположение водных молекул и непрерывную смену возникновения, деформации и разрушения водородных связей между ними. Глубина отмеченных изменений определяется, конечно же, варьированием температуры, давления, электрических, магнитных полей, а также других физических факторов. В пользу представленного рассмотрения говорят и результаты работы, в которой показано, что кавитационная прочность воды уменьшается при увеличении интенсивности радиационного фона [8].

Таким образом, реальная вода представляет собой систему, состоящую из двух фаз — собственно жидкая вода и воздушные включения (микропузырьки).

² Этот процесс разрыхления характерен именно для воды, поскольку она имеет ажурную, легко деформируемую водородно-связанную структуру.

Учет изменения концентрации воздушных включений при изменении внешних условий (температура, давление и т.д.) позволяет глубже разобраться в закономерностях поведения воды. Основываясь на представленном подходе, можно попытаться объяснить причины "аномалий" воды, используя основные положения упомянутых выше структурных моделей. Например, уменьшение вязкости воды с ростом давления становится понятным, если учесть увеличение растворимости воздуха при этом, а следовательно, и концентрации воздушных микропузырьков. Факт присутствия последних ослабляет межслойные сцепления движущейся воды, т.е. уменьшает вязкость жидкой среды. "Аномальную" температурную зависимость сжимаемости воды также можно объяснить изменением доли газового компонента в двухфазной жидкой среде.

Имеется принципиальная возможность получить образец воды, в котором доля свободного воздуха будет значительно уменьшена по сравнению с обычным случаем. Такая вода реализуется в очень узких капиллярах, т.е. в условиях, когда размер "сосуда" не способствует возникновению воздушных пузырьков ("капиллярная" вода). Вязкость "капиллярной" воды на 20% превышает вязкость обычной, объемной воды (в капилляре радиусом 0.1 мкм) [9], а плотность больше на 1.5% (в порах радиусом 0.0025 мкм) [10]. Наблюдаемая авторами [10] температурная зависимость плотности "капиллярной" воды монотонна, тогда как обычная объемная вода имеет максимум плотности при 4 °С. Наличие этого максимума относится к числу "аномалий" воды. Очевидно, эта "аномалия" также может быть объяснена с позиции рассмотрения водной структуры как системы, содержащей газовые включения.

Литература

1. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ. 1987. 171 с.
2. Маленков Г.Г. В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. Под ред. Я.М.Колотыркина. М.: Химия. 1984. С.41 - 76.
3. Бункин Н.Ф., Виноградова О.И., Куклин А.И. и др. Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 8. С. 659 - 662.
4. Емец Б.Г. Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 13. С. 42 - 45.
5. Сиротюк М.Г. Акустический журн. 1970. Т 14. № 2. С. 286 - 290.
6. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат. 1973. 280 с.
7. Пикаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука. 1969. 457 с.
8. Messino D., Sette D., Wanderlingh F. Journ. Acoust. Soc. Amer. 1963. V. 35. №10. P. 1575 - 1583.
9. Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В. ДАН СССР. 1970. Т. 193. № 3. С. 630 - 633.
10. Дерягин Б.В., Карасев В.В., Хромова Е.Н. Коллоидн. журн. 1986. Т.48. № 4. С. 671 - 672.

Поступила в редакцию 13 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. B.G.Yemets. On a question of liquid water structure.

On the basis of the experimental results it has been suggested to consider liquid water as an assembly of H_2O molecules with dissolved and free (bubble) air. This complex system is in a state of the continuous motion conditioned by effects of the natural ionizing radiation background. The latter provides a continuously fluctuating distribution in a liquid volume of hydrated electrons, resulting in an air microbubble distribution changing randomly. The consideration suggested includes main principles of both a continual model and a "mixed" one.

ЛУЧШИЕ РАБОТЫ СТУДЕНЧЕСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

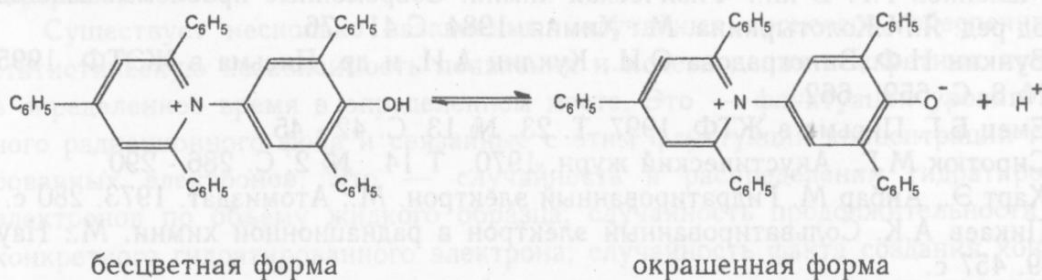
УДК 543.42.062+547.633.6

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ СОЛЬВАТОХРОМНОГО ИНДИКАТОРА РАЙХАРДТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОННОГО ПАВ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 1998 Н.А.Водолазкая

Известно, что при увеличении концентрации ПАВ в мицеллярных растворах наблюдаются внутримицеллярные перестройки [1]. В качестве зондов для изучения мицелл ПАВ применяют красители, спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительны к природе микроокружения. Проведенные нами исследования в системах “краситель + неионное ПАВ” при условиях частичного связывания ионов(молекул) красителя мицеллами НПАВ показали, что мицеллярные перестройки приводят к значительному увеличению связывания. Это исследование поставило перед нами задачу изучить влияние внутримицеллярных перестроек на кислотно-основные равновесия гидрофобных красителей, которые, как известно [2], полностью переходят в мицеллярную псевдофазу.

Для этого определены значения показателей “кажущихся” констант ионизации, pK_a^a , гидрофобного сольватохромного индикатора Димрота-Райхардта ($E_T(30)$)*, 2,6 - дифенил - 4 - (2,4,6 - трифенилпиридинию -1) феноксида, ионизирующегося по схеме:



в растворах неионного ПАВ — нонилфенола-12 (НФ-12): $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_{12}H$ (производства НПО Союзнефтехимпром, Казань).

В мицеллярном растворе НПАВ Бридж-35 (препарат фирмы “Sigma”) индикатор Райхардта обесцветился. По литературным данным [3] это явление объясняется присутствием окислителей в образце Бридж-35, которые взаимодействуют с феноксидной частью красителя.

Значения pK_a^a определяли в боратных буферных растворах по стандартной спектрофотометрической методике с электрометрическим контролем pH при ионной силе 0.05 моль/л (NaCl + буфер) и переменном содержании НФ-12 при

* препарат любезно предоставлен профессором Хр. Райхардтом, Университет г. Марбурга, Германия

25 °С. В мицеллярных растворах НФ-12 наблюдался батохромный сдвиг полосы поглощения красителя $E_T(30)$ по отношению к воде примерно на 90 нм.

В итоге получены следующие значения pK_a^a красителя $E_T(30)$:

С (НПАВ), ммоль/л	1	2	3	5	10	30
$pK_a^a (\pm 0.02)$	8.98	9.02	9.05	9.10	9.10	9.14

Результаты для системы $E_T(30)$ – НФ-12 очень напоминают данные, имеющиеся в литературе для системы $E_T(30)$ – октаэтиленоксид додеканол ($C_{12}E_8$) [3], однако для последней получены лишь два значения pK_a^a $E_T(30)$, равные 9.06 и 9.31, при концентрациях ПАВ 0.01 и 0.204 моль/л соответственно [3]. До настоящего времени в литературе отсутствуют данные о значениях pK_a^a красителя $E_T(30)$ при варьировании концентрации НПАВ.

Нами обнаружено, что в системе $E_T(30)$ – НФ-12 при увеличении концентрации НПАВ наблюдается тенденция к незначительному увеличению pK_a^a красителя.

Таким образом доказано, что значения pK_a^a в условиях полного связывания гидрофобного красителя мало зависят от концентрации НПАВ. Этот вывод можно пока распространить лишь на гидрофобные индикаторы, так как последние, вероятно, локализуются на границе раздела углеводородной части и оксиэтиленового клубка мицеллы НПАВ с внедрением гидрофобного «хвоста» в неполярное ядро агрегата. По-видимому, мицеллярные перестройки на кислотно-основные свойства красителя в этом случае влияют незначительно.

Работа выполнена под руководством аспирантки А.В.Тимий и профессора Н.О.Мчедлова-Петросяна.

Литература

1. Шенфельд Н. ПАВ на основе оксида этилена. М.: Химия. 1982. 738с.
2. Hartland G.V., Grieser F., White L.R., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. №3. P.591.
3. Drummond C., Grieser F., Healy T.W., Faraday Discuss. Chemical Society. 1986. V.81. P.95.

Поступила в редакцию 29 июня 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. N.A.Vodolazkaya. Acid-base equilibria of the solvatochromic Dimroth-Reichardt dye in micellar solutions of non-ionic surfactants of various concentrations.

The dependence of the pK_a^a values of the dye $E_T(30)$ [2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridino) phenoxide] on non-ionic surfactants concentrations is investigated. It is revealed that the pK_a^a value of the dye only slightly depends on the concentration of the surfactant. Probably this hydrophobic dye is located on the interface of the nonpolar portion, directly between the hydrocarbon tails and the oxyethylene chains. This explains that micellar transformations do not influence the acid-base properties of the dye.

УДК 541.135

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1998 А.В.Крамаренко

В настоящее время весьма актуальной является задача получения предельных молярных электрических проводимостей ионов и констант ассоциации несимметричных электролитов исходя из экспериментальных данных и без использования нестрогих допущений. Это задача обычно решается при помощи многопараметрического нелинейного МНК [1], минимизирующего сумму квадратов отклонений экспериментальной молярной (эквивалентной) электрической проводимости (λ_k^{exp}) от теоретически вычисленной (λ_k^{theor})

$$Q = \sum_{k=1}^N (\lambda_k^{exp} - \lambda_k^{theor}(X))^2 \quad (1)$$

Исходными данными для обработки является массив экспериментальных эквивалентных проводимостей как функции концентрации электролита (λ_k, c_k), $k \in [1, n]$. В настоящей работе теоретическую зависимость эквивалентной проводимости от концентрации задавали выражениями

$$\lambda_k^{theor} = \frac{1}{C_k^{steh}} \sum_{j=1}^s (c_{kj} \cdot \lambda_{kj}) \quad (2)$$

$$\lambda_{kj} = f(I_k, \lambda_j^0, \dots, \lambda_s^0, R) \quad (3)$$

где C_k^{steh} - стехиометрическая концентрация электролита, s - число видов электропроводящих частиц, C_{kj} - равновесная концентрация j -й частицы, λ_{kj} - электрическая проводимость j -й частицы, λ_j^0 - предельная эквивалентная электрическая проводимость j -й частицы, R - параметр наибольшего сближения ионов, I_k - ионная сила раствора. Величины C_{kj} рассчитывали по методу Бринкли [1], λ_{kj} - по уравнению Ли-Уитона [2,3]:

$$\lambda_j = \lambda_j^0 \left\{ 1 + z_j \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{v=1}^s t_v \chi_v^p \left[A_v^p(t) \cdot (\beta \kappa) + B_v^p(t) \cdot (\beta \kappa)^2 + C_v^p(t) \cdot (\beta \kappa)^3 \right] \right\} - \frac{|z_j|(\kappa \tau)}{2(1+t)} \left\{ 1 + V_j^{(1)}(t) \cdot (\beta \kappa) + V_j^{(2)}(t) \cdot (\beta \kappa)^2 + \Pi_j^{(5)} \frac{t}{6} \right\} \quad (4)$$

где t_v — число переноса v сорта ионов, $\beta = e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon kT$, $\kappa^2 = (8\pi e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon kT) \cdot I$, $t = \kappa R$, $\tau = Fe / 3\pi\eta$ и остальные термы ($\chi_j^p, A_v^p, B_v^p, C_v^p, V_j^{(1)}, V_j^{(2)}, \Pi_j^{(5)}$) определены в оригинальных работах [2, 3]. Термы C_v^p и $V_j^{(2)}$ из-за сложности аналитического представления являются неполными и вопрос их включения в уравнение (4) должен решаться в каждом конкретном случае [4].

Описанный подход был использован нами для обработки экспериментальных данных системы CaCl_2 в ДМСО. При этом из-за значительного уровня погрешностей в данных (0.1-0.5%), а также из-за сложной топографии минимизируемой

функции наблюдалось несколько устойчивых решений, зависящих от выбора начальных приближений для искомых параметров.

В связи с возникновением такой ситуации нами сделана попытка обойти неоднозначность решения. Основой для нее стало изучение зависимостей дисперсии аппроксимации σ .

$$\sigma = [Q / (n - k)]^{1/2} \quad (5)$$

от оптимальных значений одного из параметров.

Условия моделирования. Для описания системы с растворителем, обладающим высокой ДП, обычно учитывают ассоциацию только по 1-й ступени [5] с некоторой константой K_A



Растворитель характеризовался двумя параметрами - вязкостью и диэлектрической проницаемостью, равными таковым для чистого ДМСО при 25 °С. Вектор искомых параметров имел вид

$$X = (\lambda^0(KA_2), t_+(K^{2+}), \lambda^0(KA^+), \lg K_A) \quad (7)$$

где $t_+(K^{2+})$ - число переноса катиона. Введение $\lg K_A$ вместо K_A улучшает топографию минимизируемой функции. Использование вместо проводимостей катиона и аниона суммарной проводимости электролита $\lambda^0(KA_2)$ и числа переноса катиона позволяет достигнуть большей гибкости использования алгоритма в процессе оптимизации [3]. Начальные приближения для K_A , предельных эквивалентных электрических проводимостей и чисел переноса задавали исходя из оценочных данных для $CaCl_2$ в ДМСО [6]: $\lambda^0(KA_2)=42$, $t_+(K^{2+})=0.38$, $\lambda^0(KA^+)=3.6$, $\lg K_A=2.5$. Параметр R был зафиксирован на уровне 0,7 нм, что соответствует "химической" модели параметра наибольшего сближения [7], и не оптимизировался, так как его изменение в достаточно широких пределах не влияет на процесс оптимизации [1]. Исходя из этих значений производилась генерация псевдоэкспериментальных данных.

Обработка модельных данных. Для минимизации Q был использован метод деформируемого многогранника [8], относящийся к группе неградиентных методов. Несмотря на относительно медленную сходимость, его применение оправдано тем, что он предъявляет меньшие требования к машинной точности, так как не использует операции численного дифференцирования. В литературе [6] ранее указывалось на практическую неприменимость градиентных методов в подобных задачах именно из-за машинных ограничений.

Исходя из начального значения вектора X были рассчитаны теоретические значения эквивалентной электрической проводимости в концентрационном интервале $1.6 \cdot 10^{-4} \div 1.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (всего 23 концентрации). После этого к ним был добавлен равномерно распределенный случайный шум 0.1%, 0.5% и 1%. Затем была произведена минимизация суммы квадратов отклонений, причём для проверки устойчивости алгоритма начальные значения параметров отклонялись на несколько процентов от использованных при генерации как в положительную, так и в отрицательную стороны. Таким образом, оптимизация запускалась многократно из различных начальных приближений, при этом оптимизировались все 4 параметра вектора (7) одновременно.

Для каждого значения случайного шума (в том числе и для нулевого) был получен набор оптимальных решений, при этом все расчеты проводились с двумя комбинациями термов в уравнении Ли-Уитона $V_f^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v = 0$, а также $V_f^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v \neq 0$. (где C_p^v описывает релаксационный эффект, а $V_f^{(2)}$ - электрофоретический). Данные комбинации были рекомендованы Петтибриджем для сред с высокими ДП [4].

На рис. 1 и 2 представлены зависимости дисперсии аппроксимации от оптимальных $\lambda^0(KA_2)$. Как видно из рисунков, в данном случае кривые имеют пологие минимумы, причем на всех зависимостях существует некая область с наибольшей плотностью решений. В данном случае доверительные интервалы точек перекрываются не полностью, что дает повод говорить о множестве оптимальных решений. При выбранных наборах термов в уравнении Ли-Уитона минимумы находятся в этих интервалах.

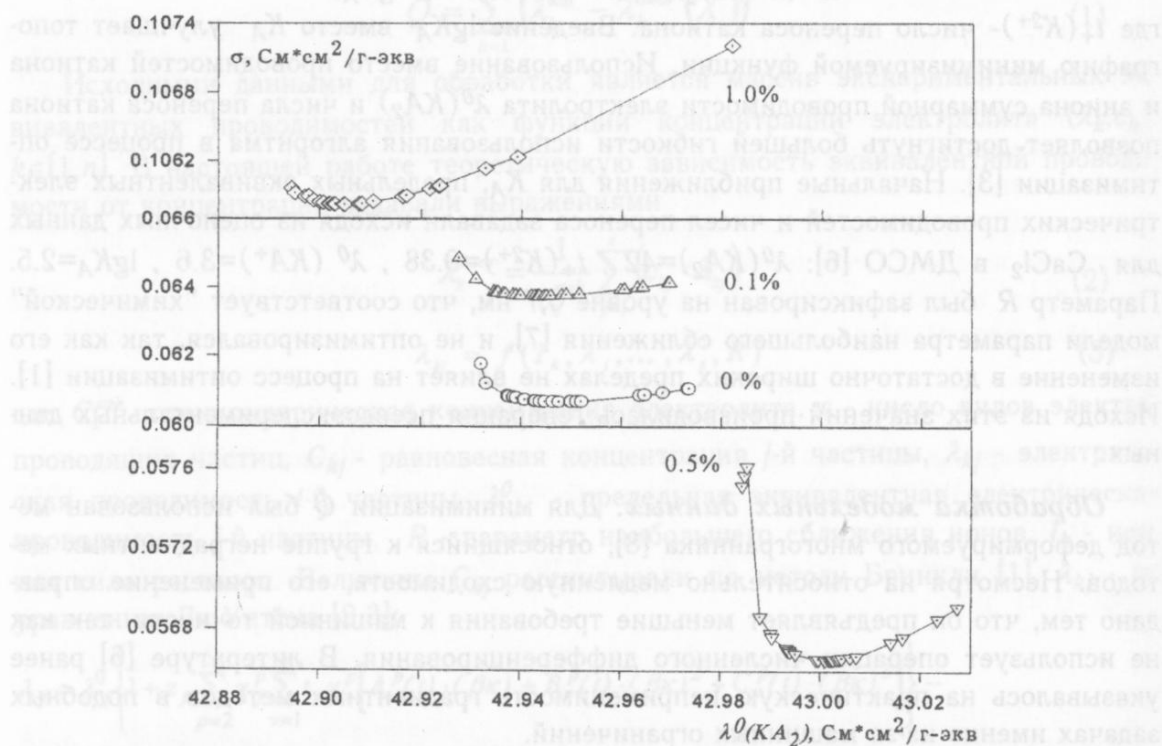


Рис.1. Зависимости дисперсии аппроксимации от оптимальных решений $\lambda^0(KA_2)$ при $V_f^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v = 0$ для разных уровней случайного шума в экспериментальных данных.

Однако, как показали расчеты, в случае использования других наборов термов минимумы могут лежать либо в стороне от интервала наибольшей плотности решений, либо в области физически бессмысленных значений, а иногда и вовсе не наблюдаться. За окончательный результат принимается среднее от абсцисс всех точек.

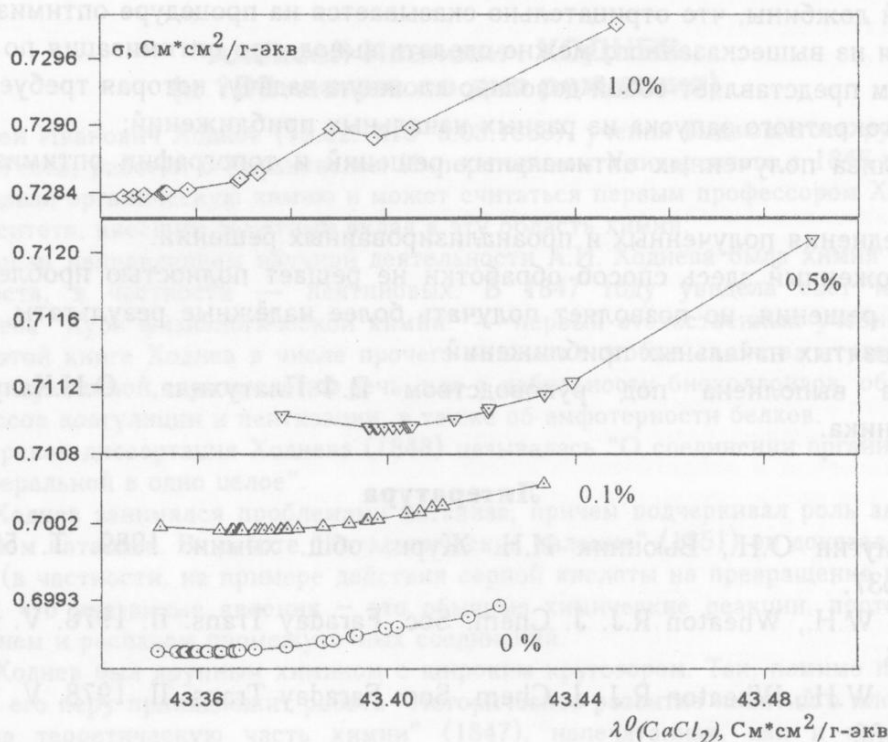


Рис. 2. Зависимости дисперсии аппроксимации от оптимальных решений $\lambda^0(KA_2)$ при $V_j^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v \neq 0$ для разных уровней случайного шума в экспериментальных данных.

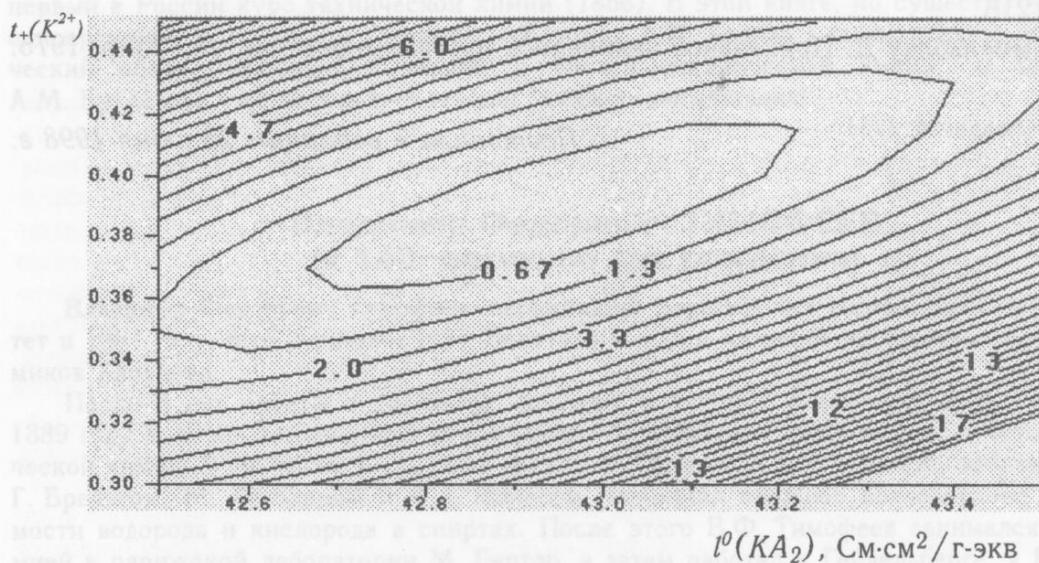


Рис. 3. Проекция поверхности дисперсии аппроксимации σ на плоскость параметров $\lambda^0(KA_2)$ и $t_+(K^{2+})$ в окрестностях минимума при $V_j^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v = 0$ и уровне шума 1%.

На рис. 3 изображена проекция дисперсии аппроксимации σ на плоскость двух параметров (исходя из формулы (5) $\sigma \sim \sqrt{Q}$). Ее поверхность имеет вид продолговатой ложбины, что отрицательно сказывается на процедуре оптимизации.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что оптимизация по четырем параметрам представляет собой довольно сложную задачу, которая требует:

- многократного запуска из разных начальных приближений;
- анализа полученных оптимальных решений и топографии оптимизируемой функции;
- усреднения полученных и проанализированных решений.

Предложенный здесь способ обработки не решает полностью проблему однозначности решения, но позволяет получать более надёжные результаты, не зависящие от взятых начальных приближений

Работа выполнена под руководством В.Ф.Платухина, О.Н.Калугина и И.Н.Вьюнника.

Литература

1. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1633-1637.
2. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 4. P. 743-766.
3. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 8. P. 1456-1482
4. Pethybridge A.D., Pure and Appl.Chem. 1986. V. 58. № 8. P. 1163-1170.
5. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Phys.Chem. 1978. V. 82. № 5. P. 605-608.
6. Платухин В.Ф., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Вестник Харьковского Университета, 1997. Химические науки. №1. С. 209-220.
7. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 6. С. 1213-1216.
8. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.

Поступила в редакцию 29 июня 1998 г.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

Алексей Иванович ХОДНЕВ (к 180-летию со дня рождения)

Алексей Иванович Ходнев (18.02.1818–5.03.1883), ученик выдающегося русского химика Г.И. Гесса, работал в Харьковском Императорском Университете с 1846 по 1854 гг. Он преподавал органическую химию и может считаться первым профессором Харьковско-го Университета, внесшим заметный вклад в эту область химии.

Основным направлением научной деятельности А.И. Ходнева была химия растительных веществ, в частности — лектиновых. В 1847 году увидела свет монография А.И. Ходнева “Курс физиологической химии” — первый отечественный учебник по биохимии. В этой книге Ходнев в числе прочего описывал особые свойства студенистых веществ; в современной терминологии речь шла о лабильности биокolloидов, об обратимости процессов коагуляции и пептизации, а также об амфотерности белков.

Докторская диссертация Ходнева (1848) называлась “О соединении органической химии с минеральной в одно целое”.

А.И. Ходнев занимался проблемами катализа, причем подчеркивал роль адсорбции в гетерогенном катализе. В работе “Каталитические явления” (1851) он доказал на многих примерах (в частности, на примере действия серной кислоты на превращение крахмала в декстрин), что указанные явления — это обычные химические реакции, протекающие с образованием и распадом промежуточных соединений.

А.И. Ходнев был крупным химиком с широким кругозором. Так, помимо перечисленных выше его перу принадлежит работа “Историческое развитие понятий о хлоре и влияние их на теоретическую часть химии” (1847), напечатанная, как и прочие труды А.И. Ходнева, в типографии Харьковского Императорского Университета.

В 1854 году А.И. Ходнев выходит в отставку и в следующем году переезжает в Санкт-Петербург, где становится членом Военно-ученого комитета, а с 1865 — членом ученого комитета министерства народного просвещения. Преемником же его в Харькове стал Н.Н. Бекетов.

Уже в Санкт-Петербурге был издан написанный Алексеем Ивановичем в Харькове первый в России курс технической химии (1856). В этой книге, по существу явившейся одновременно и учебником органической химии, А.И. Ходнев в числе прочего дает критический обзор “главнейших теорий и систем органической химии” и задолго до А.М. Бутлерова уже использует термин “химическое строение”.

Н.О. Мчедлов-Петросян

Владимир Федорович ТИМОФЕЕВ (к 140-летию со дня рождения)

Владимир Федорович Тимофеев, окончивший Харьковский Императорский Университет в 1881 году, был учеником Н.Н. Бекетова и одним из наиболее крупных физико-химиков Харькова.

После 8 лет работы в различных научных и учебных заведениях В.Ф. Тимофеев в 1889 году получилграничную командировку, с целью изучения теории и методов физической химии. В Лейпциге он слушал лекции В. Оствальда и В. Нернста, работал рядом с Г. Бредигом, М. Ле-Бланом и А.А. Нойесом, выполнил сложное исследование растворимости водорода и кислорода в спиртах. После этого В.Ф. Тимофеев занимался термохимией в парижской лаборатории М. Бертло, а затем работал в Гейдельберге, у В.Майера. За два года В.Ф. Тимофеев опубликовал 12 работ, в том числе две в Z. phys. Chemie и две — в Comptes Rendus. Уже тогда он высказал интересную для того времени мысль о том, что, ввиду сложности водных растворов, начинать исследования растворов лучше с неводных систем.

По возвращении в Харьков Владимир Федорович широко развернул исследования неводных растворов. Кстати, как раз в этот период в имении Линтваревых под Сумами он познакомился и подружился с А.П.Чеховым.

В 1894 году В.Ф. Тимофеев представил в качестве магистерской диссертации исследование растворимости 43 веществ различной природы в спиртах и в алифатических кислотах. Широко используя уравнение Шредера, он одновременно оценивал область его применимости. Этот ценный труд В.Ф.Тимофеева использовался химиками многие десятилетия спустя.

С 1900 года он работал в Киеве профессором политехнического института, а в 1906 году в Харьковском Университете защитил докторскую диссертацию "О теплоте образования неводных растворов". В.Ф. Тимофеев исследовал тепловые эффекты растворения веществ различной природы (в общей сложности было проведено около 1120 определений), пытаясь разделить суммарный эффект на составляющие. Еще в 1905 году, задолго до Бренстеда, высказал мысль об амфотерности некоторых веществ, например, спиртов.

В 1908 году Владимир Федорович возвратился в Харьков, где продолжал плодотворную научную и педагогическую деятельность. Курс физической химии он, в отличие от многих современников, базировал на термодинамике. Кроме того, В.Ф. Тимофеев читал курсы технической и аналитической химии, перевел на русский язык ряд иностранных учебников, вел просветительскую работу. Среди его учеников были будущие профессора: Г.Е. Мухин, Д.А. Казанский, С.М. Стахорский, П.Г. Попов, Г.П. Фаерман, В.Г. Гуревич, Б.Д. Молдавский, А.И. Гундер, Л.М. Андреасов и Н.П. Комарь.

В 1922 году В.Ф. Тимофеев назначается директором Института прикладной химии (из которого выросли институт металлов, НИОХИМ и УХИН), и за короткий период до своей смерти (1923) успевает сделать очень многое для становления серьезных исследований. Вероятно, первым учебником по физической химии, выпущенным в стране при советской власти, была "Физическая химия" В.Ф. Тимофеева.

Н.О. Мчедлов-Петросян

Глеб Евгеньевич МУХИН (к 110-летию со дня рождения)

Особую роль в становлении и развитии химии в Харьковском Университете и в целом в нашем городе в послереволюционный период довелось сыграть Глебу Евгеньевичу Мухину. Окончив Харьковский Императорский Университет в 1910 году, он был зачислен ассистентом на кафедру химии.

В советский период, в годы НЭПа, Г.Е. Мухин сумел в столичном тогда Харькове развить бурную и очень плодотворную деятельность. Трудно даже перечислить все занимаемые им должности. Он работает в ХИНО (Харьковском Институте Народного Образования, организованном взамен Императорского Университета), в технологическом институте, на военных курсах, заведует кафедрами аналитической химии Харьковского медицинского института и физической химии фармацевтического института, а с 1926 году возглавляет кафедру физической химии ХИНО. Был ректором фарминститута, руководителем химической секции ХИНО, а затем — заместителем директора физико-химико-математического института (ФХМИ), директором института теоретической химии ФХМИ и первым директором НИИ химии. Состоял членом Комитета по химизации страны и членом редколлегии Журнала физической химии. Сумел добиться финансирования строительства специального химического корпуса, в котором главным образом и располагался химический факультет по 1959 год.

С 1924 года заведовал физико-химической лабораторией Института прикладной химии, где создал первую на Украине рентгеновскую лабораторию для исследования металлов. Организовал физико-химическую лабораторию в Институте им. Мечникова. Нельзя переоценить усилия Г.Е. Мухина по внедрению в Харькове новейших по тем временам методов: рефрактометрии, спектрального анализа, рН-метрии, электрохимических методов анализа.

Областью основных научных интересов Г.Е. Мухина всегда оставалась физико-химия растворов. Уже в первом своем труде — студенческой работе "Растворимость оксидного кадмия в органических растворителях", удостоенной золотой медали, он на осно-

вании исследования температурной зависимости растворимости сумел сделать выводы о характере сольватов. Растворам были посвящены как первые [Z.Elektrochem., 18 (1912) 757, 19 (1913) 819], так и большинство последующих публикаций Глеба Евгеньевича. Особенно широко он со своими многочисленными учениками исследовал кинетику химических реакций в смешанных растворителях. Им было предложено эмпирическое уравнение диффузии, в котором учитывалось химическое взаимодействие растворителя с диффундирующим веществом. Он изучал влияние нейтральных солей на оптическую активность и на скорость протекания реакций в растворах, использовал ИК – спектроскопию и рентгенографию жидкостей.

Среди воспитанников Г.Е. Мухина — И.Н. Францевич, С.С. Уразовский, Е.Н. Гапон, Т.В. Асс, П.К. Мигаль, И.И. Чаленко и многие другие. В период с 1926 по 1931 годы он читал общий курс физической химии в ХИНО.

Очевидно, Глеб Евгеньевич принадлежал к числу тех людей, творчество которых надолго определяет развитие многочисленных научных коллективов и сообществ. К несчастью, вследствие тяжелой болезни плодотворная научная и организаторская деятельность Г.Е. Мухина безвременно оборвалась в 1932 году, когда ему было всего 44 года...

Н.О. Мchedlov-Петросян

Евгений Семёнович ХОТИНСКИЙ (к 120-летию со дня рождения)

Евгений Семёнович Хотинский — талантливый исследователь и популяризатор химических знаний, прекрасный педагог, автор многочисленных учебников, родился в 1877 году в Санкт-Петербурге, высшее образование получил в Женевском университете, ассистировал там профессору Пикте, читал приват-доцентские курсы, руководил докторскими тезаами выпускников.

С 1909 года и до своей кончины в 1959 году Евгений Семёнович — в Харьковском университете, сначала приват-доцент, а с 1919 года — заведующий кафедрой технической химии. С 1929 года он заведует кафедрой органической химии и после реорганизации Института химии университета руководит его отделом органической химии.

К числу наиболее важных экспериментальных работ Евгения Семёновича в начальный период научной деятельности относятся исследования в области химии пиррола и его производных, ставшие классическими. Был исследован механизм образования пиррола при перегонке слизевокислого аммония, реакции и различные превращения пиррола. В те же годы им изучены реакции магнийорганических соединений с эфирами кремниевой и борной кислот, получены первые из известных кремний- и борорганических соединений. Среди работ препаративного характера наиболее интересно получение смешанного ангидрида азотной и уксусной кислот, который впервые был выделен в чистом виде. В 1938-56 г.г. Евгением Семёновичем с сотрудниками выполнена большая группа экспериментальных исследований в области химии высококипящих компонентов каменноугольной смолы — карбазола, фенантрена, флуорена, аценафтена и продуктов их переработки.

Будучи прекрасным педагогом и лектором, Евгений Семёнович написал много учебников для высшей и средней школы. Так, его “Элементарный курс химии” в 1926-31 г.г. выдержал пять изданий на русском и два на украинском языках, учебник для средней школы переиздавался несколько раз, причем каждый раз выходил в переработанном виде, применительно к изменяющимся программам и объему преподавания. В период заведования кафедрой технической химии Евгений Семёнович пишет учебник “Химическая технология для профшкол”, а в годы работы на кафедре органической химии создает прекрасный “Курс органической химии”, публиковавшийся несколько раз на русском, украинском и китайском языках, пишет “Лекции по стереохимии”. В 1956 г. Евгений Семёнович сделал прекрасный подарок детям своей книгой “Уроки діда — старого хіміка”. Его перу принадлежит также ряд брошюр и статей методического характера, по истории химии, в том числе об истории и развитии университета и его химического факультета.

Евгений Семёнович написал много научно-популярных книг и статей. Кроме уже упоминавшихся, можно отметить “Популярный очерк органической химии”, “Сущность химических явлений”, “Что таит в себе каменный уголь” и многие другие. Он всегда внимательно следил за последними достижениями химической науки, стремился к их по-

пуляризации. В списке его трудов — переводы на русский язык статей иностранных ученых, такие как “Спектры Рамана и строение бензола”, “Новейшие успехи в изучении химии” и другие.

Многогранна и общественная деятельность Евгения Семёновича. Так, в тридцатых годах он — один из руководителей студенческого научного общества университета. Много лет работал в выборных органах Всесоюзного химического общества имени Менделеева, руководил редакционной коллегией “Трудов химического факультета и института химии ХГУ”, внес большой творческий вклад в деятельность этого журнала.

Лекторский талант, умение в простой, доступной форме донести до слушателей самый сложный материал, всегда отличали педагогическую деятельность Евгения Семёновича. Поэтому его преподавательская работа не ограничивалась университетом. В разное время он заведовал кафедрами Высших женских курсов, фармацевтического, заочного индустриального и других институтов Харькова, в годы Великой Отечественной войны заведовал кафедрой органической химии Объединенного украинского университета в Кзыл-Орде.

Евгений Семёнович был чрезвычайно пунктуален в выполнении своих обязанностей, собственных обещаний и неизменно требовал этого от других, в первую очередь от своих учеников и сотрудников. Несмотря на вспыльчивость, впрочем, быстро проходившую, был добр и отзывчив, всегда готов помочь человеку, попавшему в беду.

Прошло почти 40 лет после кончины Евгения Семёновича, на смену его поколению пришли новые люди, но имя Е.С. Хотинского навсегда вошло в историю Харьковского университета.

Б.М. Красовицкий

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1998 Ю.В.Шостенко*, В.П.Георгиевский*, М.Г.Левин*

В этом году исполняется 60 лет тонкослойной хроматографии. 1938 год принято считать в мировой литературе годом ее рождения, так как именно в этом году в журнале “Фармация” была опубликована статья украинских ученых Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер “Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации” [1]. Первый вывод, сделанный авторами этой статьи, гласит: “Разработан метод капельно-хроматографического анализа, состоящий в том, что разделение веществ по зонам наблюдают в тонком слое адсорбента пользуясь одной каплей вещества”. Столь четко сформулированный результат позволил ученым, занимавшимся аналогичными проблемами, как, например, Кроуэ, уже в 1941 г., сославшись на реферат статьи Измайлова и Шрайбер, констатировать [2], что в своей лаборатории он уже некоторое время использовал сорбент в виде тонкого слоя и получал результаты аналогичные тем, которые получались при колоночной хроматографии. В 1949 г. Мейнхарт и Холл, так же ссылаясь на работы Измайлова и Шрайбер, назвали их метод “Поверхностной хроматографией” [3]. В связи с этим неудивительно, что профессор Е. Шталь, благодаря работам которого метод тонкослойной хроматографии получил столь широкое распространение в Европе, уже в своей первой публикации [4] в 1956 г. и в первом издании своей монографии ([5], 1962 г) признал приоритет Измайлова и Шрайбер в создании метода тонкослойной хроматографии. Он привел в своей монографии цитаты и рисунки из статьи первооткрывателей. Второе издание монографии Шталь прислал в наш центр, снабдив ее надписью “Профессору Измайлову Н.А. и Шрайбер М.С. — пионерам метода тонкослойной хроматографии — посвящая свой труд”.

В 1938 г. Измайлов и Шрайбер работали в лаборатории физической химии Всеукраинского института экспериментальной фармации (в настоящее время — ГНЦЛС). Измайлов, будучи кандидатом химических наук, руководил этой лабораторией, а Шрайбер про-

* Государственный научный центр лекарственных средств (ГНЦЛС), г. Харьков, Украина

ходила в ней годичную стажировку как аспирант. В то время одной из основных задач являлось, наряду с созданием новых лекарственных средств, совершенствование методов контроля лекарственных препаратов аптечного и заводского производства, а также импортной продукции. С приходом Измайлова в институт эта задача начала решаться в основном путем использования различных физико-химических методов, в том числе хроматографических. Несмотря на то, что первые работы по хроматографии в области фармацевтического анализа появились только в 1935 г, молодой ученый правильно оценил достоинство и перспективность хроматографического метода для анализа лекарственных препаратов. В особенности это относилось к препаратам, содержащим смеси различных веществ как, например, настойки и другие галеновые препараты, которые в то время занимали значительное место в арсенале лекарственных средств.

В своей работе Измайлов и Шрайбер тщательно проанализировали появившиеся в середине 30-х годов работы по хроматографическому анализу подобных препаратов и описали общую для этих работ колоночную методику. Проведя эксперименты с 16 настойками, включенными в Фармакопею СССР 7-го издания, они пришли к выводу, что колоночный вариант адсорбционной хроматографии можно заменить процессом, происходящим в тонком слое сорбента. При этом значительно сокращается время анализа, расход испытуемого объекта, сорбента и проявителя. Эти преимущества были весьма существенны в то время для внедрения чувствительного и селективного метода в фармацевтическую практику. В своей работе авторы исследовали ряд сорбентов, способы их нанесения на пластинки, а также установили оптимальную толщину слоя сорбента для получения воспроизводимых и качественных хроматограмм. Ими также было установлено, что лучшим сорбентом для их объектов является окись алюминия. Каждый эксперимент с тонким слоем они сопровождали экспериментом в колонке, заполненной тем же сорбентом. Сопоставлялись как первичные хроматограммы, так и хроматограммы, полученные после проявления их растворителем. Оказалось, что количество окрашенных зон (проявление проводилось путем облучения УФ лучами), их порядок и окраска на всех хроматограммах совпадали. Одновременно они установили, что, например, настойки ревеня, полученные из разных видов этого растения, характеризуются разными хроматограммами.

Формулируя выводы из результатов своих исследований, Измайлов и Шрайбер отмечали, что качественные результаты, полученные этим методом, совпадают с результатами, полученными методом колоночной хроматографии, и что их метод может применяться для качественной оценки галеновых препаратов и их идентификации. Завершая свое сообщение, они сформулировали очередную задачу как разработку дальнейшего применения капельно-хроматографического метода, имея при этом в виду уточнение цветовых характеристик флуоресцирующих зон и разработку способов использования методов ТСХ для количественных оценок.

К сожалению, начавшаяся вскоре война и другие, не зависящие от авторов, обстоятельства не позволили им продолжить начатые разработки и, как нередко бывает в истории развития науки, выдающееся открытие не сразу нашло должное применение. Так было с открытием М.С. Цвета, получившим всеобщее признание только спустя 30 лет. Так было и с тонкослойной хроматографией. Как отмечает в своей монографии Е. Шталь, до конца 50-х годов среди многих ученых бытовало мнение, что ТСХ это "обычное хроматографическое баловство". Только после создания вспомогательной аппаратуры для ТСХ, стандартизации методик и сорбентов, началось ее бурное развитие. В институте, где в 1938 г. работали Измайлов и Шрайбер, ситуация с ТСХ не отличалась от общеевропейской. В 60-е годы последователями и учениками пионеров ТСХ были начаты интенсивные исследования по ТСХ в области анализа алкалоидов, сердечных гликозидов, их агликонов, кумаринов и других природных соединений. Практические результаты этих работ вошли в разделы: "Подлинность", "Посторонние примеси", а также часто и в "Количественное определение" десятков Фармакопейных статей и методик производственного контроля. В результате систематизации данных о хроматографических характеристиках веществ исследованных классов соединений были сделаны обобщения, полезные для рационального выбора систем растворителей и для эффективного разделения веществ, входящих в исследованные классы соединений.

Теоретические исследования хроматографических систем с бинарными подвижными фазами позволили ученым ГНЦЛС получить линейное уравнение, связывающее R_m двух

хроматографируемых веществ при изменении количественных соотношений одних и тех же растворителей, и выяснить границы применения этого уравнения. Был так же сформулирован критерий выбора растворителей для трехкомпонентных фаз и введено понятие "функция устойчивости", отражающее влияние подвижной фазы на воспроизводимость параметров удерживания.

Все эти практические и теоретические результаты позволили Alma-mater ТСХ — ГНЦЛС занять ведущее место в области разработки аналитических методик для фармации на основе ТСХ в странах СНГ и сделать ТСХ методом не только качественного, но и количественного контроля лекарственных средств. Тем самым была выполнена задача, поставленная в свое время Измайловым и Шрайбер.

В заключение несколько слов о Николае Аркадиевиче Измайлове (1907-1961) и Марии Семеновне Шрайбер (1904-1992).

Н.А. Измайлов — выдающийся физико-химик, профессор, доктор химических наук, чл.-корр. АН УССР, свыше 30 лет проработал в Харьковском государственном Университете и Харьковском химико-фармацевтическом институте (в настоящее время — ГНЦЛС). Он был одним из крупнейших специалистов в области электрохимии растворов и общей теории растворов, а также в области сорбционных процессов и хроматографии. В 1997 г. отмечено 90-летие со дня его рождения.

М.С. Шрайбер начала свою научную деятельность как аспирант Всеукраинского института экспериментальной фармации. С 1939 г. — кандидат фармацевтических наук. С 1944 г. — старший научный сотрудник, была крупным специалистом в различных областях фармацевтического анализа.

Литература

1. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. Фармация. 1938. № 3. С. 1.
2. Crowe M. *Analyt. Chem.* 1941. V. 13. P. 848.
3. Meinhard J.E., Hall N.F. *Analyt. Chem.* 1949. V.21. P.185.
4. Stahl E. *Pharmazie*. 1956. V.11. P. 633.
5. Stahl E. *Dünnschicht-Chromatographie*. Springer-Verlag. 1962.

ХРОНИКА

XVI МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

XVI МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД, проходивший с 25 по 29 мая 1998 года в Санкт-Петербурге, был посвящен 250-летию отечественной химической науки. Съезд был организован Российской Академией наук, Министерством науки и технологий РФ, Министерством экономики РФ и Российским химическим обществом им. Д.И. Менделеева. Президентом съезда был академик О.М. Нефедов, председателем Оргкомитета съезда – академик А.И. Русанов, главным ученым секретарем съезда – чл.-корр. РАН А.Ю. Цивадзе. В качестве официальных спонсоров съезда выступили РФФИ, ЮНЕСКО, ИНТАС, фирма SPECS and BioSPECS b.v. (Нидерланды), Американское химическое общество и фирма BRUKER.

На открытии съезда участников приветствовали Президент ИЮПАК, Президент Академии наук Израиля профессор Дж. Йортнер, губернатор Санкт-Петербурга В.А. Яковлев, а также представители ряда организаций и сообществ.

С докладом “Химия в Академии наук: от лаборатории М.В. Ломоносова до наших дней” выступил академик Ю.А. Золотов. Затем был заслушан доклад профессора Дж. Йортнера (Израиль) “Perspectives in Chemistry for the Future”.

Научная программа съезда была весьма разнообразной и насыщенной, о чем свидетельствует тематика пленарных докладов:

“Наука о катализе на рубеже тысячелетий” (академик И.И. Моисеев); “Химическая наука на рубеже двух столетий: прогнозы 80-х и реалии” (академик А.Л. Бучаченко); “Новые химические элементы на границах стабильности” (чл.-корр. РАН Ю.Ц. Оганесян); “The Role of Modern Chemistry in Sustainable Development in the Edge of 21st Century” (проф. Й. Миямото, Япония);

“Материалы будущего для извлечения углеводородных запасов арктического шельфа” (академик И.В. Горынин); “NMR, a Powerful Tool for Studying Biomolecular Dynamic” (профессор Р.Эрнст, Швейцария); “Биоспецифические гидрогели синтетических полимеров в химиотерапии и биотехнологии” (академик Н.А. Платэ); “Exploring the Molecular Topology of Receptors for New Drug Discovery” (профессор М. Гудмэн, США); “Горизонты морской биоорганической химии” (академик Г.Б. Еляков); “Спиновая химия” (академик Р.З. Сargedев); “The Need for the Technological Innovation and Sustainable Chemical Industry” (профессор Д. Брикнелл, Бельгия); “Полупроводниковые гетероструктуры на основе соединений A_3B_5 ” (академик Ж.И. Алферов); “Фуллерены: новые перспективные материалы для современной техники” (академик Ю.А. Осипьян); “Challenges for Applied Chemistry in the 21st Century” (профессор А. Хейс, Великобритания).

Помимо пленарных заседаний, работа съезда велась по следующим секциям:

1) химическая наука: достижения и перспективы; 2) состояние и развитие производства химических продуктов; 3) химия и проблемы экологии, анализ и контроль объектов окружающей среды; 4) материалы будущего и нетрадиционные химические технологии; 5) химия живого; 6) химические источники энергии; 7) химическое образование; 8) химия и проблемы мегаполисов; 9) химия и бизнес; 10) история и достижения отечественной химии; 11) российско-американский симпозиум “Химия и окружающая среда”; 12) научная сессия по проектам ИНТАС в области химии; 13) 6-ая Международная конференция по химии карбенов и родственных интермедиатов; 14) 5-ая Международная конференция “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”.

Всего было представлено 1669 докладов, из них 16 – пленарных, 335 – секционных и 1318 – стендовых. В работе съезда участвовали ученые из 11 стран бывшего СССР и 24 стран Европы, Азии и Америки. Украина была представлена 112 докладами, в том числе 4 секционными, Харьков – 22 докладами, из них ХГУ – 10.

Заседания проходили в Таврическом дворце, в Санкт-Петербургском научном центре РАН, в Санкт-Петербургском доме ученых, в Менделеевском центре, в ОАО “Пигмент”, в Санкт-Петербургском филиале Института истории естествознания и техники РАН, в ГНЦ РФ ЦНИИ конструкционных материалов “Прометей”, НИИ “Источник”. На съезде была

представлена выставка химических разработок, научных приборов и химической литературы.

Участники съезда посетили могилу Д.И. Менделеева на Волковом кладбище.

Следующий съезд, возможно, состоится в Киеве. Интересно напомнить, что VI Менделеевский съезд проходил 66 лет назад в Харькове.

Н.О. Мчедлов–Петросян, В.Н. Колесников, Ю.В. Холин

К 90–ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Н.А. ИЗМАЙЛОВА

20 июня 1997 года в Харьковском государственном Университете состоялся научный семинар, посвященный 90–летию со дня рождения лауреата Государственной премии СССР, заслуженного деятеля науки Украины, члена–корреспондента Академии Наук УССР, доктора химических наук, профессора Харьковского Университета НИКОЛАЯ АРКАДИЕВИЧА ИЗМАЙЛОВА (22.06.1907–2.10.1961).

Семинар открыл заведующий кафедрой физической химии ХГУ, профессор В.И. Лебедь, рассказавший о жизни и научной деятельности Н.А. Измайлова.

Затем с докладом “О различных аспектах дифференцирующего и нивелирующего действия растворителей” выступил доктор химических наук Н.О. Мчедлов–Петросян (кафедра физической химии ХГУ). Доклад профессора В.Д. Безуглого (УИПА) был посвящен электрохимии полимеров. С докладом “Механизм удерживания в жидкостной хроматографии с многокомпонентной подвижной фазой на гетерогенных сорбентах” от имени авторского коллектива (А.И. Гризодуб, М.Г. Левин и В.П. Георгиевский) выступил доктор химических наук А.И. Гризодуб (ГНЦЛС). Профессор Е.Ф. Иванова (кафедра неорганической химии ХГУ) от своего имени и от имени С.М. Кийко рассказала о полярности и эффективных радиусах молекул компонентов неводных и смешанных растворов электролитов. Сообщение доцента Н.В. Бондарева (кафедра физической химии ХГУ) было посвящено термодинамике комплексообразования и сольватации в системах металлоион – краун–эфир – вода в органических растворителях.

После завершения научных докладов ученики и сотрудники Измайлова обменялись воспоминаниями о Николае Аркадиевиче. В работе семинара приняли участие химики ХГУ, ГНЦЛС, Институт монокристаллов НАН Украины, УИПА, других учебных и научных учреждений Харькова и Украины.

Т.А. Бережная

О РАБОТЕ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО СОВЕТА Д 02.02.14

За время работы специализированного совета Д 02.02.14 при химическом факультете ХГУ с 16.05 1995 года по 16.05 1998 года защищена 31 диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 3 по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, 11 по специальности 02.00.03 – органическая химия и 17 по специальности 02.00.04 – физическая химия. Из этих диссертаций 28 выполнено в учебных заведениях и научно–исследовательских институтах Харькова, в том числе 17 – в ХГУ и 9 – в Институте Монокристаллов НАН Украины.

Докторские диссертации защитили И.Н. Вьюнник (“Влияние температуры на межчастичные взаимодействия в электролитных неводных растворах”, специальность 02.00.04 – физическая химия) и С.М. Десенко (“Дигидропроизводные азолопиримидинов с узловым атомом азота”, специальность 02.00.03 – органическая химия). Обе работы выполнены в ХГУ.

Председатель совета В.И. Лебедь

Секретарь совета Л.А. Слета

СТУДЕНЧЕСКИЕ НАУЧНЫЕ КОНФЕРЕНЦИИ НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ ХГУ

После трехлетнего перерыва на химическом факультете в 1997 и 1998 г.г. вновь состоялись студенческие научные конференции. Они вызвали значительный интерес у студентов и преподавателей факультета. На кафедрах проходили секционные заседания, наиболее интересные сообщения были заслушаны на пленарных заседаниях. Участники конференций показали хорошую эрудицию, понимание сути исследуемых проблем и, отвечая на многочисленные вопросы и отстаивая свою позицию, продемонстрировали незаурядные бойцовские качества. Отрадной приметой конференций стало участие в них студентов младших курсов, уже вполне серьезно занимающихся научной работой. По итогам конференции лучшие доклады отмечены премиями и рекомендованы к опубликованию в "Вестнике Харьковского университета".

В 1997 г. премиями были отмечены сообщения Е. Берхоера "Одновременное экстракционно-фотометрическое определение ионов с бриллиантовым зеленым на примере системы сурьма-железо", научн. руководитель к.х.н., доц. Дрозд А.В.; Н. Сухомлиновой и Л. Евсюковой "Определение анионных ПАВ методом потенциометрического титрования с ионо-селективными электродами", научн. руководитель к.х.н., доц. Логинова Л.П.; Д. Минаева "Влияние нуклеофильной сольватации на спектрально-люминесцентные свойства производных 2-фенилбензопирилия", научн. руководитель к.х.н., с.н.с. Рошаль А.Д.; М. Волобуева "Особенности компьютерного моделирования жидкого диметилсульфоксида методом молекулярной динамики", научн. руководитель к.х.н., доц. Калугин О.Н.; Н. Квашниной "Стабильные соли 1,2,4-триазо [1,5-а] пиримидиния", научн. руководитель к.х.н., доц. Колос Н.Н.; А. Григоровича "Комплексообразование производных 3-гидроксифлавона с ионами щелочноземельных металлов", научн. руководитель к.х.н., с.н.с. Рошаль А.Д.; А. Самотейкина "Кинетика сорбции ионов водорода аминокремнеземом", научн. руководитель к.х.н., доц. Холин Ю.В.; В. Черненко "Синтез производных пиразоло [1,5-е] бенз[е]оксазина", научн. руководитель д.х.н., доц. Десенко С.М.; Е. Гладкова "Тиенилзамещенные дигидро-1,2,4-триазоло-[1,5-а] пиримидина", научн. руководитель д.х.н., доц. Десенко С.М.

В 1998 г. лучшими признаны доклады Н. Водолазкой "Связывание сульфоталеиновых анионов мицеллами АПАВ и смешанными мицеллами анионного и неионного ПАВ", научн. руководитель д.х.н., проф. Мчедлов-Петросян Н.О. (первая премия); А. Крамаренко "Влияние погрешностей эксперимента на результаты обработки кондуктометрических данных несимметричных электролитов", научн. руководители инж. Платухин В.Ф., к.х.н., доц. Калугин О.Н. (вторая премия); К. Кобзаря "Использование α,β -непредельных кетонов для синтеза азагетероциклов", научн. руководитель д.х.н., доц. Десенко С.М. (третья премия); И. Зайцевой "Влияние водно-органических растворителей на равновесия комплексообразования иона аммония с 18-краун-6 эфиром", научн. руководитель к.х.н., доц. Бондарев Н.В. (поощрительная премия) и Т. Ткачевой "Количественное определение микропримесей 4-аминоантипирина", научн. руководитель доц. Науменко В.А. (поощрительная премия).

Оргкомитет конференций благодарит Ю.А.Сапронова и А.С.Кагановского за спонсорскую помощь.

Ю.В.Холин

ВСЕУКРАЇНСЬКІ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ

У квітні-травні цього року на базі Харківського університету відбулися два значних форуми молодих хіміків — XXXV Всеукраїнська олімпіада серед школярів 8-11 класів та Всеукраїнська студентська олімпіада з хімії.

У двох теоретичних та експериментальному турі олімпіади юних хіміків за перемогу змагалися понад 200 школярів. Над підготовкою завдань працювала спеціально створена методична комісія, до складу якої увійшли досвідчені фахівці, які представляли вищі заклади освіти Донецька, Києва, Харкова, Ніжина, Херсона. Завдання експериментального туру приготували викладачі Харківського університету. Результати

виконання теоретичних і експериментальних завдань оцінювало журі, очолюване деканом природничо-географічного факультету Ніжинського педагогічного інституту І.І.Кочергою. На всіх етапах роботи хід олімпіади контролював експерт — академік АН Вищої школи України, професор, зав. кафедри фізичної хімії Київського університету ім. Т. Шевченка В.К.Яцимирський. Дуже насиченою і змістовною була програма: окрім роботи, учасники олімпіади та члени журі мали нагоду познайомитися з нашим університетом, Українською фармацевтичною академією, побувати у найкращих школах міста, театрах. Всі гості відзначали, що за рівнем організації та проведення олімпіада в Харкові випереджає такі заходи останніх років. Команда школярів Харківської області показала найкращі результати, випередивши своїх традиційних суперників — команди Донецької області, м. Києва, Автономної республіки Крим. З харків'ян найбільшого успіху досяг десятикласник Костянтин Черниченко, нагороджений дипломом I ступеня. За підсумками олімпіади та відбірково-тренувальних зборів було сформовано команду України для участі у XXX Міжнародній хімічній олімпіаді, яка відбулась у липні 1998 р. у Мельбурні (Австралія). До складу команди увійшли О.Язев (АР Крим), О.Предеус (м. Запоріжжя), Д.Ушаков (АР Крим), та В.Кузько (м. Харків). Команда України показала на міжнародній олімпіаді непогані результати: срібними медалями нагороджено Д.Ушакова і О.Язева, бронзовою — О.Предеуса, В.Кузька відзначено спеціальним призом.

У Всеукраїнській студентській хімічній олімпіаді взіли участь 26 студентів із 16 класичних університетів та педагогічних закладів освіти України. Більшість учасників — це загартовані бійці, які ще із шкільних років навчалися боротися і перемагати на олімпіадах різного рівня. На загальному фоні різко виділялися студенти Київського, Одеського та Харківського університетів. Вони і поділили між собою майже всі призові місця. Набагато виперидивши інших учасників, перше місце посів студент Київського університету ім. Т.Шевченка Сергій Колотілов. Студент нашого університету Павло Нагорний нагороджений дипломом II ступеня, Артема Бочеварова та Антона Самотейкіна відзначено дипломами III ступеня, а Марину Жигалко нагороджено заохочувальним дипломом. Такі результати студентів ХДУ тим більш приємні, що серед чотирьох студентів ХДУ — призерів олімпіади було два першокурсника, друго- та третьокурсник, і всі вони мають шанс у наступному році показати ще кращі результати.

Ю.В.Холін

ПАМЯТИ УЧИТЕЛЯ



Валентин Викторович АЛЕКСАНДРОВ

2 января 1998 г. ушел из жизни известный физико-химик, доктор химических наук, профессор Валентин Викторович Александров.

В.В. Александров родился 11 апреля 1916 г. в г. Чугуеве Харьковской области. В 1934 г. закончил химико-механический техникум, а в 1939 г. — Харьковский государственный университет и был оставлен в аспирантуре при кафедре физической химии. Великая Отечественная война прервала его занятия наукой. Только после демобилизации в 1946 г. В.В. Александров вернулся в родной университет на должность ассистента. Работал затем старшим преподавателем, доцентом, а с 1961 г. заведующим кафедрой физической химии.

В 1954 г. защитил кандидатскую диссертацию, выполненную под руководством выдающегося ученого, профессора Н.А. Измайлова. Докторская диссертация на тему “Кислотность растворов и сольватация” была защищена в 1974 г.

Под руководством В.В. Александрова коллектив кафедры плодотворно занимался политермическими исследованиями физико-химических свойств водных и неводных растворов электролитов и неэлектролитов, изучением механизма и энергетики сольватации в растворителях самой разнообразной химической природы.

Большой практический интерес представляют результаты исследований В.В. Александрова по методике создания образцовых и стандартных растворов для автоматического контроля и регулирования ряда производственных процессов по величине рН. В 1963 г. на основании результатов исследований, выполненных

совместно со Всесоюзным институтом метрологии им. Д.И. Менделеева, был принят всесоюзный стандарт на величину рН водных растворов.

За работы в области изучения стеклянных электродов и электродных свойств стекол коллективу авторов, в том числе и В.В. Александрову, была присуждена Государственная премия СССР в области науки за 1973 г. В 1981 г. вышла книга В.В. Александрова "Кислотность неводных растворов".

С января 1971 г. по июнь 1980 г. В.В. Александров был деканом химического факультета. Этой работе он отдавал много сил и энергии, поддерживая все новое, повышавшее престиж факультета, очень любил молодежь и пользовался большим авторитетом у сотрудников и студентов.

Под руководством В.В. Александрова подготовлено 30 кандидатов наук. В.В. Александровым с соавторами опубликовано свыше 250 научных работ, получено авторское свидетельство.

Родина оценила заслуги В.В. Александрова в военное и мирное время, наградив его тремя орденами и одиннадцатью медалями, а также присвоив звание Заслуженного деятеля науки Украины.

За выдающиеся заслуги перед Харьковским государственным университетом, отмечая 80-летие со дня рождения В.В. Александрова, Ученый совет присвоил ему звание Заслуженного профессора Харьковского университета.

Все, кто лично знал В.В. Александрова, будут вспоминать о нем прежде всего как о замечательном человеке, который на любом посту, в любой сложной обстановке, всегда оставался честным, глубоко порядочным, доброжелательным, жизнерадостным, всегда готовым прийти на помощь, подбодрить, дать добрый совет.

Таким он навсегда останется в памяти его близких, друзей, учеников.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

- обзоры (по согласованию с редколлегией);
- оригинальные статьи, объем до 6-7 журнальных страниц;
- краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц, не более 2 иллюстраций (таблицы + рисунки).

В оформлении текста работы (ссылки на литературу, рубрикация статьи и т.д.) рекомендуется следовать примеру помещенных в этом номере статей. Редакция принимает рукопись в двух экземплярах. В случае положительного решения рецензентов окончательный текст подается в одном экземпляре и в электронном формате (Microsoft Word 6.0/7.0/95). Сюда включается резюме на русском (украинском) и английском языках (английский перевод должен быть проверен специалистом!). Возможна также публикация оригинальных фотографий.

В электронном варианте статьи не допускается любое форматирование, связанное с размещением текста на странице (вставка кадров, пустых строк, центрирование абзацев, ручная расстановка переносов и т.д.). Рекомендуются шрифты: Times ET, Pragmatica (пользователям Word 95), Times New Roman Cyr, Journal, Arial Cyr.

В журнале принято использование десятичной точки. Уравнения, таблицы и рисунки нумеруются. Все химические символы (в том числе Hal , Ph , An^- ...), обозначения математических функций ($\lg$, $\sin$, $\exp$...), а также символы греческого алфавита имеют прямое начертание; прочие выделяются курсивом (например, $\pi = c \cdot R \cdot T$). Необходимо строгое выполнение этих требований на диаграммах и в математических формулах (Equations).

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

Технический редактор О.А.Жикол. Фотография на обложке: Л.И.Афанасьев.

Зак. № 444. Тираж -- 100 экз. Усл. печ. л. 16.4. Формат 60x84¹/₁₆.

ООО «Знание», 310057, Харьков, ул. Артема, 32