ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХГУ

260'84

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

»ВИЩА ШКОЛА«

1 р.

Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260, 1—105.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 260

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «ВИЩА ШКОЛА»
1984

УДК 543.70

Химия комплексных соединений. — Вестн. Харьк. ун-та, № 260.— Х.: Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1984. — 105 с.

Вестник содержит статьи, посвященные вопросам физико-органической химии, комплексообразования и ионных равновесий в растворах.

Нормативные материалы приведены по состоянию на 1 января 1984 г.

Для специалистов и научных работников.

Печатается по решению Ученого совета химического факультета (протокол № 1 от 22 января 1983 г.)

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

Редакция естественнонаучной литературы

В $\frac{1805000000-0070}{М226(04)-84}$

УДК 541.13

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
А. И. ЗУДОЧКИНА, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СМЕСИ 90% МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА — 10% ПРОПАНОЛА-2

В предыдущем сообщении изложены результаты исследования диссоциации салициловой кислоты в метилэтилкетоне методом э. д. с. [1].

Согласно нашим взглядам и некоторых зарубежных авторов [1—4], диссоциацию слабых кислот в апротонных растворителях следует рассматривать с точки зрения существования двух основных равновесий $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ (1), $HA_2^- \rightleftarrows HA \pm A^-$ (2) с константами K_1 и K_2.

Расчетные формулы для определения K_1 и K_2, представляющие собой уравнения прямых

$$\frac{a^2_{H^+}}{m_0} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} m_0, \qquad (1)$$

$$pA_{H^+} = \frac{1}{2} \lg \frac{K_1}{K_2} - \lg m_0, \qquad (2)$$

и методика работы приведены в [1]. Как видно, для расчета констант K_1 и K_2 необходимо знать активность ионов водорода. Последнюю определяли из pA_{H^+}, полагая $pA_{H^+} = -\lg A_{H^+}$.

Для определения pA_{H^+} салициловокислых растворов использован метод э. д. с. цепей с переносом:

с. э. $|H^+ (H_2O)|KCl_{нас} (H_2O)|HCl (H_2O)|AgCl, Ag$ (I)
с. э $|H^+ (M)|KCl_{1н} (H_2O)|HCl (H_2O)|AgCl, Ag$ (II)
с. э $|HAc (H_2O)|KCl_{1н} (H_2O)|HCl (H_2O)|AgCl, Ag$ (III)
с. э $|HCl(M)|KCl_{1н} (H_2O)|HCl (H_2O)|AgCl, Ag$ (IV)

Измерения э. д. с. проводили по отношению к водным стандартам, pA_{H^+} рассчитывали по формуле

$$pA_{H^+} = \frac{E^M - E^{H_2O}}{\theta} + pA^{H_2O}_{H^+} - \frac{\Delta E^{H_2O-M} + E_j}{\theta}, \qquad (3)$$

где $\frac{\Delta E^{H_2O-M}_{OH_2} + E_j}{\theta} = \Delta$ — сумма жидкостного потенциала и первичного эффекта среды для иона водорода; $\theta = \frac{2,3RT}{F}$,

В литературе нет данных о стандартных буферных растворах в смеси 90 мас. % метилэтилкетона — 10 мас. % пропанола-2 ($\varepsilon=18{,}39$), нет также и величины Δ. Поэтому Δ определяли по данным э. д. с. цепей (III) и (IV) методом, предложенным в [5].

Расчет производили по уравнению

$$\Delta=\frac{E^{M}-E^{H_2O}}{\theta}-\frac{1}{2}\left(pK^{M}_{HCl}-pK^{H_2O}_{HAc}\right); \qquad (4)$$

pK уксусной кислоты в воде определено методом э. д. с. и равно $4{,}72\pm0{,}01$, pK хлористого водорода в смешанном растворителе — методом электропроводности и равно 4,28.

m_0	E, b	pA_{H^+}	Δ, pK_1, pK_2
$1{,}22\cdot10^{-2}$	0,127	7,69	
$5{,}82\cdot10^{-3}$	0,144	7,97	$\Delta=-4{,}12$
$2{,}88\cdot10^{-3}$	0,157	8,19	$pK_1=14{,}38\pm0{,}03$
$1{,}46\cdot10^{-3}$	0,177	8,53	
$7{,}20\cdot10^{-4}$	0,186	8,69	$pK_2=2{,}79\pm0{,}04$

Приведены исходные данные для расчета K_1 и K_2, а также значения Δ, pK_1 и pK_2. Если в метилэтилкетоне тангенс угла наклона равен единице (уравнение II), что свидетельствует о большом эффекте образования ассоциатов типа HA_2^-, и константы K_1 и K_2 порознь определить не было возможности (K_1— статистический нуль) [1], то в исследуемой смеси pK_1 и pK_2 имеют соответствующие значения (см. исходные данные).

В данном случае тангенс угла наклона равен 0,8, следовательно, K_1 в уравнении (I) пренебречь нельзя. На основании значений pK_1 и pK_2 можно сделать заключение, что при изучении диссоциации салициловой кислоты превалирующим является равновесие (II). Комплекс HA_2^- довольно устойчив ($pK_2=2{,}79$). Отсюда можно сделать вывод, что при добавке протолитического растворителя к метилэтилкетону механизм диссоциации слабых кислот не изменяется, поэтому при рассмотрении диссоциации салициловой кислоты в данной смеси необходимо учитывать оба равновесия.

Попытки определить константы диссоциации салициловой кислоты в буферном растворе (в присутствии салицилата натрия) не привели к положительному результату. В этом случае сильно усложнился расчет констант. Полученное математическое уравнение требовало специальных разработок методов расчета, зато измерения э. д. с. облегчались.

Мы получили константу диссоциации салицилата натрия методом электропроводности ($pK=4{,}08\pm0{,}06$) в исследуемой смеси.

Список литературы: 1. *Александров В. В., Зудочкина А. И., Садовничая Л. П.* О диссоциации салициловой кислоты в метилэтилкетоне.— Журн. физ. химии, 1978, **52**, с. 1295—1297. 2. *Александров В. В., Зудочкина А. И.* Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси диметилсульфоксид (50%).— Вестн. Харьк. ун-та, 1977, № 161, с. 3—5. 3. *Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Ir.* The Homoconjugation Constant of Picric Acid in Acetonitril.— Journ. Phys. Chem., 1969, **73**, № 11, p. 4029—4030. 4. *Jullard J., Kolthoff I. M.* Dissociation and Homoconjugation Constants of Some Acids in Methyl Isobutyl Ketone.— Journ. Phys. Chem., 1971, **75**, N 16, p. 2496—2504. 5. *Александров В. В., Бурахович А. А.* Об измерении pH неводных растворов.— В кн.: Физическая химия растворов. М.: Наука, 1972, с. 154—157.

Поступила в редколлегию 20.06.82.

УДК 539.171

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук, *Н. Н. ГРИЦЕНКО*

СВЯЗЬ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛ С ИХ ЭФФЕКТИВНЫМИ РАДИУСАМИ

Рассмотрим связь между ранее определенной общей и электронной поляризуемостью молекул [1] и их эффективными радиусами, значения которых получены по методу Беттхера [2] по рефрактометрическим и диэлькометрическим измерениям (см.

Чистые жидкости	$r_Б \cdot 10^{-8}$см по ε	$r_Б \cdot 10^{-8}$ см по $n^2_Д$	$r_{стр} \cdot 10^{-8}$см	Литературные данные, 10^{-8}см
Ацетон	2,30	2,36	3,07	1,89[3]; 1,93[3]; 3,07[4]; 2,88[4]; 2,05[8]; 3,2[13]; 2,37[9];
Метанол	1,85	1,95	2,52	1,73[4]; 2,0[4]; 1,87[7];; 1,85[3]; 2,04[10]; 1,79[10]; 1,48[8];
Этанол	2,05	2,35	2,85	2,27[3]; 2,17[2]; 2,22[10]; 2,30[10];
Пропанол	2,22	2,94	3,09	2,62[3];
Пропанол-2	2,17	2,57	3,12	1,95[3]; 2,50[11];
Бутанол	2,25	2,36	3,20	
Пентанол	2,42	2,80	3,50	
Гексанол	2,48	3,36	3,67	
Гептанол	2,55	3,49	3,82	
Нонанол	2,67	3,82	4,10	
Децинол	2,71	3,88	4,22	
Этиленгликоль	2,06	2,27	2,80	
Глицерин	2,26	2,83	3,07	2,33[2]; 2,30[6];
Диэтиленгликоль	2,34	2,40	3,35	
Диоксан	2,17	3,61	3,23	
Диметилсульфоксид	2,37	2,38	3,04	1,82[12];
Диметилформамид	2,25	2,75	3,12	2,88[4]; 3,14[4]; 3,04[4];
Диметилацетамид	2,34	3,13	3,32	
Ацетонитрил	2,05	1,86	2,74	2,47[4]; 2,76[4]; 3,05[14];
Нитрометан	2,29	2,32	2,99	2,52[4]; 2,80[4]; 2,52[4]; 2,70[13];
Бутилацетат	2,39	3,88	3,74	
Пиридин	2,26	2,79	3,17	3,14[4]; 2,84[4]; 3,17[4];
Гексан	2,27	3,19	3,55	2,24[8]; 2,34[9]

таблицу). Так называемые структурные радиусы рассчитаны по формуле

$$r^3_{\text{стр}} = \frac{3}{4\pi} \frac{M}{dN_A}, \qquad (1)$$

где M — молекулярная масса вещества; d — плотность; N_A — постоянная Авогадро.

Радиусы молекул, полученные на основании рефрактометрических измерений, в ряде случаев хорошо согласуются с радиусами, определенными по диэлькометрическим данным или наблюдается существенное расхождение. Возможно, что допущение Беттхера [15] о независимости радиуса молекул от частоты поля не совсем оправдывается. Структурные радиусы больше беттхеровских, они ближе к значениям, найденным по рефрактометрическим данным. Предполагают, что различия структурных и беттхеровских радиусов вызвано специфическими взаимодействиями [16]. Структурные радиусы изменяются с изменением температуры, поэтому обычно предпочтение отдают беттхеровским радиусам.

Сопоставление с литературными данными [9—14] показывает, что беттхеровские радиусы по диэлькометрическим измерениям лучше всего согласуются с ван-дер-ваальсовскими.

В теории Клаузиуса—Моссоти связь поляризуемости с радиусом [15] выражается соотношением $\alpha = r^3$ **(2)**.

В теории Беттхера эта зависимость не связана с уравнением определенного вида. Сравнение данных работы [1] и настоящего сообщения свидетельствует об общей тенденции симбатности поляризуемостей и радиусов. Однако у веществ с одинаковыми радиусами поляризуемости могут быть близкими и заметно отличающимися. Например, общая поляризуемость и радиусы молекул этанола и этиленгликоля близки. Также близки поляризуемости и радиусы бутанола, пиридина, гексана и глицерина, а поляризуемости молекул пропанола и диоксана при практически одинаковых радиусах различаются существенно.

Зависимости поляризуемости и радиуса, поляризуемости и куба радиуса близки к линейной, что оценивалось по близости к 1 коэффициента корреляции [17]. Для 10 одноатомных спиртов коэффициент корреляции общей поляризуемости и радиуса равен 0,9921, общей поляризуемости и куба радиуса 0,9993. Для одноатомных спиртов построены эмпирические уравнения регрессии:

$$\alpha_{\text{общ}} = -23{,}45 + 15{,}62\, r, \quad S_0 = 0{,}57; \qquad (3)$$

$$r = 1{,}515 + 0{,}063\, \alpha_{\text{общ}}, \quad S_0 = 0{,}038;$$

$$\alpha_{\text{общ}} = 0{,}17 + 0{,}97\, r^3, \quad S_0 = 0{,}17, \qquad (5)$$

где S_0 — соответствующие остаточные дисперсии.

Распространение этого подхода на все изученные вещества свидетельствует о несколько худшем подчинении линейному приближению, так как коэффициенты корреляции равны соответственно 0,978 и 0,985. Для всей группы веществ получены следующие уравнения:

$$\alpha_{общ} = -24{,}85 + 16.10\, r, \quad S_0 = 0{,}69; \tag{6}$$

$$r = 1{,}578 + 0{,}059\, \alpha_{общ}, \quad S_0 = 0{,}054; \tag{7}$$

$$\alpha_{общ} = -0{,}26 + 1{,}00\, r^3; \quad S_0 = 0{,}57. \tag{8}$$

Резкое ухудшение аппроксимации для зависимостей (6)—(8) в первую очередь связано с явным выпадением из общей зависимости точки, соответствующей диоксану. Исключение этой точки заметно улучшает коэффициенты корреляции. Они становятся равными соответственно 0,991 и 0,998. Уравнения регрессии для 22 веществ имеют вид

$$\alpha_{общ} = -23{,}89 + 15{,}74\, r, \quad S_0 = 0{,}44; \tag{9}$$

$$r = 1{,}532 + 0{,}062\, \alpha_{общ}, \quad S_0 = 0{,}0279; \tag{10}$$

$$\alpha_{общ} = 0{,}12 + 0{,}98\, r^3, \quad S_0 = 0{,}23. \tag{11}$$

Полученные корреляционные уравнения представляют интерес для расчетов поляризуемости частиц, если есть их радиусы и наоборот.

Взаимосвязь между значениями электронной поляризуемости и радиусом или кубом радиуса значительно сложнее. Для группы одноатомных спиртов при линейной аппроксимации коэффициенты корреляции оказались равными 0,925 и 0,933, поэтому мы не пытались вычислять коэффициенты линейной регрессии для электронной поляризуемости типа (3)—(8).

Список литературы: 1. *Хименко М. Т., Гриценко Н. Н.* Исследование способности молекул к поляризации.— Вестн. Харьк. ун-та, 1979, № 192. Вопр. физ. химии, вып. 10, с. 73—79. 2. *Böttcher C. J. F., Scholte Th. G.* Polarization and radii of ions in solutions.— Rec. trav. chim., 1951, **70**, p. 209—214. 3. *Минц С.* Взаимодействие протона с молекулами.— В кн.: Термодинамика и строение растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 152—155. 4. *Городыский В. А., Кардашина Л. Ф., Бахшиев Н. Г.* О некоторых вопросах, связанных с использованием модели Онзагера в спектрохимии конденсированного состояния. 1. Об определении структурного параметра модели (онзагеровского радиуса.) — Журн. физ. химии, 1975, **49**, вып. 5, с. 1089—1094. 5. *Vadava R. S., Dube D. C., Parshad R. S.* Investigation ou dielectric behaviour of acetone—chloroform. Diethylether—chloroform mixtures at microware trequencies.— Indian Jurn. Pure and Appl. Phys, 1968, **6**, **1**, p. 10—13. 6. *Хименко М. Т.* Рефрактометрическое исследование растворов: Дис. ...канд. хим. наук, Харьков, 1971.— 194 с. 7. *Волкова Н. Д.* Исследование растворов литиевых солей в алифатических спиртах методом электропроводности: Дис. ...канд. хим. наук. Харьков, 1972. — 118 с. 8. *Schaffs W.* Zeit. f. Phys., 1937, **105**, S. 658—663; *Schaffs W.* Zeit. f. Phys., 1939, **114**, S. 251—257. 9. *Кудрявцев Б. Б.* Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований.— М.; Л.: Гостехиздат, 1952.— 324 с. 10. *Hirschfelder J., Bird B., Spotz E.* Chem. Rev., 1949, **44**, p. 205—209. 11. *Rizk H.,*

Elauwar J. M. Dielectric Relaxation in iso-propyl alcohol, isobutyl alcohol and glycerol.— Z. phys. Chem., 1968, **62**, S. 225—236. 12. *Глазкова Е. Н.* Термодинамические характеристики сольватации ионов хлористого водорода в диметилсульфоксиде и его смесях с водой: Дис. ...канд. хим. наук.— Х., 1975.— 98 с. 13. *Бахшиев Н. Г.* Универсальные межмолекулярные взаимодействия и их влияние на положение электронных спектров молекул в двухкомпонентных растворах. — Оптика и спектроскопия, 1966, **20**, № 4, с. 594—598. 14. *Арменская С. Е.* Исследование свойств и строение жидкого ацетонитрила и его растворов с помощью релеевского рассеяния света: Дис. ... канд. хим. наук.— 1974. — 125 с. 15. *Bötther C. J. F.* Theory of electrik polarisation.— Amsterdam—London—New-Jork, 1952.— 492 p. 16. *Михайлов Г. П., Бурштейн Л. Л.* Современные теории дипольных поляризаций молекулярных конденсированных систем. — Усп. физ. наук, 1961, **74**, с. 3—30. 17. *Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе веществ.— М.: Физматгиз, 1960.— 283 с.

Поступила в редколлегию 18.06.82.

УДК 541.8+541.13

А. В. ЧЕРНЫЙ, В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Е. И. ВАЙЛЬ, Г. Л. ПЕТРЕНКО

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ВОДА — *N*-МЕТИЛПИРРОЛИДОН — ε-КАПРОЛАКТАМ

N-метилпирролидон (NМП) широко используется как селективный растворитель органических и неорганических веществ в различных областях народного хозяйства. Сводка физико-химических свойств NМП опубликована в [1].

Чтобы повысить селективность этого растворителя при выделении антрацена из его смеси с фенантреном и карбазолом, мы предложили использовать смешанный растворитель, состоящий из NМП, ε-капролактама и воды. Реализация этого процесса потребовала изучения некоторых физико-химических свойств такого трехкомпонентного растворителя. В работах [2, 3] приведены плотность и вязкость бинарных систем NМП — вода и ε-капролактам — вода. Свойства же системы NМП — ε-капролактам, а также трехкомпонентной системы вода — NМП — ε-капролактам ранее не освещались.

Рассмотрим результаты измерения вязкости и плотности двойных и тройных систем с молярным содержанием из воды (0—100%), NМП (0—100%) и ε-капролактама (0—40%) в интервале 278—343 К. Изучение этих свойств представляет интерес как для понимания структуры смешанного растворителя, так и для использования его в технологии очистки антрацена путем перекристаллизации.

Для работы NМП осушали оксидом бария и дважды перегоняли под давлением 7—10 мм рт. ст. при 75—84 °С. ε-капролактам очищали перекристаллизацией из этаноловодных (1:1) смесей, воду — дважды перегоняли. Плотность систем определяли пикнометрически, вязкость — в закрытых капиллярных вис-

козиметрах. При работе с вискозиметром учитывали требования, изложенные в [4]. Время истечения фиксировали механическим секундомером с точностью отсчета ±0,1 с. Вискозиметры стандартизовали по воде, значения вязкости и плотности которой взяты из [5]. Термостатирование осуществляли в водяном ультратермостате с точностью ±0,02 °С. Относительная вероятная ошибка (при $\alpha=0{,}95$) плотности не превышает 0,02%, а вязкости — 0,7%.

Зависимости плотности и вязкости каждой из систем от температуры можно представить в виде $\rho = B_0 + B_1T + B_2T^2$ (1),

$$\ln\eta = A_0 + \frac{A_1}{T} + \frac{A_2}{T^2} \quad (2),$$

Таблица 1

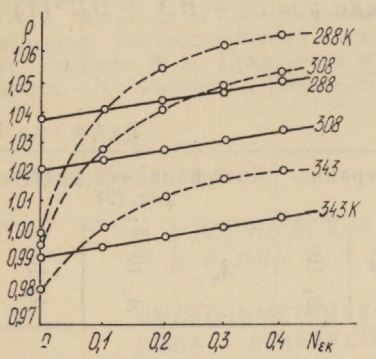
Состав систем, моль				Коэффициенты уравнения (1)			Коэффициенты уравнения (2)		
№ системы	N_{H_2O}	$N_{NMП}$	$N_{гл}$	B_0	$B_1\cdot10^3$	$B_2\cdot10^6$	A_0	$A_1\cdot10^{-3}$	$A_2\cdot10^{-6}$
1	1,0	0	0	0,70607	2,194	—4,088	—5,1835	—1,764	0,5680
2	0	1,0	0	1,45541	—1,941	1,697	—7,3456	0,435	0,1603
3	0,6	0	0,4	1,68441	—3,288	3,923	5,6258	—9,559	2,2183
4	0,5	0,5	0	1,58380	—2,621	2,709	—5,3750	—1,578	0,6596
5	0,3	0,5	0,2	1,39692	—1,472	0,959	—2,9083	—3,030	0,8938
6	0,8	0	0,2	1,28243	—0,780	—0,042	3,4529	—7,835	1,8050
7	0,75	0,25	0	1,30289	—0,799	—0,191	—1,4313	—4,582	1,2300
8	0,25	0,75	0	2,19053	—6,634	9,249	—6,6325	—0,266	0,3364
9	0,15	0,75	0,1	1,92153	—4,916	6,519	—7,1101	0,062	0,3011
10	0,45	0,25	0,3	1,33536	—1,037	0,285	3,8566	—7,838	1,7980
11	0,7	0	0,3	1,29561	—0,804	—0,041	5,9852	—9,618	2,1620
12	0,9	0	0,1	1,08028	0,335	—1,664	—1,5350	—4,403	1,1560
13	0,65	0,25	0,1	1,20215	—0,134	—1,255	2,1448	—6,772	1,5890
14	0,4	0,5	0,1	1,58849	—2,686	2,874	—4,5223	—1,993	0,7194
15	0,55	0,25	0,2	1,29384	—0,747	—0,219	1,0890	—6,118	1,5121
16	0,53	0,34	0,13	1,36121	—1,184	0,453	—1,2104	—4,565	1,2263
17	0	0,9	0,1	1,38387	—1,478	0,980	—3,7916	—1,800	0,5323
18	0	0,8	0,2	1,39156	—1,517	1,065	—6,1853	—0,488	0,3788
19	0	0,7	0,3	1,37502	—1,406	0,910	—5,5191	—1,014	0,5030
20	0	0,6	0,4	1,37177	—1,379	0,893	—4,0387	—2,071	0,7178

где B_0, B_1, B_2, A_0, A_1, A_2—эмпирические коэффициенты (табл. 1). Значения эмпирических коэффициентов получены обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов с помощью ЭВМ ЕС-1022.

Судя по виду полученной зависимости вязкости от температуры, изучаемые смешанные растворители представляют собой ассоциированные жидкости [6]. Для зависимости плотности и вязкости от состава в бинарной системе NMП — вода при соотношении компонентов 1:2 наблюдается максимальное от-

клонение от аддитивности, которое может быть объяснено в соответствии с [2] образованием комплекса состава (NMП) $(H_2O)_2$.

Изменение плотности (рис. 1) и вязкости (рис. 2) в системах вода — ε-капролактам и NMП — ε-капролактам имеет различный вид. В системе NMП — ε-капролактам зависимость плотности от состава близка к линейной, а для системы вода —



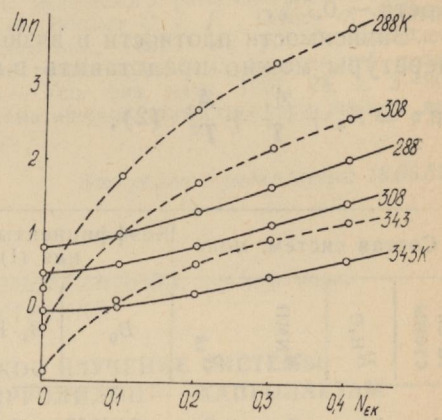


Рис. 1. Зависимость плотности систем вода — ε-капролактам (- - -O- - -) и NMП — ε-капролактам (——O——) от мольной доли ε-капролактама (εK)

Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости систем вода — ε-капролактам и NMП — ε-капролактам от мольной доли ε-капролактама (εK)

ε-капролактам эта зависимость нелинейна. Изменение логарифма вязкости этих систем от содержания ε-капролактама нелинейно: для системы NMП — ε-капролактам кривые вогнуты к оси состава, а для системы вода — ε-капролактам выпуклы при всех изученных температурах.

В трехкомпонентных системах характер изменения вязкости во многом похож на изменение вязкости в двухкомпонентных. Так, если рассматривать системы с фиксированным (0,1 или 0,2 моля) содержанием ε-капролактама, то можно отметить, что максимум вязкости соответствует 0,25—0,30 NMП как и в бинарной системе NMП — вода. В системах же с фиксированным (0,25 и 0,50 моля) содержанием NMП с увеличением концентрации ε-капролактама происходит монотонное, хотя и не столь резкое, как в бинарной системе вода — ε-капролактам, увеличение вязкости.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории жидкостей для осуществления вязкого течения необходима определенная энергия активации ($\Delta G_{\eta}^{\#}$), которая затрачивается на образование ближайшей по направлению движения молекулы дырки. Вязкость связана с энергией активации вязкого течения следу-

Таблица 2

Т К	278			288			298			308			323			343		
№ систем	$\Delta G_\eta^\#$	$\Delta H_\eta^\#$	$\Delta S_\eta^\#$	$\Delta G_\eta^\#$	$\Delta H_\eta^\#$	$\Delta S_\eta^\#$	$\Delta G_\eta^\#$	$\Delta H_\eta^\#$	$\Delta S_\eta^\#$	$\Delta G_\eta^\#$	$\Delta H_\eta^\#$	$\Delta S_\eta^\#$	$\Delta G_\eta^\#$	$\Delta H_\eta^\#$	$\Delta S_\eta^\#$	$\Delta G_\eta^\#$	$\Delta H_\eta^\#$	$\Delta S_\eta^\#$
1	9,8	19,3	34	9,4	18,0	30	9.2	16,8	26	8,9	15,7	22	8,7	14,1	17	8,4	12,3	11
2	14,7	12,6	—8	14,8	12,2	—9	14,9	11,9	—10	15,0	11,6	—11	15,2	11,1	—13	15,4	10,6	—14
3	—	—	—	20,7	47,8	94	19,9	43,6	79	19,1	39,6	66	18,3	34,0	49	17,5	27,4	29
4	16,2	25,6	34	15,9	24,2	29	15,6	23,0	25	15,4	21,7	21	15,2	20,1	15	14,9	18,1	9
5	17,5	27,7	36	17,1	25,8	30	16,9	24,0	24	16,7	22,4	18	16,5	20,1	11	16,3	17,3	3
6	17,8	42,3	88	16,9	38,5	75	16,3	35,0	63	15,7	31,7	52	15,1	27,1	37	14,5	21,6	21
7	16,4	34,9	66	15,8	32,3	57	15,2	29,8	49	14,8	27,8	41	14,3	24,4	31	13,7	20,6	20
8	15,3	16,9	6	15,2	16,3	4	15,1	15,8	2	15,1	15,3	0	15,2	14,5	—2	15,2	13,7	—4
9	16,1	17,7	6	16,0	17,1	4	16,0	16,6	2	16,0	16,0	0	16,0	15,4	—2	16,1	14,6	—4
10	19,9	41,8	79	19,1	38,0	66	18,5	34,5	54	18,0	31,2	43	17,6	26,6	28	17,1	21,2	12
11	20,0	48,8	103	19,0	44,3	88	18,2	40,1	73	17,6	36,1	60	16,9	30,6	42	16,2	24,0	23
12	14,8	32,2	63	14,1	29,7	54	13,6	27,4	46	13,3	25,2	39	12,7	22,3	29	12,2	18,7	19
13	17,7	38,2	74	17,0	34,8	62	16,5	31,7	51	16,0	28,7	41	15,5	24,7	28	15,0	19,8	14
14	16,9	25,8	32	16,6	24,3	27	16,3	22,9	22	16,1	21,6	18	15,9	19,7	12	15,7	17,6	5
15	18,9	39,0	72	18,1	35,8	61	17,6	32,8	51	17,2	30,1	42	16,6	26,2	29	16,1	21,6	16
16	17,9	34,8	61	17,3	32,2	52	16,8	29,7	43	16,5	27,5	36	16,0	24,3	26	15,6	20,6	15
17	15,5	16,3	3	15,5	15,1	—1	15,5	14,1	—5	15,6	13,1	—8	15,7	11,7	—12	16,1	10,0	—18
18	16,3	18,0	6	16,2	17,2	3	16,2	16,4	1	16,3	15,7	—2	16,3	14,7	—5	16,4	13,5	—8
19	17,2	21,1	14	17,1	20,0	10	17,0	19,0	7	17,0	18,1	3	17,0	16,7	—1	17,0	15,2	—5
20	18,3	25,2	25	18,0	23,6	19	17,9	22,2	14	17,8	20,9	10	17,7	19,0	4	17,7	16,8	—2

ющим соотношением: $\eta = \frac{hN}{V} e^{\frac{\Delta G_\eta^\#}{RT}}$ (3), где V — мольный объем жидкости, а остальные обозначения общепринятые. Из уравнений (2) и (3) были рассчитаны значения свободной энергии Гиббса ($\Delta G_\eta^\#$), энтальпии ($\Delta H_\eta^\#$) и энтропии ($\Delta S_\eta^\#$) активации вязкого течения (табл. 2).

Для большинства изученных систем энтальпии и энтропии активации вязкого течения имеют высокие значения. Как указано в [7], в ассоциированных жидкостях наряду с нормальной энергией активации имеется энергия, которую можно назвать «структурной энергией активации», необходимой для разрыва водородных связей. Действительно, за исключением N-метилпирролидона и смесей, содержащих его 0,75 моль, $\Delta H_\eta^\#$ для остальных систем выше, чем $\Delta H_\eta^\#$ воды. Можно полагать наличие в таких системах довольно жесткой структуры за счет водородных связей. С увеличением температуры число водородных связей, которые должны быть разорваны для осуществления вязкого течения, уменьшается и это приводит к уменьшению $\Delta H_\eta^\#$.

Энергии Гиббса активации вязкого течения значительно меньше зависят от состава систем и почти не изменяются с температурой. Это связано с тем, что высокое значение энтальпии активации вязкого течения частично компенсируется высоким значением энтропии активации. Как видно из табл. 2, для большинства систем $\Delta S_\eta^\#$ положительно, что соответствует образованию активированного состояния вследствие разрыва определенного числа водородных связей и увеличению энтропии активированного состояния по сравнению с исходным. Для NМП и систем, обогащенных им, энтропии активации отрицательны; это означает, что активированное состояние является более упорядоченным, чем исходное. Во всех исследованных системах увеличение содержания ε-капролактама приводит к росту значения $\Delta G_\eta^\#$, $\Delta H_\eta^\#$, $\Delta S_\eta^\#$. Это можно считать следствием упорядочивающего действия добавок ε-капролактама на структуру данной жидкой смеси. Увеличение содержания NМП вначале (до 0,25 моль) также приводит к возрастанию $\Delta G_\eta^\#$, $\Delta H_\eta^\#$ и $\Delta S_\eta^\#$, т. е. наблюдается упорядочивающее действие NМП. Дальнейшее повышение содержания NМП приводит к уменьшению термодинамических характеристик активации вязкого течения, это можно трактовать как следствие разупорядочивающего действия NМП.

Список литературы: 1. *Яковлева Т. П., Вайль Е. И.* Физико-химические свойства и методы определения *N*-метилпирролидона. — Вопр. технологии улавливания и переработки продуктов коксования, 1979, № 8, с. 83—87. 2. *Virtanen P., Olavi I.* *N*-methyl-2 pyrrolidone as a medium for chemical reactions. — Suomen Kemistilehti, 1967, B40, N 5—6, p. 99—103. 3. *Произ-*

водство капролактама/Под ред. В. И. Овчинникова и В. Р. Ручинского. — М.: Химия, 1977.—263 с. 4. *Онион П.* Вискозиметрия. — В кн.: Методы исследования полимеров. М., 1961, с. 226—271. 5. *Справочник* химика.— Л.; М.: Госхимиздат, 1962.— Т. 1.— 1071 с. 6. *Викторов М. М.* Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты.— Л.: Химия, 1977.— 360 с. 7. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— 583 с.

Поступила в редколлегию 25.11.82.

УДК 543.241.5

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук, *О. Н. КАЛУГИН*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИССОЦИАЦИЮ NaJ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

В интервале 5—185 °С изучена концентрационная зависимость молярной электропроводности NaJ в этиленгликоле (ЭТГ) (концентрация $4 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

ЭТГ очищали по методу, описанному в работе [1]. Чистоту контролировали по плотности (d_{25}=1109,9 кг/м³) и электропроводности ($\varkappa_{25}=0{,}81 \cdot 10^{-5}$ См/м). Данные о плотности (d), вязкости (η) и диэлектрической проницаемости (ε) ЭТГ взяты из работ [2, 3]. NaJ использовали квалификации Ос. ч.

Растворы готовили весовым методом. Термостатировали с точностью ±0,05 °С (5—55 °С) и ±0,1 °С (65÷185 °С). Сопротивление измеряли на частоте 1 кГц в ячейках с гладкими платиновыми электродами.

Определена зависимость электропроводности (λ) растворов NaJ в ЭТГ от концентрации электролита с учетом электропроводности растворителя (табл. 1).

Анализ данных по электропроводности проводили по уравнениям Фуосса—Онзагера—Скинера (ФОС) [4]:

$$\lambda = \lambda_0 - S\sqrt{c} + Ec \lg (6 E_1 c) - L(\mathring{a})c \qquad (1)$$

(для неассоциированных электролитов) и

$$\lambda = \lambda_0 - S\sqrt{c\gamma} + Ec\gamma \lg f_{\pm}^2 (6E_1 c\gamma) - L(\mathring{a})c\gamma - K_A c\gamma f^2 \pm \lambda \qquad (2)$$

(для ассоциированных электролитов). Кондуктометрические данные обрабатывали также по методу Шедловского [5].

Сравнение данных расчета показало, что для системы NaJ—ЭТГ последовательные и не противоречащие физическому смыслу результаты получены только по уравнению (1) во всем интервале температур и по методу Шедловского в интервале 75—185 °С (табл. 2).

Как видно из табл. 2, оба метода дают значения λ_0, совпадающие в пределах их доверительных интервалов.

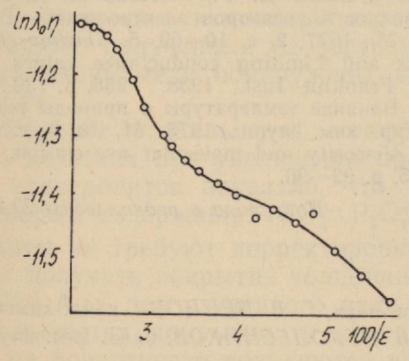
Таблица 1

$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль	$C\cdot10^4$ моль/л	$\lambda\cdot10^4$ См·м^2/моль
T=5°C		T=35°C		T=55°C		T=75°C		T=105°C		T=125°C		T=145°C		T=165°C		T=185°C	
17,268	3,270	4,7104	11,55	4,6484	21,13	7,8152	33,45	4,4882	57,97	4,4262	77,34	4,3621	98,50	9,6479	119,9	15,186	141,9
21,724	3,261	8,0302	11,51	7,9245	21,03	10,296	33,34	7,6512	57,72	7,5456	76,70	7,4363	97,60	15,447	117,2	19,104	139,4
27,930	3,245	10,579	11,49	10,440	20,93	16,484	32,84	10,080	57,45	9,9407	76,34	9,7967	97,07	19,433	116,0	24,562	136,1
35,153	3,238	16,938	11,42	16,715	20,78	20,738	32,57	20,302	56,06	15,916	74,96	15,685	95,35	24,984	114,2	27,182	135,6
40,195	3,223	27,396	11,32	21,028	20,68	29,506	32,23	26,103	55,56	20,022	74,48	19,732	94,40	27,649	113,9	30,914	134,5
T=15°C		30,318	11,29	27,035	20,55	T=85°C		28,897	55,41	25,743	73,77	25,370	93,28	31,446	112,8	35,348	133,0
8,1358	5,321	34,481	11,25	29,919	20,52	4,5523	41,08	32,854	55,06	28,489	73,06	28,076	92,71	35,956	111,8	36,496	132,5
10,718	5,310	39,426	11,21	34,027	20,40	7,7605	40,88	37,565	54,47	32,400	72,86	31,931	92,11	T=175°C			
17,161	5,290	40,706	11,19	T=65°C		10,224	40,61	T=115°C		37,047	72,23	T=155°C		15,316	129,3		
21,589	5,283	T=45°C		4,6164	27,01	26,476	39,49	4,4582	67,25	38,250	72,18	15,570	106,1	19,268	127,3		
34,934	5,253	4,6784	15,88	7,8698	26,92	29,300	39,46	7,6002	66,72	T=135°C		19,587	105,1	24,773	125,1		
T=25°C		7,9755	15,83	10,368	26,61	33,323	39,19	10,013	66,25	4,3963	87,90	27,870	103,2	27,416	124,6		
4,7403	8,048	10,507	15,78	16,600	26,44	38,102	38,86	16,031	65,59	7,4946	86,94	31,696	102,4	31,180	124,1		
8,8120	8,030	16,823	15,66	20,883	26,32	39,340	38,77	20,167	65,14	9,8735	86,51	36,242	101,6	35,652	122,3		
17,042	7,976	21,163	15,60	26,849	26,08	T=95°C		25,929	64,22	15,808	84,83	37,419	101,4	36,810	122,0		
21,444	7,949	27,209	15,51	29,713	26,05	4,5224	49,37	28,695	63,99	19,887	84,09						
27,570	7,912	30,112	15,49	33,792	25,79	10,157	48,81	32,635	63,47	25,569	83,52						
30,510	7,894	34,246	15,41	39,639	25,67	16,262	48,14			28,296	82,59						
34,700	7,876	39,157	15,34			26,302	47,28			32,181	82,49						
40,965	7,842					33,104	46,93			36,796	81,59						
						37,852	46,47			37,992	81,46						

Таблица 2

T, °C	По уравнению (1)		По методу Шедловского	
	$\lambda_0 \cdot 10^4, \frac{См \cdot м^2}{моль}$	$\overset{\circ}{a}$, нм	$\lambda_0 \cdot 10^4 \frac{См \cdot м^2}{моль}$	pKд
5	3,411±0,020	0,53	—	—
15	5,477±0,025	0,65	—	—
25	8,278±0,044	0,59	—	—
35	11,90 ±0,05	0,56	—	—
45	16,38 ±0,07	0,55	—	—
55	21,78 ±0,07	0,56	—	—
65	27,94 ±0,14	0,49	—	—
75	34,93 ±0,18	0,47	34,84±0,23	0,55±0,62
85	42,61 ±0,20	0,50	42,47±0,20	0,13±0,87
95	51,27 ±0,32	0,50	51,11±0,31	0,39±0,67
105	60,37 ±0,35	0,50	60,18±0,39	0,52±0,51
115	69,97 ±0,37	0,52	69,73±0,38	0,42±0,66
125	80,67 ±0,29	0,51	80,38±0,30	0,72±0,20
135	91,63 ±0,31	0,51	91,38±0,38	0,89±0,16
145	102,9 ±0,4	0,53	102,6 ±0,4	0,92±0,16
155	115,4 ±0,2	0,52	114,9 ±0,2	1,07±0,04
165	128,4 ±0,5	0,52	128,1 ±0,7	1,24±0,10
175	141,9 ±1,3	0,53	141,8 ±2,1	1,34±0,19
185	157,1 ±1,7	0,52	157,9 ±2,7	1,56±0,14

Во всем исследованном интервале температур λ_0NaJ возрастает с повышением температуры. Объяснить это лишь уменьшением вязкости нельзя, о чем свидетельствует непостоянство



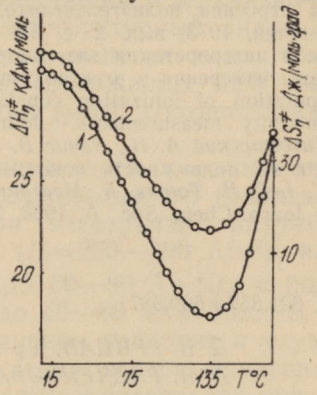


Рис. 1. Зависимость $\ln \lambda_0\eta$ от $1/\varepsilon$ для NaI в этиленгликоле

Рис. 2. Политермы энтальпии $\Delta H_\eta^{\neq}$ (1) и энтропии $\Delta S_\eta^{\neq}$ (2) активации вязкого течения этиленгликоля

произведения Писаржевского-Вальдена $\lambda_0\eta$ (рис. 1) с изменением диэлектрической проницаемости; кроме того, немонотон-

ность указывает на непостоянство характера сольватации с изменением ε, т. е. на значительное влияние структурных факторов на ионную подвижность. Интересно, что на зависимости $\ln\lambda_0\eta - 1/\varepsilon$ обнаруживаются точки перегиба: в области диэлектрических проницаемостей 36—34 ($T \approx 45$—$55\,^\circ$C) и 25—23 ($T \approx 120$—$135\,^\circ$C).

Параметр наибольшего сближения ионов $\overset{\circ}{a}$ мало меняется с температурой и имеет слабовыраженный минимум при $T \approx 75^\circ$C (табл. 2). Как видно из этих фактов, при температурах 45—75 °C и 120—135 °C происходит существенная перестройка структуры растворителя.

На структурные изменения в растворителе указывают и результаты расчета энтальпий ($\Delta H_\eta^\#$) и энтропий ($\Delta S_\eta^\#$) активации вязкого течения, выполненного нами по методу [6]. В области температур $T = 135\,^\circ$C политермы $\Delta H_\eta^\# - T$ и $\Delta S_\eta^\# - T$ проходят через минимум (рис. 2).

По данным работ [3, 7], в области 55—85 °C структура ЭТГ меняется от циклических тримеров к цепочечным ассоциатам.

Анализ результатов расчета констант диссоциации по описанным выше методам дает возможность заключить, что заметная ассоциация NaJ в ЭТГ наступает при $T = 75\,^\circ$C и возрастает с ростом температуры (табл. 2).

Список литературы: 1. *Органические* растворители. Физические свойства и методы их очистки/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с. 2. *Gallant R. W.* Physikal properties of hydrocarbons. Part 13. Ethylens glycols.— Hydrocarbon Process, **1967, 46, N 4, p. 183—196.** 3. *Левин В. В., Подловченко Г. А.* Дисперсия этиленгликоля и строение полиэтиленгликолей.— Физика и физико-химический анализ жидкостей, 1973, вып. 2, с. 27—45. 4. *Эванс Д. Ф., Матесич М. А.* Измерение и интерпретация электропроводности растворов электролитов.— В кн.: Методы измерения в электрохимии. М., 1977, **2**, с. 10—69. 5. *Shedlovscky T.* Computation of ionization constants and Limiting conductance values from conductivity measurements.— Journ. Franklin Inst., 1938, **255**, p. 739—743. 6. *Житомирский А. Н., Эйчис В. Н.* Влияние температуры и природы растворителя на подвижность ионов. — Укр. хим. журн., 1976, **41**, № 3, с. 29—34. 7. *LeO H. Tomas, R. Meatyard.* Viscosity and molecular association. Part VI.— Journ. Chem. Soc., A, 1966, N 5, p. 92—96.

Поступила в редколлегию 20.12.82.

УДК 621.357+669.387

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, *Г. В. ПЕНЦОВА*, канд. хим. наук,
А. П. РАДЧЕНКОВА, В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук,
А. А. ПРАВДА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ. Сообщение 3.

Методика проведения опытов по электроосаждению и приготовлению образцов была такой же, как и в работе [1]. Микро-

структура электролитических осадков, нанесенных на медную и другие подложки, изучалась при помощи металлографического микроскопа МИМ-8М и стереоскопического микроскопа МБС-2. Фазовый рентгеноструктурный анализ проводился по общепринятой методике [2]. Класс чистоты поверхности покрытий определялся профилометром-профилографом, твердость — прибором ПМТ-3, отражательная способность — блескомером ФБ-2.

При электролизе растворов нитрата, не содержащих никаких модифицирующих добавок, медь выделяется на катоде с малым выходом по току в виде коричневого порошкообразного осадка. Если же в раствор нитрата меди ввести даже в незначительных концентрациях Cl^-, SO_4^{-2}, $P_2O_7^{4-}$, дибутилнафталинсульфонат (ДБНС) и другие анионы (путем добавления небольших количеств солей щелочных металлов или соответствующих кислот), то катодный выход меди (BT_kCu) существенно повышается и на катоде в определенных пределах плотностей тока (I_k) медь осаждается в виде компактного слоя. Результаты многочисленных опытов, сведенные в табл. 1, 2 и рис. 1, наглядно характеризуют зависимость свойств электролитических осадков меди от природы аниона.

Как видно из табл. 1, по влиянию на твердость выделяющихся покрытий анионы располагаются в следующий ряд:

$$ЭДТА^{2-} > SO_4^{2-} > P_2O_7^{4-} \geqslant Cl^- \geqslant ДБНС^-.$$

Наибольшей твердостью обладают блестящие осадки. Отражающая способность их соответствует блестящим и зеркально-блестящим покрытиям. Фазовый рентгеноструктурный анализ показал отсутствие изменений параметра решетки меди: только в осадках, полученных из растворов, содержащих SCN^--ионы, кроме линий меди обнаружены линии фазы, соответствующей CuSCN.

Изучение стабильности модифицирующего и элиминирующего действия при увеличении продолжительности использования электролитов показало, что при электролизе нитратных растворов, содержащих SO_4^{2-} $P_2O_7^{4-}$ (I_k=200—300 А/м²), электролиты не требуют корректировки до 60—80 А—Ч/л и позволяют получать покрытия толщиной до 40—80 мкм. Рост I_k выше 300 А/м² для изученного ряда анионов приводит к ухудшению качества покрытия: у краев катода осадок «пригорает» или на поверхности появляются впадины, образование которых вызвано экранировкой поверхности, образующимися газообразными продуктами. Выделение газа на катоде происходит и в растворах нитрата с добавкой трилона Б, если продолжительность электролиза превышает 60 мин, и в растворах с добавками молекулярных ПАВ. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при электролизе растворов, содержащих смесь доба-

Таблица 1

№ п/п	МеА	Характер поверхности при 32*	Характер поверхности при 320*	Толщина покрытия, мкм	Класс шероховатости	Твердость, кгс/мм²
1	Трилон Б 0,001	Черно-розовая, мелкокристаллическая, блестящая	Однородная, гладкая, разбросаны беспорядочно каплевидные кристаллы с плоскими поверхностями, размер ~10 мкм	16,4	7—8	169,5
2	Трилон Б 0,01	То же	Более шероховатая (по сравнению с 1), количество каплевидных кристаллов примерно то же	23,8	7—8	145,8
3	Трилон Б 0,01	То же	Среднее между 1 и 2	11,8		174,3
4*	Трилон Б 0,01	Темно-розовая, блестящая	Общая поверхность зернистая, редко разбросаны большие круглые кристаллы, размер ~30÷40 мкм	25,0		134,0
5	H_2SO_4 0,25 Трилон Б 0,01	То же	Однородная, большое количество каплевидных кристаллов, размер ~10 мкм	21,0	8—6	150,8
6	H_2SO_4 0,25 Трилон Б 0,01	То же	Зернистая структура, зерна разного размера ~10÷20 мкм	42,0		165,7
7	Трилон Б 0,01 HCl 0,0001	То же	Слабошероховатая (~2), по всей поверхности с каплевидными кристаллами	15,6		162,4
8	$K_4P_2O_7$ 0,001	Светло-розовая, матовая	Не зеркально гладкая, просматривается зернистость, зерна разного размера (~10 мкм)	25,8		70,3

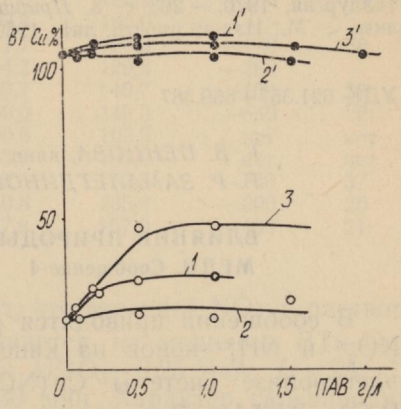
№ п/п	МеА	Характер поверхности при 32*	Характер поверхности при 320*	Толщина покрытия, мкм	Класс шероховатости	Твердость, кгс/мм²
9	$K_4P_2O_7$ 0,01	То же	То же	26,9	7—8	78,2
10	H_2SO_4 0,25		Более гладкая, зерно мельче, чем в 8, темные включения в виде капли 15 мкм	26,3	7—6	95,3
11	H_2SO_4 0,01	Светло-розовая, матовая, покрыта воронками — следы газа	Основа менее гладкая, зернистая, усеяна густо расположенными зернами, видны овальные впадины	21,0		141,7
12	Смачиватель НБ (ДБНСNa) 0,01	Светло-розовая, матовая	Однотипный с 8,9	27,8		65,3
13	HCl 0,01	То же	Более гладкая (по сравнению с 8), усеяна густо расположенными зернами разного размера ~10÷20 мкм	26,6		70,3

* Осадок нанесен на матовый ИЗ 13

Таблица 2

№ п/п	ПАВ, г/л		pH до электролиза	pH после электролиза	ВТк Cu %	$I_к$ А/м²	Отражающая способность	Класс шероховатости	Толщина Пк, мкм	Характер покрытия
1	Смачиватель ДБ		0,87	0,90	41,9	300	100	8	8,4	Блестящее, черно-розовое
2	Смачиватель ДБ	0,1	0,90	1,0	41,2	300	80—87		16,8	Блестящее, серо-розовое у краев отслаивается
3	Смачиватель ДБ	0,1	1,0	1,1	33,2	200	42		4,4	Блестящее, черно-розовое
4	Смачиватель ДБ	0,1	1,2	1,4	63,9	300	60		25,5	Блестящее, серо-розовое
5	ОП — 7	0,1	0,87	0,95	34,7	200	100	8	4,1	Черное, блестящее
6	ОП — 7	0,1	0,85	1,0	37,8	200	100	7	9,6	Блестящее, серо-розовое
7	ОП — 7	0,1	0,85	1,0	28,8	300	100	8	11,6	То же
8	Превоцелл	0,2	0,90	1,0	39,7	200	80—85	8	5,3	Блестящее, черно-фиолетовое с розовым отливом
9	Превоцелл	0,2	0,90	1,0	45,0	300	95	8	18,2	Блестящее, темно-серое
10	Превоцелл	0,2	1,2	1,45	67,0	400		7	17,9	Матовое, темно-розовое с блестящей полосой
11	ОП — 7	0,2	0,75	0,85	32,0	300	80—85	8	6,4	Блестящее, сине-фиолетовое с розовым отливом
12	ОП — 7	0,2	0,75	0,85	42,0	300	75—78	7—8	16,8	Блестящее, серо-розовое по краям матовые участки
13*	ОП — 7	0,2	0,68	0,87	35,2	300	100	8	14,0	Блестящее, сине-черное
14	ОП — 7	0,1	1,15	1,3	44,8	200	100	8	12,8	Блестящее, серо-розовое
15	Превоцелл	0,1	0,9	0,9	28,6	200	70—75	8	3,9	Блестящее, темное, серо-розовое
16	Смачиватель ДБ	0,2	0,95	1,05	34,4	200	60	7	4,1	Блестящее, серо-розовое

вок трилон Б+ПАВ, изменяется направленность восстановления NO_3^--ионов, состав (г.-экв/л) $Cu(NO_3)_2$ 0,25 (1—13), 0,125 (14—16), трилон Б 0,01, HNO_3, ПАВ. Перемешивание при электролизе производилось магнитной мешалкой, 13 — без перемешивания. В этом случае экранировки поверхности нет. $ВТ_к$ Cu остаются такими же, как и в растворах с добавлением только трилона Б. Из рисунка следует, что молекулярные ПАВ в отличие от анионных слабо влияют на кинетику катодного процесса в растворах нитрата. При концентрациях ПАВ, значительно превышающих использованные совместно с тритолом Б, только в случае смачивателя ДБ мы достигаем $ВТ_к$ Cu≃40—50%, т. е. величин, наблюдаемых в присутствии трилона Б. Резкого увеличения $ВТ_к$ Cu можно достигнуть при использовании в качестве добавки композиции трилон Б+0,25 г·экв/л SO_4^{2-}-ионов или 10^{-4} г·экв/л Cl^--ионов. В этом случае $ВТ_к$ Cu растет до 80—70%. Но длительное использование последних приводит к переходу осадков из блестящих в матовые. То же наблюдается и при использовании в качестве ПАВ ДБНС Na. Отражательная способность уменьшается и в случае добавок на основе трилона Б и молекулярного ПАВ при pH>1,4.



Зависимость ВТ Cu от ПАВ. Состав: $Cu(NO_3)_2$ 0,25, HNO_3 0,25, ПАВ: *1,1'* — ОП—7; *2,2¹* — превоцелл; *3,3¹* — смачиватель ДБ

Значение pH имеет определяющую роль при получении блестящих покрытий. Как показывают результаты табл. 2, в пределах pH 0,8—1,4 на катоде выделяются блестящие осадки от черно-розовых до серо-розовых. Из анализа полученных данных видно, что блескообразующим действием обладают высокопротонированные формы этилендиаминтетраацетат-иона [3].

О механизме влияния природы рассмотренного ряда анионов можно сказать следующее: эффективность элиминирующего и модифицирующего действия определяется адсорбционной способностью, способностью вступать во взаимодействие с ионами меди с образованием поверхностных комплексов, в результате чего меняется состав разряжающейся электрохимически активной частицы. Не последнюю роль, учитывая влияние pH на кинетику катодного процесса, играет то, что изученные высокозарядные анионы способны протонироваться, тем самым создавая систему, обладающую буферными свойствами. Цветовая гамма осадков, различный размер зерна, весь комплекс физико-механических свойств говорят о том, что эти анионы и ПАВ влияют

не только на элементарный акт разряда электрохимически активной частицы, но и на кристаллизационные стадии процесса электроосаждения меди.

Список литературы: 1. *Влияние* природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 2/Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др. — Вестн. Харьк. ун-та. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных и смешанных средах, 1983, вып. 14, с. 20—25. 2. *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Н. А.* Рентгенографический и электронооптический анализ.— М.: Металлургия, 1970. — 263 с. 3. *Пришибия Р.* Комплексоны в химическом анализе. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 562 с.

Поступила в редколлегию 17.12.82.

УДК 621.357+669.387

Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук, *А. П. РАДЧЕНКОВА, Р. Р. ЗАМАЛЕТДИНОВА*

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ. Сообщение 4

В сообщении приводятся результаты исследования влияния NO_2^- и NH_4^+ -ионов на кинетику электродных процессов при электролизе системы $Cu(NO_3)_2$—HNO_3—МеА, где A^-—SO_4^{2-} $P_2O_7^{4-}$, ЭДТА$^{2-}$. Эти анионы в растворах нитрата обеспечивают резкое возрастание ВТк Cu и улучшение качества осадков меди [1, 2].

Электродные процессы исследовались определением ВТ и методом поляризационных кривых, содержание NO_2^- и NH_4^+ ионов находили по методике, приведенной в работе [1].

Таблица 1

№ п/п	МеА	ВТCu ВТк	ВТCu ВТа %	$\Delta[NO_2^-]$ мкг/мл	$\Delta[NH_4^+]$
1		16,8	107,6	118	14
2 $NaNO_2$	0,015	13,7	151,2	320	29
3 H_2SO_4	0,01	77,4	106,3	58	3
4 H_2SO_4	0,01+$NaNO_2$0,015	54,2	145,6	370	12
5 H_2SO_4	0,01+$KNO_3$0,0125	82,1	105,4	58	17
6 $K_4P_2O_7$	0,01	99,6	104,1	следы	следы
7 $K_4P_2O_7$	0,01+$NaNO_2$0,015	76,4	134,9	320	2
8 $K_4P_2O_7$	0,01+$NaNO_2$0,045	51,0	163,6	700	—
9 NH_4NO_3	0,015	17,5	104,7	186	55
10 NH_4NO_3	0,045	17,0	107,1	168	25
11 Трилон Б	0,01	41,3	105,8	72	93
12 Трилон Б	0,01+$NaNO_2$0,015	29,1	132,9	220	48
13 Трилон Б	0,01+$NaNO_2$0,045	21,4	173,2	640	48
14 Трилон Б	0,01+$NH_4NO_3$0,015	40,0	104,1	27	35
15 Трилон Б	0,01+$NH_4NO_3$0,03	40,3	105,0	83	57
16 Трилон Б	0,01+$NH_4NO_3$0,045	41,8	104,8	93	75

Таблица 2

№ п/п		МеА	ВТСu ВТк	% ВТа	$\Delta[NO_2^-]$ мкг/мл	$\Delta[NH_4^+]$
1*			99,9	100,6		
2*	$NaNO_2$	0,015	85,5	120,9	—250	8
3			103,7	103,0		
4	$NaNO_2$	0,015	71,7	121,3	—178	28
5	$NaNO_2$	0,0225	64,1	129,3	—360	
6	$NaNO_2$	0,030	60,1	140,7	—200	28
7	$NaNO_2$	0,045	50,0	149,3	—660	22
8*	KNO_3	0,0125	100,5	102,9	нет	нет
9	KNO_2	0,044	103,0	102,2	нет	нет
10	KNO_3	0,0125+$NaNO_2$0,015	70,6	119,5	—180	37
11	KNO_3	0,0125+$NaNO_2$0,03	60,8	135,4	—200	20
12	KNO_3	0,0125+$NaNO_2$0,045	47,8	157,0	—400	21

* $CuSO_4$—H_2SO_4

Результаты табл. 1 показывают, что введение NO_2^- в раствор $Cu(NO_3)_2$ практически не сказывается на значении ВТк Cu. Состав (г·экв/л); $Cu(NO_3)_2$—0,25; HNO_3—0,25 МеА; I_k=2А/м², продолжительность электролиза 30 мин. Характер гальванодинамической кривой (рис. 1, *а*, кривая *2*) свидетельствует о некотором увеличении катодного потенциала в присутствии $NaNO_2$.

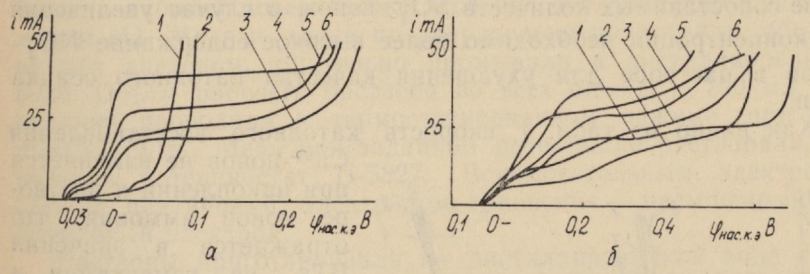


Рис. 1. Влияние (NO_2^-) на катодные i — φ кривые. Состав (г-экв/л): *а*) — *1* — $Cu(NO_3)_2$ — 0,25, HNO_3 — 0,25; *2* — 1 + $NaNO_2$ — 0,015; *3* — 1 + +$K_4P_2O_7$ — 0,01; *4* — 3 + $NaNO_2$ — 0,015; *5* — 3 + $NaNO_2$0,03; *6* — 3 + + $NaNO_2$0,045; *б*) — *1* — $CuSO_4$0,25, $H_2SO_4$0,25, *2* — 1+трилон Б 0,01; *3*— 2+$NaNO_2$0,015; *4* — 2+$NaNO_2$0,03, *5* — 2+$NaNO_2$0,045; *6* — 1+$NaNO_2$0,015

Наблюдаемый рост поляризации катода способствует улучшению катодного осадка: вместо порошкообразного образуется компактный осадок с налетом черного порошка на поверхности. В этих же растворах, содержащих SO_4^{2-}-ионы, добавка уже незначительных количеств $NaNO_2$ приводит к снижению ВТк Cu, к ухудшению качества покрытия. Оно становится неоднородным, неравномерным, наряду с участками розового матового

осадка появляется коричневый порошок. Дополнительное введение таких же количеств NO_3^--иона не сказывается ни на качестве осадков, ни на выходах по току меди как в растворах нитрата, так и сульфата меди. О разном влиянии дополнительного введения указанных анионов в растворы нитрата, содержащих SO_4^{2-}-ионы, говорит и ход поляризационной кривой; идентичный в случае добавок KNO_3 и приближающийся к характеру поляризационной кривой для нитратной системы при введении $NaNO_2$.

В растворах нитрата, содержащих $P_2O_7^{4-}$, NO_2^- оказывает деполяризующее действие, причем с увеличением концентрации последнего пропорционально растет предельный ток. Эти же закономерности мы наблюдаем и при электроосаждении меди из растворов сульфата, как в присутствии трилона Б, так и в его отсутствие (рис. 1). Данные табл. 1 и 2 показывают, что ВТк Cu при этом падают и рост предельного тока связан либо с каталитическим действием NO_2^--иона на реакцию катодного восстановления NO_3^--ионов, либо с катодным восстановлением самого нитрит-иона в сульфатной системе.

Модифицирующее действие $K_4P_2O_7$ и трилона Б в растворах нитрата сохраняется в значительно более широких пределах концентрации NO_2^--ионов по сравнению с сульфат-ионами. Необходимо указать, что NO-ионы снимают модифицирующее действие сопоставимых количеств SO_4^{2-}-ионов, в случае увеличения его концентрации необходимо более высокое содержание NO_2^--ионов в растворе для ухудшения качества катодного осадка меди.

Как видно из табл. 1, скорость катодного восстановления Cu^{2+}-ионов не изменяется при накоплении в растворе ионов аммония, что отражается в значении ВТк, не изменяются и свойства катодного осадка. Его присутствие не сказывается и на характере поляризационных кривых (рис. 2).

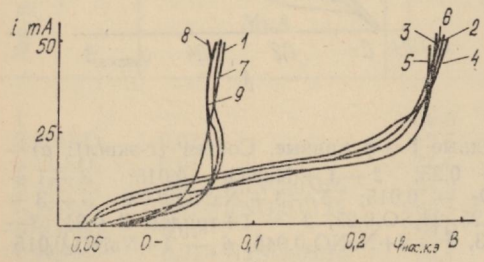


Рис. 2. Влияние (NH_4^+) на катодные $i - \varphi$ кривые. Состав (г-экв/л): *1* — $Cu(NO_3)_2$ 0,25, HNO_3 0,25; *2* — 1+трилон Б 0,01; *3* — 2+NH_4NO_3 0,0075; *4* — 2+NH_4NO_3 0,015; *5* — 2+NH_4NO_3 0,03; *6* — 2+NH_4NO_3 0,045; *7* — 1+NH_4NO_3 0,015; *8* — 1+NH_4NO_3 0,03; *9* — 1+NH_4NO_3 0,045

В анодных процессах следует отметить резкое увеличение ВТа Cu при добавлении NO_2^--ионов во всех изученных системах. Исследование саморастворения меди показало интенсифицирующую роль NO_2^--ионов в этом процессе [2].

Список литературы: 1. *Влияние* природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 2/Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных и смешанных средах, вып. 14, с. 20—25. 2. *Влияние* природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 3/Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др. См. статью в наст. вестн.

Поступила в редколлегию 21.12.81.

УДК 546.56:621.794.42

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, *В. И. ЛАРИН,* канд. хим. наук, *Э. Б. ХОБОТОВА, С. Д. ГОРОБЕЦ*

РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА (III), МЕДИ (II), АЛЮМИНИЯ И НАТРИЯ

При изготовлении печатных плат широко используется травление меди в растворах хлорида железа (III). Необходимость совершенствования этого процесса требует дальнейшего, более глубокого изучения электродной системы медь—водный раствор хлоридов Fe (III), Fe (II).

В данном сообщении приведены результаты исследования влияния скорости перемешивания, потенциала, температуры и природы катиона на кинетику растворения меди в растворах хлоридов.

Растворение меди изучали на вращающемся дисковом электроде с рабочей поверхностью 0,64 см^2, изготовленном из меди марки М1. Медные диски предварительно полировали, обезжиривали ацетоном, тщательно промывали в дистиллированной воде. Объем рабочего раствора во всех опытах — 150 мл. Измерения проводили в термостатированном режиме при 20± ±60 °С±0,1–°. Медь при заданном потенциале растворяли, используя потенциостат П-5827. Вспомогательным электродом служил платиновый, электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод.

Растворы приготавливали на дистиллированной воде с использованием реактивов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, NaCl и HCl квалификации х. ч. Кислотность растворов измеряли с помощью стеклянного электрода на лабораторном pH-метре-милливольтметре pH-673.

Скорость растворения определяли гравиметрически:

$$v = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t}; \quad \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}\right], \qquad (1)$$

где m_0 — масса исходного образца меди; m_1 — масса образца после растворения; S — площадь образца; t — время растворения.

На рис. 1 представлена зависимость скорости растворения меди в 1М $FeCl_3$ от величины задаваемого потенциала при

разных скоростях вращения дискового электрода. Как видно из рисунка, она описывается семейством S-образных кривых. Причем, при всех скоростях вращения электрода v, φ- кривые характеризуются наличием трех участков: горизонтальный (*бв*) — область значений потенциалов от 1,0В до +1,0В, при которых скорость растворения меди практически не зависит от φ; участок

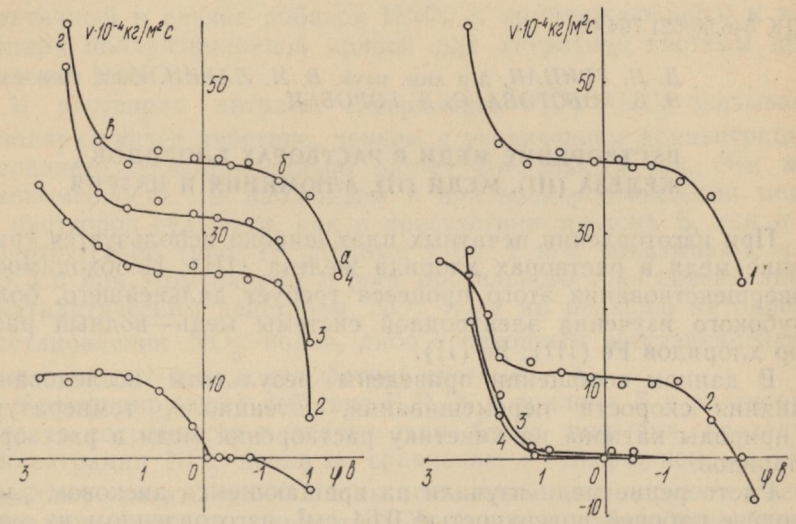


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди в 1 М $FeCl_3$ от величины задаваемого потенциала при различных скоростях вращения электрода (об/мин): *1* — 0; *2* — 2400; *3* — 3000; *4* — 4200

Рис. 2. Зависимость скорости растворения меди от величины задаваемого потенциала при скорости вращения электрода 4200 об/мин в растворах: *1* — 1М $FeCl_3$; *2* — 1,5М $CuCl_2$; *3* — 1М $AlCl_3$; *4* — 3М NaCl

(*вг*) — крутой подъем v, φ-кривой при смещении потенциала от +1,0В до +2,0В в анодную область, участок (*аб*) — резкий спад скорости растворения меди при катодной поляризации от —1,0 до —2,0В (эффект катодной защиты). Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением числа оборотов электрода скорость растворения меди возрастает (рис. 1, кривые *2—4*). Отсюда следует, что лимитирующей стадией в суммарной скорости процесса растворения меди является диффузия. Это подтверждается, в частности, тем, что кривая *1* в неперемешиваемом растворе ($\omega=0$), также имеющая горизонтальный участок, несколько смещенный в анодную область, располагается намного ниже, чем кривые *2—4*. Кроме того, на ней в данных условиях отсутствует участок резкого увеличения скорости растворения при смещении в анодную область и уменьшения ее — в катодной. В катодной области, начиная с —1,0В, на медном электроде выделяется металлическое железо в результате восстановления ионов Fe(II).

Измерение скорости растворения меди в растворах $FeCl_3$ показало, что с повышением температуры от 20 до 60 °С скорость растворения возрастает, поскольку при этом снижаются диффузионные затруднения, связанные с доставкой реагентов в приэлектродную зону и отводом из нее продуктов питания. Диффузионный характер процесса подтверждает также низкое значение энергии активации (12,34 кДж/моль), рассчитанное по tg угла наклона прямой в координатах $\lg k/\frac{1}{T}$.

Интересно изучить влияние природы катиона на скорость растворения меди в растворах хлоридов с равными значениями pH (в данном случае 0,84). Как видно из рис. 2, зависимость скорости растворения Cu от потенциала в изучаемых системах имеет подобный вид, как и для $FeCl_3$, но скорость растворения Cu в 1М $FeCl_3$ гораздо больше, чем в 1,5М $CuCl_2$, 1М $AlCl_3$ и 3М NaCl.

Поступила в редколлегию 17.12.82.

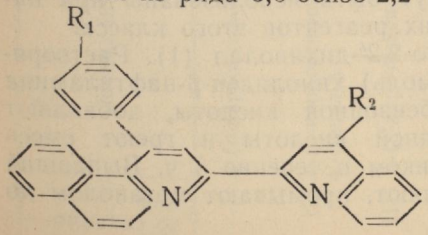
УДК 547,831:541—49

А. Л. ГЕРШУНС, канд. хим. наук,
А. А. ВЕРЕЗУБОВА, канд. хим. наук, *Л. М. ПТЯГИНА*

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-6-БЕНЗО-2,2′-ДИХИНОЛИЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ Cu(I)-КОМПЛЕКСОВ

В предыдущих сообщениях [1—4] приведены результаты синтеза и исследования комплексообразующих свойств связанных гетероциклических систем, содержащих хинолиновые и бензохинолиновые ядра. Такие соединения образуют интенсивно окрашенные Cu(I)-комплексы и перспективны в качестве специфических аналитических реагентов для фотометрического определения меди. Нами было показано, что интенсивность окрашивания комплексов зависит от структуры лиганда и определяется характером и планарностью заместителя в 4,4′-положениях бензохинолинового и хинолинового ядер. Наибольший эффект в сторону увеличения коэффициента молярного поглощения комплекса оказывает введение дополнительных ароматических колец, т. е. замкнутых систем сопряженных связей.

Учитывая это обстоятельство, мы синтезировали новые представители из ряда 5,6-бензо-2,2′-дихинолила:



I $R_1 = COOH$, $R_2 = H$
II $R_1 = COOH$, $R_2 = C_6H_5$
III $R_1 = COOC_2H_5$, $R_2 = H$
IV $R_1 = COOC_2H_5$, $R_2 = C_6H_5$

Синтез осуществлен путем каталитической конденсации хинолиден- или 4-фенилхинолиден-β-нафтиламина с п-ацетилбензойной кислотой или ее этиловым эфиром. Некоторые характеристики полученных соединений приведены в таблице.

В спектрах поглощения исследованных соединений проявляется ряд полос различной интенсивности, обусловленных $\pi \rightarrow \pi^+$-переходами (см. табл.). В области 265—275 нм наблюдается интенсивная полоса, в области 325—330 и 365—370 нм — менее интенсивные. Положение и относительная интенсивность зависит от характера и места заместителя, так введение дополнительного ароматического остатка в хинолиновое ядро (соед. III и IV) вызывает резкое увеличение интенсивности поглощения и небольшое батохромное смещение.

Наличие структурного фрагмента, включающего два гетероатома азота, обусловливает взаимодействие новых соединений с ионами одновалентной меди. По описанной ранее методике [1] нами изучены оптимальные условия процесса комплексообразования, рассчитаны коэффициенты молярного поглощения. Установлено, что состав комплексов медь: реагент=1:2, комплекс устойчив в интервале pH 6,5—7,5, максимальная оптическая плотность достигается при 4—5 кратном избытке реагента. Спектральные характеристики комплексов представлены в таблице. Для сопоставления приведены данные о ранее изученных аналогах (соед. V—VII). Данные таблицы позволяют сделать выводы о влиянии структуры лигандов на интенсивность окрашивания купра-комплексов. Увеличение интенсивности окрашивания купра-комплексов соединений V, VI (сравни с VII) связано с накоплением замкнутых сопряженных систем и удлинением цепи сопряжения. Введение в *п*-положение фенильного остатка (соед. I—IV) электроноакцепторных заместителей вызывает резкое увеличение интенсивности и небольшой батохромный сдвиг, причем действие эфирной группы проявляется более сильно, что, вероятно, связано с разным по своей силе *М*-эффектом карбоксильной и карбэтоксильной групп. Максимальный эффект достигается при суммарном действии ароматического остатка в хинолиновом кольце и карбэтоксильной группы в *п*-положении фенильного остатка в 5,6-бензохинолиновом кольце (соед. IV).

Полученные результаты могут быть использованы при направленном синтезе органических реагентов этого класса.

4-(п-карбоксифенил)-5,6-бензо-2,2′-дихинолил (1). Растворяют в 15 мл этанола 2,8 г (0,01 моль) хинолиден-β-нафтиламина и 3,2 г (0,02 моль) *п*-ацетилбензойной кислоты, добавляют 0,3 мл концентрированной соляной кислоты и греют смесь в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч. Выпавший после охлаждения осадок отделяют, промывают метанолом до бесцветного фильтрата.

№ соединения	Соединение*	$T_{пл}$, °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %	УФ-спектры	Cu (I)-комплекс	
			C	H	N		C	H	N		λ_{max} нм($\varepsilon \cdot 10^{-4}$)	λ_{max} нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
I	4-(*п*-карбоксифенил)-X	320	81,4	3,8	6,3	$C_{29}H_{18}N_2O_2$	81,7	4,2	6,5	10	265 (8,05) 365 (0,25)	537	9900
II	4-(*п*-карбоксифенил)-4′-фенил-X	362	83,3	4,0	5,3	$C_{35}H_{22}N_2O_2$	83,6	4,4	5,6	10	267 (9,95) 325 (2,2) 365 (0,72)	542	11400
III	4-(*п*-карбэтоксифенил)-X	250	81,4	4,4	6,5	$C_{31}H_{22}N_2O_2$	81,9	4,9	6,2	8	272 (12,0) 330 (2,3) 370 (0,75)	540	11500
IV	4-(*п*-карбэтоксифенил)-4′-фенил-X	298	83,3	4,6	5,1	$C_{37}H_{26}N_2O_2$	83,7	4,9	5,3	11	268 (13,1) 335 (2,38) 370 (0,8)	545	14150
V	4-фенил-X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	538	8500
VI	4,4′-бифенил-X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	540	9500
VII	5,6-бензо-2,2′дихинолил	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	535	7200

X=5,6-бензо-2,2′-дихинолил.

* Соединения V—VII описаны в работе [1], поэтому приведены только характеристики Cu(I)-комплексов

Соединения II—IV получали по аналогичной методике с использованием этилового эфира *п*-ацетилбензойной кислоты и 4-фенилхинолиден-β-нафтиламина. Продукты очищали многократной кристаллизацией из диоксана. УФ-спектры поглощения соединений I—IV сняты на СФ-4А, концентрация реагентов в бутиловом спирте $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Список литературы: 1. *Гершунс А. Л., Верезубова А. А.* Синтез и исследование некоторых производных 5,6-бензо-2,2′-дихинолина.— Химия гетероцикл. соединений, 1972, № 10, с. 1396—1401. 2. *Гершунс А. Л., Верезубова А. А., Птягина Л. М.* Синтез производных 6,7-индено-2,2′-дихинолила и исследование их Cu(I)-комплексов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, **18**, № 6, с. 869 — 874. 3. *Адамович Л. П., Вильденхайн М., Верезубова А. А.* Синтез исследование производных 5,6-бензо-2,2-дихинолила.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1976, **19**, № 10, с. 1527—1534. 4. *Гершунс А. Л.,* Верезубова А. А., Птягина Л. М. 4-Замещенные 5,6-бензо-2,2′-дихинолила и их медные комплексы. — Укр. хим. журн., 1982, **48**, № 10, с. 1109—1116.

Поступила в редколлегию 23.10.82.

УДК 543.70

В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук, *О. И. ЮРЧЕНКО*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАГНИЯ

Ацетилацетонаты удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к стандартам. Они имеют простой способ получения, негигроскопичны, устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах, позволяют стандартизовать различные методы анализа (атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный, хроматографический и др.).

Обзор литературы [1] показывает, что менее других изучен ацетилацетонат магния (MgA_2). Отсутствуют количественные данные о его растворимости в воде, водно-солевых растворах, органических растворителях. Отсутствие этих справочных данных затрудняет использование MgA_2 в аналитической практике.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния природы и концентрации фонового электролита на растворимость MgA_2 в воде и определению его растворимости в некоторых органических растворителях. MgA_2 получали взаимодействием оксида магния с ацетилацетоном в присутствии метилового спирта. MgO применяли марки ч. д. а. Ацетилацетон очищали по способу, приведенному в [2]. Для идентификации полученного соединения проведен элементный анализ на углерод, водород и металл (результаты приведены в табл. 1). Содержание магния определяли также комплексонометрически. Проведенные анализы показали, что содержание основного вещества в полученном соединении составляет не менее 99,99%.

При исследовании растворимости нами использован статический метод достижения равновесия между твердой фазой

Таблица 1

Элемент	Теоретическое	Найдено
C	53,98	53,95
H	6,30	6,32
M	10,92	10,96

и раствором с внутренним перемешиванием. Время насыщения устанавливали путем анализа растворов через определенные промежутки времени на различных стадиях насыщения. Равновесие достигается в течение 5 ч перемешивания. Концентрацию насыщенных растворов находили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн».

Необходимые значения ионной силы создавали с помощью хлоридов и нитратов натрия и калия (х. ч.), нейтральность которых проверяли по методу, описанному в [3, 4].

Теории, предложенные в [5], для объяснения всаливания и высаливания, совпадают с экспериментальными данными в узком интервале концентраций электролита, поэтому наши данные по растворимости представлены интерполяционными уравнениями, выражающими опытные значения с достаточной точностью на всем интервале изученных концентраций электролита. Коэффициенты уравнений вычислены на ЭВМ по методу наименьших квадратов. Опробованы полиномы различных видов. Наилучшими оказались:

$$L\,(\mathrm{KCl}) = (5{,}4082 - 2{,}7580 I^{1/3} - 0{,}2843 I)\cdot 10^{-2}, \quad (1)$$

$$L\,(\mathrm{NaCl}) = (5{,}1253 - 1{,}8048\, I^{1/3} - 0{,}5241 I)\cdot 10^{-2}, \quad (2)$$

$$L\,(\mathrm{NaNO_3}) = (5{,}8610 - 2{,}8198\, I^{1/3} + 0{,}0313 I)\cdot 10^{-2}, \quad (3)$$

$$L\,(\mathrm{KNO_3}) = (5{,}1354 - 1{,}6260 I^{1/3} - 0{,}5864 I)\cdot 10^{-2}. \quad (4)$$

По высаливающему действию соли можно расположить в ряд: $\mathrm{KCl} > \mathrm{NaCl} > \mathrm{KNO_3} > \mathrm{NaNO_3}$.

Данные по растворимости MgA_2 в органических растворителях при 25±0,1 °C представлены в табл. 2.

Таблица 2

Растворитель	Растворимость, моль/л
Метанол	$(1{,}14\pm0{,}02)\cdot 10^{-1}$
Изоамиловый спирт	$(2{,}70\pm0{,}05)\cdot 10^{-2}$
Метиллизобутилкетон	$(1{,}90\pm0{,}08)\cdot 10^{-2}$
Хлороформ	$(1{,}20\pm0{,}03)\cdot 10^{-3}$
Гексан	$(5{,}40\pm0{,}01)\cdot 10^{-4}$

При стандартизации атомно-абсорбционных измерений используют разбавленные растворы, поэтому необходимо иметь

данные об их устойчивости во времени. С этой целью приготовлены растворы MgA_2 с начальной концентрацией, равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, периодически определяли их концентрацию атомно-абсорбционным методом. Установлено, что разбавленные растворы MgA_2 устойчивы более 3 мес.

Список литературы: 1. Под ред. акад. А. С. Спицина/β-Дикетонаты металлов. — М.: Наука, 1978. — 202 с. 2. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.* Экстракционное концентрирование. — М.: Химия, 1971. — 272 с. 3. *Науменко В. А., Старченко А. В., Комарь Н. П.* Оценка нейтральности солей типа XV. Монокристаллы и техника, 1972, вып. 7, с. 160—163. 4. *Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С.* Определение нейтральности солей.— Журн. аналит. химии, 1973, № 23, с. 1262—1265. 5. *Сергеева В. М.* Высаливание и всаливание неэлектролитов.— Журн. успехи химии, 1965, № 34, с. 717—733.

Поступила в редколлегию 26.11.82.

УДК 543.70

В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук, *О. И. ЮРЧЕНКО*

ВЛИЯНИЕ НИТРАТА КАЛИЯ НА РАВНОВЕСИЕ ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНА

β-Дикетоны и их внутрикомплексные соединения с металлами широко используются в промышленности. Многие из них успешно применяются в аналитической практике для экстракционного концентрирования, разделения и прямого определения элементов. Однако равновесия в растворах теноилтрифторацетона (НТТА) изучены недостаточно. Сведения о некоторых физико-химических свойствах НТТА носят противоречивый характер или отсутствуют.

Разработанный ранее метод [1] позволяет определить физико-химические характеристики (термодинамические $K_н$ и смешанные $K^*_н$ константы протонизации, коэффициенты активности ионов f_{A^-} и молекул f_{HA}), необходимые для расчета равновесий с участием теноилтрифторацетонат-иона (ТТА).

Рассмотрим результаты совокупного измерения указанных параметров, связанных системой уравнений

$$K_н f_A f_{HA}^{-1} = (1 - n_i)/(n_i h_i),$$

где произведение $K_H f_A f_{HA}^{-1}$ — смешанная константа протонизации: $K^*_н = K_H f_H f_{HA}^{-1}$;

$n_i = \frac{v_i}{Av_0}(f_H^{-1} h - f_{OH}^{-1} K_b h^{-1} + \frac{\overset{\circ}{x} w_i}{v_i}$ — функция Бьеррума системы; h_i — инструментально измеренная активность оксоний-ионов: $v_i = v_0 + w_i$ — объем раствора в i-й момент титрования: v_0 и A — начальный объем и концентрация раствора

НТТА, взятого для титрования: w_i — объем едкого натра, добавленный в i-м опыте, $\overset{\circ}{x}$ — его концентрация, $K_в$ — ионное произведение воды.

НТТА очищали по методу, описанному в работе [2]. Чистоту реагента контролировали по температуре плавления, а также по постоянству результатов, полученных при потенциометрическом титровании водных растворов НТТА щелочью. Необходимые значения ионной силы создавали с помощью нитрата калия (х. ч.), нейтральность которого проверяли по методу, описанному в [3, 4].

Насыщение растворов происходило в течение 6 ч. Насыщенный раствор фильтровали через стеклянный фильтр № 4. Концентрацию насыщенного раствора НТТА устанавливали титрованием едким натром по индикатору фенолфталеину и спектрофотометрически — по светопоглощению его комплекса с ионами железа (III).

Измерения э. д. с. для расчета значений pH производили в цепи с переносом

стеклянный электрод	титруемый или стандартный буферный раствор	солевой мост $KCl_{насыщ.}$	AgCl, Ag

на потенциометрической установке, состоящей из потенциометра $P=307$, элемента Вестона. В качестве нуль-инструмента использовали прибор pH-340. Значения э. д. с. воспроизводились с погрешностью +0,1 мВ. Повторяя измерения при разных I от 0,1 до 3,0, получаем ряд значений $K_н^*$.

Термодинамические константы оценивали как свободные члены уравнений:

$$\lg K_н^* = \lg K_н + \sum_{t=1} a_t I^t, \qquad (2)$$

$$\lg K_н^* = \lg K_н + \sum_{t=1}^{n} a_t I^{1/2}, \qquad (3)$$

$$\lg K_н^* = \lg K_н + \frac{AZ_t^2 I^{1/2}}{1+BaI^{1/2}} + bI + cI^{3/2}, \qquad (4)$$

$$\lg K_н^* = \lg K_н + a_1 I^{1/3} + a_2 I + a_3 I^2, \qquad (5)$$

коэффициенты которых вычисляли по МНК на ЭВМ. Наилучшим образом описывает экспериментальные данные уравнение (5). Само уравнение имеет вид

$$K_н^* = (6{,}26 + 0{,}01) - 0{,}1742 I^{1/3} - 0{,}1347 I + 0{,}0650 I^2.$$

Для вычисления коэффициентов активности молекул и ионов использовали значения растворимости НТТА в воде и водно-

солевых растворах. Измерения и расчеты проводились по методу, описанному в работе [5].

Измеренные таким образом значения коэффициентов активности при различных ионных силах позволили рассчитать по МНК коэффициенты уравнений, хорошо описывающих опытные данные. В этом случае также были испробованы различные виды уравнений, и наиболее подходящими оказались следующие:

$$\lg f_{\text{НА}}^{-1} = -0{,}0395I^{1/3} - 0{,}0205I, \quad (7)$$

$$\lg f_{A}^{-1} = 0{,}3678I^{1/3} - 0{,}1148I - 0{,}0721I^{2}. \quad (8)$$

Во всех расчетах $S^2_{\text{ост}} < S^2_{\text{пор}}$. Например, для уравнения (8): $S^2_{\text{ост}} = 8{,}94 \cdot 10^{-6}$; $S^2_{a_1} = 8{,}69 \cdot 10^{-5}$; $S^2_{a_2} = 4{,}60 \cdot 10^{-5}$, $S^2_{a_3} = 2{,}76 \cdot 10^{-4}$.

Список литературы: 1. *Комарь Н. П.* Измерение параметров равновесий в растворах.— Журн. аналит. химии, 1975, № 30, с. 421—441. 2. *Стары И.* Экстракция хелатов.— М.: Мир, 1966.— 392 с. 3. *Науменко В. А., Старченко А. В., Комарь Н. П.* Оценка нейтральности солей типа ХУ. — Монокристаллы и техника, 1972, вып. 7, с. 160—163. 4. *Хорошевский Ю. М., Заславская Г. С.* Определение нейтральности солей.— Журн. аналит. химии, 1973, № 23, с. 1262—1265. 5. *Zimmermann* — Chem. Rev, 1952, 51, p. 25—75.

Поступила в редколлегию 26.11.82.

УДК 543.4:547.633.6

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЕКТРОВ ЭРИТРОЗИНА И ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЕГО СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

Флуоресцеин и его галогенпроизводные (эозин, эритрозин) могут существовать в растворах в виде различных ионных и молекулярных форм, а также ассоциатов (димеров и т. п.). Спектральные характеристики этих частиц различаются, и представляется важным выяснить влияние различных факторов (растворитель, кислотность среды, собственная концентрация) на распределение красителей между различными их формами. В настоящей работе была поставлена цель: на примере эритрозина (2,4,5,7-тетраиодфлуоресцеина) выяснить, с какими процессами связаны основные спектральные изменения красителей данного ряда при варьировании перечисленных параметров.

Концентрационная деформация спектров в незабуференных средах. Нами установлено, что в ряде растворителей (этанол, ацетон, смесь воды с ацетоном (с массовой долей ацетона

87%)) изменения в спектрах, возникающие при варьировании концентрации (рис. 1, 2), сходны с изменениями спектров при варьировании pH в водно-спиртовых смесях. Аналогичные изменения в спектрах эритрозина и эозина наблюдались в воде [1—3], этаноле [4], 95%-ном этаноле [5], смесях воды с диокса-

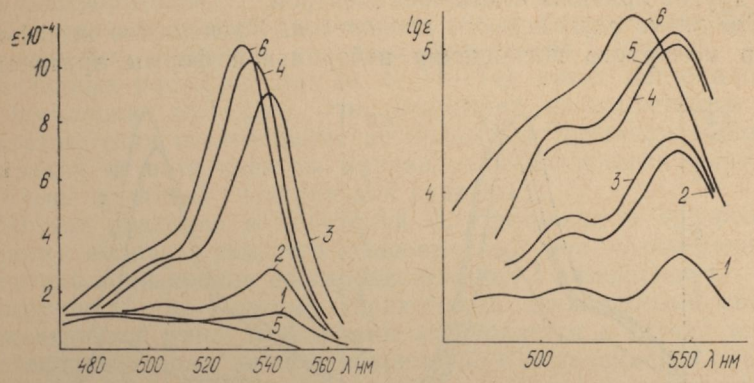


Рис. 1. Спектры поглощения эритрозина в этаноле; *1* — $9{,}28\cdot10^{-4}$ моль/л; *2* — $7{,}31\cdot10^{-5}$; *3* — $9{,}21\cdot10^{-6}$; *4* — $5{,}76\cdot10^{-6}$; *5* — $(5{,}76-73{,}1)\cdot10^{-6}$, 0,36 моль/л H_2SO_4; *6* — $(5{,}76-73{,}1)\cdot10^{-6}$ моль/л, $2\cdot10^{-3}$ моль/л NaOH

Рис. 2. Спектры поглощения эритрозина в ацетоне: *1* — $2{,}31\cdot10^{-3}$ моль/л; *2* — $2{,}31\cdot10^{-4}$; *3* — $1{,}58\cdot10^{-4}$; *4* — $2{,}31\cdot10^{-5}$; *5* — $2{,}31\cdot10^{-6}$; *6* — $2{,}31\times10^{-5}$ моль/л; $1\cdot10^{-4}$ моль/л NaOH

ном [6, 7]: подкисление щелочного раствора ведет вначале к батохромному сдвигу, а затем к гипсохромному сдвигу и значительному понижению интенсивности. Исследование влияния кислотности на спектры тетрагалогенпроизводных флуоресцеина в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и пропаноле [8, 9] показывает, что подобные изменения являются универсальными. Все это, а также выполнение закона Бугера при фиксированной кислотности в исследованных нами растворах, говорит о том, что концентрационная деформация спектров эритрозина в незабуференных средах вызвана кислотно-основными процессами, а не ассоциацией, как это предполагалось в работе [10].

Влияние сольватохромии. Были измерены спектры в водно-ацетоновых смесях при фиксированной кислотности, обеспечивающей доминирование двухзарядного аниона. Обнаружен батохромный сдвиг и гиперхромный эффект при увеличении доли ацетона:

объемн. доля H_2O, %	100	99	90	80	24	10	0,5—0,3
λ_{max}, нм	524—525	526	527	529	532	532	535
$10^{-3}\cdot\varepsilon_{max}$	94	94	100	104	118	120	131

Можно констатировать, что для конкретной хромофорной системы возможны значительные изменения спектров, обусловлен-

ные чисто сольватационными причинами. Естественно предположить, что при варьировании растворителя в условиях, когда не обеспечено доминирование определенной формы, данный эффект будет вносить свой вклад в общую картину. Однако в безбуферной системе этот фактор будет не единственным. Рассмотрим другие причины изменения спектров.

Смещение таутомерного равновесия. Уменьшение коэффициентов молярного поглощения нейтральной формы эритрозина

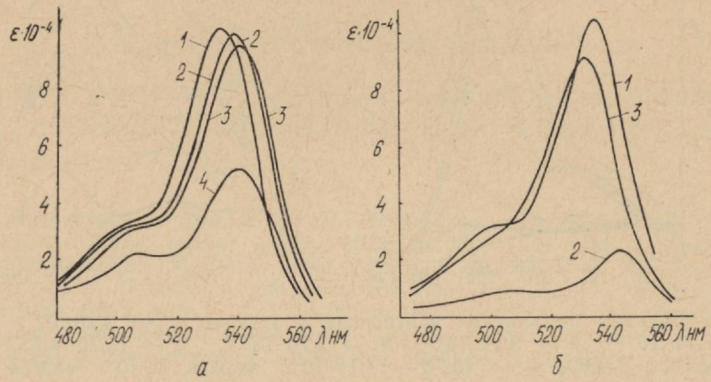


Рис. 3. Спектры поглощения эритрозина в смесях этанола: *а* — с гексаном; *1* — этанол; *2* — 20 объемн. % гексана; *3* — 44 объемн. % гексана; *4* — 94 объемн. % гексана; *б* — с ацетоном; *1* — $3{,}46 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 40% ацетона; *2* — $3{,}66 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 64% ацетона; *3* — то же с добавкой $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л NaOH. Концентрация красителя — $5{,}76 \cdot 10^{-6}$ моль/л

(измеренных по насыщению при соответствующей кислотности среды) при переходе от воды к 87% ацетона примерно в 2—3 раза подтверждает известный факт: при добавлении к воде менее полярного компонента увеличивается доля молекул, существующих в виде бесцветного лактона. Таким образом, налицо сдвиг таутомерного равновесия при варьировании растворителя. Поэтому изменения спектров эритрозина в смешанном растворителе, например в смесях этанола с гексаном, при изменении соотношения растворителей (рис. 3, *а*) могут отражать влияние по крайней мере двух упомянутых факторов. Эти спектры сходны со спектрами эозина и эритрозина в системах метанол — четыреххлористый углерод и этанол — эфир [11, 12].

Ионизирующая способность растворителей. Еще одним фактором, влияющим на спектры красителей, является ионизирующая способность растворителей, учет которой позволяет наилучшим образом объяснить спектральные изменения, происходящие при варьировании растворителя. Проиллюстрируем это следующим примером. В работе [12] показано, что спектр эритрозина в спирте существенно изменяется при добавлении ацетона. Этот факт объяснен в терминах сольватации. Однако до-

бавление щелочи к спиртово-ацетоновой смеси восстанавливает прежний характер спектра (рис. 3, *б*). Очевидно, что здесь дело прежде всего в том, что в ацетоново-спиртовой смеси (в отсутствие щелочи) краситель ионизирован меньше, чем в этаноле. Это согласуется с данными об ионизирующей способности этих двух растворителей.

Полученные данные показывают, что в большинстве работ, посвященных изучению спектров красителей данного ряда в различных растворителях [4, 6, 11—14], имеет местоналожение нескольких эффектов. Это затрудняет интерпретацию результатов, если исследование не ведется в терминах констант ионизации, и если спектры индивидуальных ионных форм не выделены из общей спектральной картины.

Многие различия в поведении флуоресцеина и эритрозина (эозина) вызваны тем, что однозарядный ион незамещенного красителя ионизирован по карбоксигруппе, а замещенного — по оксигруппе [1—3]. Поэтому характерный двухполосный спектр асимметричной хиноидной формы наблюдается в случае тетрагалогенпроизводных лишь одновременно с появлением в растворе нейтральных частиц, в то время как в случае флуоресцеина— на первой же стадии протонирования двухзарядного аниона. С другой стороны, протонирование двухзарядного аниона эритрозина сопровождается вначале небольшим батохромным сдвигом, вызванным протонированием карбоксилатной группировки. Этот эффект, наблюдающийся при переменной кислотности и фиксированном составе растворителя, может наложиться на сольватохромный эффект при варьировании растворителя, наблюдавшийся в работах [13—15].

Список литературы: 1. *Мчедлов-Петросян Н. О.* Прототропное равновесие эритрозина в водном растворе. — Журн. орг. химии, 1983, **19**, с. 20—25. 2. *Fompeydie D., Onur F., Levillain P.* Étude spectroscopique et potentiométriques des ionisations successives de l'eosine. — Bull. Soc. Chim. France, 1979, p. 1, N 9—10, 375—380. 3. *Мчедлов-Петросян Н. О., Адамович Л. П., Никишина Л. Е.* Константы ионизации и таутомерное равновесие эозина в водном растворе.— Журн. аналит. химии, 1980, **35**, с. 1495—1502. 4. *Sheppard S. E., Lambert R. H., Walker R. D.* Optical Sensitizing of Silver Halides by Dyes.— Journ. Chem. Phys., 1943, **11**, p. 263—275. 5. *Holmes W. C., Scanlan J. T.* Constitution of Erythrosin and related Dyes.— Journ. Amer. Chem. Soc., 1927, **49**, p. 1594—1598. 6. *Grzywacz Y., Smagowski H.* Die Ionenformen des Eosins. — Z. Naturforschg., 1965, 2Oa, S. 1358—1363. 7. *Shibata M., Nakamizo M., Kakiyama H.* Absorption and Fluorescence Spectra of Halogen Derivatives of Fluorescein.— Nippon Kagaku Kaishi, 1972, N 4, p. 681—686. 8. *Шахвердов Т. А., Тураева З. Н., Низамов Н.* Спектральные проявления ассоциации между анионами галогензамещенных флуоресцеиновых красителей и их противоионами в диметилсульфоксиде. — Оптика и спектроскопия, 1979, **47**, с. 803—805. 9. *Захидов У., Низамов Н., Атаходжаев А. К.* Спектроскопическое исследование различных форм молекул красителей флуоресцеинового ряда. — Изв. АН УзССР, 1980, № 6, с. 46—49. 10. *Рева М. Г., Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р.* О причинах уменьшения поглощательной способности молекул красителей при их ассоциации.— Вестн. МГУ. Сер. 3, 1980, **21**, с. 63—67. 11. *Gutsze A., Walerýs H.* Absorption Spectra of Eosin in Media of various Polarity and pH.— Bull. Acad. Polon. Sci., 1961, 9,

p. 839—843. 12. *Abdel-Halim F. M., Issa R. M., Hasanein A. A.* Medium Effects on the Electronic Absorption Spectra of Fluorescein, Eosin, and Eryhrosin.— UAR Journ. Chem., 1971, **14**, p. 275—286. 13. *Biedrzycka D., Bilot L., Kawski A., Korba M.* Influence of Polar Molecules of the Solvent on the Electronic Spectra of Yellowish Eosine.— Bull. Acad. Polon. Sci., 1962, **10**, p. 611—616. 14. *Machwe M. K.* Relative Position of $\pi\pi^*$ and $n\pi^*$ Levels of Eosin in Solutions. Indian J. Pure a. Appl. Phys., **1975, 13,** p. 337—339. 15. *Scheibe G., Brück D.* Zusammenhang Physikalischer und Chemischer Eigenschaften bei der Bildung van der Waals'scher Molekeln.— Z. f. Elektrochem., 1950, **54, S. 403—412.**

Поступила в редколлегию 27.09.82.

УДК 546.15:543.24

С. И. ВОВК, канд. хим. наук

ИОД КАК ЕДИНЫЙ РАБОЧИЙ ЭТАЛОН ДЛЯ УСТАНОВКИ КОНЦЕНТРАЦИИ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Данная работа является продолжением исследования возможности передачи иодной единицы атомной массы в титриметрию [1—4] и замены общим рабочим эталоном — иодом множества предлагаемых основных веществ (рабочих мер). Используемые в ацидиметрических и алкалиметрических методах рабочие меры не являются аттестованными. Часто отсутствуют указания по очистке, контролю примесей, стехиометрическому составу применяемых основных веществ.

Иодометрическое определение содержания кислот в растворе является одним из важнейших иодометрических методов. Этот метод применим и при титровании разбавленных кислот, благодаря четкому изменению окраски в точке эквивалентности.

Для измерения концентрации раствора соляной кислоты применяли следующую методику. Пипетируют 20 мл ~ 0,1 мол·л$^{-1}$ раствора HCl в иодную колбу, содержащую ~1 г KI, ~0,15 г KIO_3 и 0,1 л H_2O. После выравнивания окраски раствор оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$, установленным иодометрически. В конце титрования добавляют 5 мл раствора крахмала. Реакция

$$IO_3^- + 6H^+ + 8I \rightleftharpoons 3H_2O + 3I_3^-, \quad \lg K = 64{,}35 \qquad (1)$$

протекает количественно. Равновесная концентрация ([ ]) H^+-ионов, рассчитанная для исходных концентраций, приведенных в методике, ~$6 \cdot 10^{-14}$ моль/л. Эта реакция в растворах с большой концентрацией H^+-ионов проходит практически мгновенно [5]:

В табл. 1 приведены результаты измерений концентрации раствора HCl, проведенных через различные промежутки времени и при нагревании на водяной бане ($t = 50$ °C). Более низкие значения концентрации раствора HCl, полученные в опытах 3—4, объясняются возможной потерей иода, которую можно

Таблица 1

№ п/п	$\overline{C}_{NCl}$ моль/л	Время	n	$\frac{S^2}{c}$
1	0,1162	Тотчас	6	$8{,}1\cdot10^{-10}$
2	0,1163	15 мин	6	$9{,}0\cdot10^{-10}$
3	0,1160	3 ч	5	$4{,}3\cdot10^{-9}$
4	0,1158	15 мин, =50° С	7	$2{,}7\cdot10^{-8}$

снизить, увеличивая концентрацию KI и применяя иодную колбу с нормальным шлифом и специальным «воротником», заполненным раствором KI в качестве затвора.

С целью выявления влияния кислорода воздуха и CO_2 на реакцию (1) проведено титрование в заполненных азотом колбах растворов HCl, приготовленных на деионизованной воде (табл. 2, колонка 1), и титрование растворов HCl, приготовленных на дважды перегнанной воде, в обычной атмосфере (табл. 2, ко-

Таблица 2

№ п/п	(1) $v\cdot10^{-3}$ л $Na_2S_2O_3$	$\overline{C}_{HCl}$ (1) моль/л	(2) $v_{Na_2S_2O_3}\times$ $\times10^{-3}$ л	$\overline{C}_{HCl}$ (2) моль/л
1	16,18	0,08079	16,20	0,08089
2	16,20	0,08089	16,24	0,08109
3	16,18	0,08079	16,24	0,08109
4	16,20	0,08089	16,22	0,08099

лонка 2). Раствор, содержащий KIO_3 и KI, через некоторое время желтел, чего не наблюдалось в колбах с деионизованной водой, продутых азотом.

Таблица 3

№ п/п	Рабочая мера	$\overline{C}_{HCl}$ моль/л	$\frac{S^2}{c}$	n	Индикатор
1	I_2	0,1017	$8{,}3\cdot10^{-10}$	9	—
2	4-аминопиридин	0,1019	$5{,}7\cdot10^{-9}$	9	Метиловый красный
3	Бура	0,1023	$3{,}7\cdot10^{-8}$	10	То же
4	NaOH	0,1020	$6{,}2\cdot10^{-8}$	7	Фенолфталеин

В табл. 3 сопоставлены результаты измерения концентрации раствора HCl с различными веществами, используемыми в качестве рабочих мер. Статистическая обработка показала, что между средними значениями концентрации HCl, полученными разными методами, нет значимых различий.

Измеряемую концентрацию раствора NaOH можно увязать с рабочим эталоном — иодом через раствор HCl, установленный иодометрически. Однако рост количества стадий анализа увеличивает фон погрешностей. Поэтому мы применили иодометрический метод определения щелочей [6], основанный на реакциях

$$\begin{array}{l} 2OH^- + I_2 \rightleftharpoons OI^- + I^- + H_2O \\ 3OI^- \rightleftharpoons IO_3^- + 2I^- \\ \hline 6OH^- + 3I_2 \rightleftharpoons IO_3^- + 5I^- + 3H_2O \end{array} . \qquad (2)$$

Концентрацию раствора NaOH определяли по следующей методике. В круглодонную колбу, заполненную азотом, вводят ~50 мл H_2O, ~1 г KI и 0,3 г I_2, приливают 20 мл ~0,1 мол·л$^{-1}$ раствора NaOH. Колбу закрывают обратным холодильником и нагревают в течение 1,5—2 ч. По мере осветления раствора в колбу добавляют кристаллический иод. После охлаждения раствора избыток I_2 убирают, добавляя в небольших количествах фенол и раствор NaOH до полного обесцвечивания раствора. Затем в раствор приливают ~3 мл раствора HCl (C=1 мол·л$^{-1}$) и выделившийся иод сразу оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$ (избыток фенола не мешает определению).

Реакция (2) протекает практически до конца, о чем свидетельствует проведенный для указанных в методике концентраций расчет. $[OH^-]=1{,}7\cdot10^{-5}$ моль/л, т. е. $\sim2\cdot10^{-2}\%$.

Таблица 4

№ п/п	Рабочая мера	C_{NaOH} моль/л	$S^2_{\bar{c}}$	n	Индикатор
1	I_2	0,1003	$4{,}4\cdot10^{-8}$	10	—
2	HCl	0,1003	$4\cdot10^{-8}$	5	Фенолфталеин
3	$KHC_8H_4O_4$	0,1007	$3{,}0\cdot10^{-9}$	7	То же
4	адипиновая кислота	0,1006	$4{,}0\cdot10^{-8}$	5	„ „
5	$KH(IO_3)_2$	0,0990	$1{,}7\cdot10^{-9}$	5	„ „

В табл. 4 сопоставлены результаты измерения концентрации NaOH, полученные различными основными веществами, рекомендуемыми в [5]. Заниженное значение концентрации NaOH, полученное при использовании $KH(IO_3)_2$, может быть результатом нестехиометрического состава соли. Остальные результаты определения C_{NaOH} совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Таким образом, иод может быть использован как единая рабочая мера при измерении концентрации растворов сильных кислот и оснований.

Список литературы: 1. *Комарь Н. П.* О передаче основной химической единицы измерения в практику.—Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 2, с. 139—141. 2. *Комарь Н. П., Козаченко А. Г.* О иодной единице массы и ее возможной роли в титриметрии. — Журн. аналит. химии, 1978, **33**, № 10, с. 2060—2061. 3. *Комарь Н. П., Козаченко А. Г.* Метрологическое обоснование применимости раствора тиосульфата натрия в качестве образцовой рабочей меры в титриметрии. — Журн. аналит. химии, 1981, **36**, № 4, с. 646—649. 4. *Комарь Н. П., Вовк С. И., Васильева Т. В., Рубцов М. И.* Обеспечение единства химических измерений. — Изв. вузов, 1982, **25**, № 7, с. 787—789. 5. *Кольтгоф И. М., Белчер Р. Ю., Стенгер В. А., Матуяма Дж.* Объемный анализ. — М.: Госхимиздат, 1961. — 840 с. 6. *Smith G. S.* The Iodometric Determination of Alkali. — Analyst, 1937, **62**, p. 590—596.

Поступила в редколлегию 05.11.82.

УДК 543.257.1

Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук,
В. Н. КЛЕЩЕВНИКОВА,
А. И. ТИСЛЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ Na^+-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭСЛ-51-07 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Прямое потенциометрическое определение ионов в многокомпонентных растворах с помощью ионселективных электродов (ИСЭ) осложнено влиянием ионов солевого фона. Это влияние обусловлено невысокой селективностью ИСЭ и спецификой градуировочной функции — в потенциометрии, в отличие от других методов анализа, аргументом градуировочной функции является активность, а не концентрация ионов.

Стеклянные электроды ЭСЛ-51-07 используют для потенциометрического определения ионов натрия при анализе почв и вод в медико-биологических исследованиях [1, 2]. Анализируемые объекты наряду с ионами Na^+ содержат ионы K^+, NH_4^+, Ca^{2+}. Чтобы выявить погрешность определения Na^+-ионов в растворах сложного солевого состава, необходимо оценить селективность ИСЭ и изучить характер зависимости коэффициентов активности f_{Na} от ионной силы и природы солевого фона.

Исследования селективности ИСЭ базируются на уравнении Никольского, которое описывает электродную функцию ИСЭ в растворе, содержащем первичные A и мешающие ионы B (при $z_A = z_B = 1$):

$$E = E^{\varnothing} + \frac{2{,}303RT}{F} \lg (a_A + K_{A,B}^{Pot} a_B). \qquad (1)$$

Здесь E — ЭДС; $E^{\varnothing}$ — постоянная составляющая ЭДС; a_A, a_B — активности первичных и мешающих ионов; $K_{A,B}^{Pot}$ — коэффициент селективности.

Для определения коэффициентов селективности предложены методы [3—6], однако значения $K_{A,B}^{Pot}$, полученные разными методами и при разных концентрациях первичных и мешающих

ионов, не согласуются между собой. Причиной этого, по мнению ряда авторов, является несовершенство методов определения $K_{A,B}^{Pot}$ и приближенность уравнения (1) по отношению к электродным функциям мембранных ИСЭ. Чтобы решить вопрос о соответствии электродной функции ИСЭ уравнению (1), необходимы обоснованные, лишенные систематических погрешностей методы изучения селективности. Основными погрешностями методов, обычно применяемых для определения коэффициентов селективности, являются изменения коэффициентов активности ионов A и B, диффузионных потенциалов при изменении концентрации растворов в серии, используемой для определения $K_{A,B}^{Pot}$. В подавляющем большинстве случаев мешающее влияние исследуют при переменной ионной силе, на что указывали Шринивасан и Речниц [5]. В некоторых работах для стабилизации ионной силы наряду с исследуемыми ионами A и B вводят третий компонент — фоновый электролит, игнорируя возможность того, что ионы фонового электролита также могут вносить определенный вклад в смешанную электродную функцию ИСЭ.

Наши исследования селективности Na^+-селективных электродов основаны на принципе постоянной ионной силы. В серии растворов, содержащих хлорид натрия и соль одного из мешающих ионов B, концентрации c_{Na} и c_B изменяются так, что $I = \text{const}$. При $z_B = 1$ и $I = c_{Na} + c_B$. При этом

$$E^{\varnothing} + \frac{2{,}303\,RT}{F} \lg f_{Na} = D = \text{const}; \qquad (2)$$

тогда, как следует из уравнения (1), в диапазоне концентрации ионов натрия, где

$$K_{Na,B}^{Pot}\, c_{B,i} \ll c_{Na,i}, \qquad (3)$$

величина

$$E_i' = E_i - \frac{2{,}303\,RT}{F}$$

тоже должна быть постоянной и равной D. В том диапазоне $c_{Na,i}$, где мешающее влияние ионов B существенно сказывается на э. д. с. и неравенство (3) не выполняется,

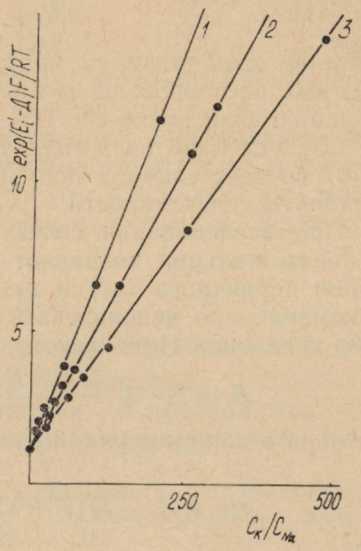
$$E_i' = D + \frac{2{,}303\,RT}{F} \lg\left(1 + K_{Na,B}^{Pot} \frac{f_B}{f_{Na}} \frac{c_{B,i}}{c_{Na,i}}\right). \qquad (4)$$

При $I = \text{const}$ $f_B/f_{Na} = \text{const}$; включаем его в значение $K_{Na,B}^{Pot}$ при данной ионной силе:

$$\exp\{(E_i' - D)\,F/RT\} = 1 + K_{Na,B}^{Pot} \frac{c_{B,i}}{c_{Na,i}}. \qquad (5)$$

Таким образом, при соответствии экспериментальных данных уравнению Никольского $\exp\{(E_i'-D)F/RT\}$ линейно зависит от отношения концентраций мешающего и первичного ионов.

Селективность электродов ЭСЛ-51-07 в присутствии ионов K^+ исследовалась в растворах, содержащих от $1{,}0\cdot10^{-4}$ до 0,1 моль/л NaCl и KCl при ионных силах 0,1 моль/л; 0,3 моль/л и 0,5 моль/л. При этом отношение c_K/c_{Na} изменялось от 0,25 до 5000. Как видно из рисунка при $I=\text{const}$ экспериментальные данные соответствуют уравнению Никольского. Рассчитанная по этим данным $K^{Pot}_{Na,K}$ практически на всем исследованном интервале значений c_K/c_{Na} изменяется лишь случайным образом и обнаруживает заметную тенденцию к снижению только при $\exp\{(E_i'-D)\times\times F/RT\}-1<0{,}5$.



Зависимость величины $\exp\{(E_i'-D)F/RT)$ от c_K/c_{Na} при разных ионных силах. $1=0{,}1$ моль/л; $2=0{,}3$; $3=0{,}5$ моль/л

При увеличении ионной силы коэффициент селективности $K^{Pot}_{Na,K}$ уменьшается (табл. 1), т. е. мешающее влияние ионов калия на потенциал стеклянного электрода снижается.

В табл. 2 представлены результаты аналогичных исследований для NH_4^+ и Li^+-ионов. Селективность ИСЭ по отношению к ионам Li^+ исследовалась с точки зрения возможного приме-

Таблица 1

I, моль	c_K/c_{Na}	$K^{Pot}_{Na,K}\cdot10^2$	n	$S_K\cdot10^2$
0,1	от 0,25 до 1000	5,7	7	0,4
		5,8	7	0,2
0,3	от 2 до 3000	4,6	8	0,5
		4,1	8	0,4
0,5	от 4 до 5000	2,9	8	0,2
		2,9	8	0,3

нения литиевых солей в качестве фоновых электролитов в методиках прямой ионометрии при постоянной ионной силе. Данные табл. 2 позволяют выбрать такие добавки литиевых солей,

Таблица 2

Состав раствора ур. (9)	I электрод		II электрод	
	$K^{Pot}_{Na,B}\cdot 10^2$	$S_K\cdot 10^2$	$K^{Pot}_{Na,B}\cdot 10^{-2}$	$S_k\cdot 10^{-2}$
$NaCl+NH_4Cl$	1,6	0,1	1,3	0,2
$NaCl+NH_4NO_3$	1,4	0,4	1,2	0,3
$NaCl+LiCl$	2,1	0,3	1,9	0,4

которые, стабилизируя ионную силу анализируемых и стандартных растворов, не оказывают мешающего влияния на Na^+-функцию электродов ЭСЛ-51-07.

Следует отметить, что для двух различных образцов ЭСЛ-51-07 во всех случаях получены практически одинаковые коэффициенты селективности.

При исследовании селективности ЭСЛ-51-07 по отношению к ионам кальция возникает проблема, связанная с учетом зарядов первичного (z_A) и мешающего (z_B) ионов. ИЮПАК [6] рекомендовано использовать при $z_A \neq z_B$ следующую модификацию уравнения Никольского:

$$E = E^{\varnothing} + \frac{2{,}303\,RT}{F}\lg\left(a_A + K^{Pot}_{A,B}\,a_B^{z_A/z_B}\right), \qquad (6)$$

которая в нашем случае приводит к зависимости

$$\exp\{(E'_i - D)F/RT\} = 1 + K^{Pot}_{Na,Ca}\frac{(c_{Ca,i})^{1/2}}{c_{Na,i}}. \qquad (7)$$

Наряду с уравнением (6) в некоторых работах [7] используют уравнение

$$E = E^{\varnothing} + \frac{2{,}303\,RT}{z_A F}\lg\left(a_A + Ka_B\right) \text{ при } z_A \neq z_B, \qquad (8)$$

где K — параметр селективности, соответствующий «принципу равного сродства» [7]. Из (8) следует

$$\exp\{(E'_i - D)F/RT\} = 1 + K\frac{c_{Ca,i}}{c_{Na,i}}. \qquad (9)$$

При обработке экспериментальных данных, полученных при измерениях с ЭСЛ-51-07 в растворах, содержащих NaCl и $Ca(NO_3)_2$, оказалось, что уравнения (7) и (9) одинаково хорошо описывают соответствующие зависимости; относительные стандартные отклонения полученных средних значений $K^{Pota}_{Na,Ca}$ и K почти одинаковы (табл. 3). Обе величины в одинаковой мере обнаруживают тенденцию к уменьшению при $\exp\{(E'_i - D)F/RT\} - 1 < 0{,}2$.

Таким образом, уравнение (9) в условиях данного эксперимента не имеет никаких преимуществ перед рекомендованной ИЮПАК модификацией [6].

Таблица 3

c_{Na}, моль/л	E'_i	$\exp\{(E'_i-D)F/RT\}$	$K^{Pot}_{Na,Ca}\times 10^3$	$K\cdot 10^3$
$1\cdot 10^{-4}$	0,1894	5,230	1,34	4,2
$5\cdot 10^{-4}$	0,1628	1,857	1,36	4,3
$1\cdot 10^{-3}$	0,1565	1,453	1,43	4,5
$2\cdot 10^{-3}$	0,1520	1,219	1,39	4.4
$4\cdot 10^{-3}$	0,1493	1,098	1,25	4,0

при $n=4$ $\bar{K}^{Pot}_{Na,Ca}=1{,}38\cdot 10^{-3}$; $S_k=0{,}04\cdot 10^{-3}$; $\bar{k}=4{,}4\cdot 10^{-3}$; $S_k=0{,}1\cdot 10^{-3}$

На основании данных о коэффициентах селективности можно выбрать условия изучения зависимости $\lg f_{Na}$ от ионной силы и природы солевого фона. При этом $c_{Na}=\text{const}$, а ионная сила раствора изменяется добавками одного из исследованных электролитов так, чтобы

$$c_{Na} \gg K^{Pot}_{Na,B}c_B.$$

Значения $K^{Pot}_{Na,B}$ позволяют оценить систематическую погрешность определения Na^+-ионов в растворах, содержащих мешающие ионы, при наличии данных о преобладающем содержании одного из мешающих ионов в таком растворе.

Список литературы: 1. *Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионоселективные электроды. — Л.: Химия, 1980. — 240 с. 2. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. — М.: Мир, 1980. — 283 с. 3. *Pungor E., Toth K.* Selectivity coefficients of ion-selective electrodes. — Pure and Appl. Chem., 1979, **51**, № 9, p. 1913. 4. *Moody G. J., Thomas I. D. R.* Selectivity and sensitivity of ion-selective electrodes. — In: Ion-Sel. Electr. Symposium, Matrafüred Hung. 1972/Ed. Pungor E. Acad. Kiado, 1973, p. 97. 5. *Srinivasan K., Rechnitz D. A.* Studies on selectivity liquid membranes ion-selective electrodes. — Anal. Chem., 1969, **41**, p. 1203. 6. Recomendations for publisching manuscripts on ion-selective electrodes.—IUPAC Inform. Bull., 1978, **1**, p. 69. 7. *Catrall R. W., Drew D. M.* Some alkylphosphoric acid esters in coatedwire calcium ion-selective electrodes. — Anal. Chim. acta, 1975, **77**, p. 9.

Поступила в редколлегию 03.11.82.

УДК 543.422.5

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук,
А. В. ДРОЗД,
Л. Ф. ГРЕБЕНЮК

СОВМЕСТНОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ

Математическое обоснование метода совокупного спектрофотометрического определения концентраций компонентов в сложных смесях приведено ранее [1, 2].

Неизвестные концентрации спектрофотометрических измерений вычисляют решением системы уравнений

$$A_i = l \sum_j \varepsilon_{ij} C_j \qquad (1)$$

методом Фирордта, если число (i) выбранных длин волн для измерения A равно числу неизвестных концентраций (j), или решением переопределенной системы уравнений, если число длин волн больше числа неизвестных концентраций.

Однако возможности и достоинства спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей исследованы в основном применительно к органическому анализу, а в варианте фотоколориметрическом (фильтрфотометрическом) этот метод использовался незаслуженно редко. Цель работы — на экспериментальном примере показать по возможности в общей форме особенности фильтрфотометрического варианта совокупного определения компонентов смеси и сравнить его с раздельными фотометрическими определениями.

Как пример использована система с тремя поглощающими компонентами: реагентом R и двумя комплексами металлов M_1 и M_2 с этим реагентом. При количественном превращении ионов металлов в комплексы металл—реагент состава $1:n$ и $1:m$ соответственно закон Бугера имеет вид

$$A_i = \varepsilon_{iM_1} C_{M_1} + \varepsilon_{iM_2} C_{M_2} + \varepsilon_{iR} (C_R - nC_{M_1} - mC_{M_2}) =$$
$$= (\varepsilon_{iM_1} - n\varepsilon_{iR}) C_{M_1} + (\varepsilon_{iM_2} - m\varepsilon_{iR}) C_{M_2} + \varepsilon_{iR} C_R = \varepsilon'_{iM_1} C_{M_1} +$$
$$+ \varepsilon'_{iM_2} C_{M_2} + \varepsilon_{iR} C_R, \qquad (2)$$

где A_i — отношение оптической плотности к длине поглощающего слоя; индекс i — номер используемого светофильтра; C_R— общая молярная концентрация реагента; C_{M_1} и C_{M_2} — две неизвестные концентрации металлов; ε_{iM_1}, ε_{iM_2}, ε_{iR} — коэффициенты молярного поглощения соответствующих частиц:

$$\varepsilon'_{iM_1} = \varepsilon_{iM_1} - n\varepsilon_{iR}, \quad \varepsilon'_{iM_2} = \varepsilon_{iM_2} - m\varepsilon_{iR}.$$

В поставленном нами эксперименте использован реагент H_2R 1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), металлы Co^{2+} и Ni^{2+}. Для создаваемого при измерении pH=9,5 при избытке реактива доминируют ионы HR^-, CoR_2^{2-}-NiR_2^{2-}. Значения $n=m=2$ определены методом изомолярных серий.

В фильтрфотометрическом варианте измерения A формальный подход к совокупному определению концентраций в смеси, очевидно, тот же, однако предварительное измерение условных коэффициентов молярного поглощения имеет свои особенности.

Прежде всего необходимо знать хотя бы полуколичественные спектральные характеристики используемых светофильтров. В паспорте к интерференционным светофильтрам колориметра АI-ЕЦ2-С такие характеристики, к сожалению, отсутствуют, на рис. 1 кривые пропускания светофильтров измерены нами на

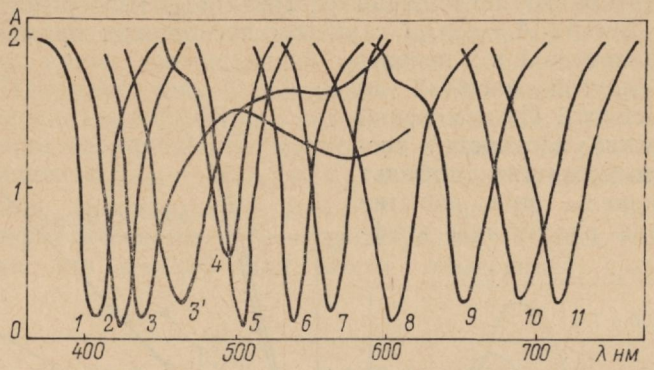


Рис. 1. Области пропускания интерференционных светофильтров к фотоколориметру А1ЕЦ2

спектрофотометре СФ-16. Из рис. 1 видно, что некоторые светофильтры (*3* и *3'*) использовать затруднительно из-за влияния побочных интерференционных полос пропускания.

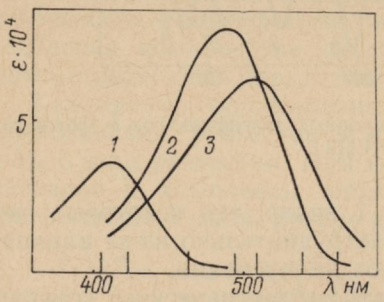
Для подготовки методики фильтрфотометрического совокупного определения компонентов смеси нужно знать область поглощения реагента и соответствующих комплексов металлов. На рис. 2 приведены измеренные на спектрофотометре коэффициенты молярного поглощения для комплексов никеля и кобальта с ПАР (стрелками показаны максимумы пропускания светофильтров).

Из рис. 1 и 2 видно, что 7 из 11 светофильтров, прилагаемых к прибору А1-ЕЦ2-С, пропускают в области поглощения интересующих нас частиц, и, следовательно, измеряя A с двумя рационально выбранными светофильтрами, можно определить C_{Ni} и C_{Co} методом Фирордта или, используя семь светофильтров, переопределенную систему (2) решить способом наименьших квадратов.

В обоих случаях необходимо предварительно измерить коэффициенты молярного поглощения комплексов металлов и реагента для всех семи светофильтров. Естественно, они не будут совпадать с коэффициентами на рис. 2. Кроме того, для каждого фильтра и для каждой из поглощающих частиц нужно экспериментально определить минимальную концентрацию, начиная с которой отклонения от закона Бугера за счет немонохроматичности светового потока, рассеянного света и других причин начнут заметно превышать погрешности измерения A

при увеличении концентрации соответствующей поглощающей частицы.

На рис. 3 приведены графики $A - C_R$ для реагента, из которых оценена область подчинения закону Бугера, и в этой области по нескольким концентрациям определены коэффициенты молярного поглощения реагента ε_{iR}, непосредственно из закона Бугера $A_i = \varepsilon_{iR} C_R l$ с учетом поглощения примесей (для светофильтров 1 и 2 использован другой масштаб по оси абсцисс). Из измерений оптических плотностей систем, содержащих кобальт или никель, при избытке реактива рассчитаны коэффициенты молярного поглощения комплексов металлов для разных концентраций реагента



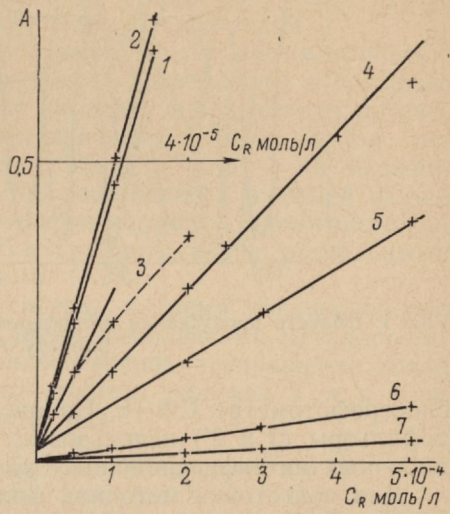


Рис. 2. Спектры поглощения пиридилазореазорцина — *1* и его комплексов с ионами никеля (II) — *2* и кобальта (II) — *3* при pH=9,5 и области пропускания (↑), используемых в анализе светофильтров

Рис. 3. Проверка выполняемости закона Бугера при определении условных коэффициентов молярного погашения реагента при разных светофильтрах

$$\varepsilon_{iM} = [A_i - \varepsilon_{iR}(C_R - 2C_M)]/C_M. \quad (3)$$

На рис. 4 приведен пример построения графиков для комплексов никеля при концентрации реагента $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для других концентраций реагента графики должны быть смещены параллельно ординате, если за счет изменения

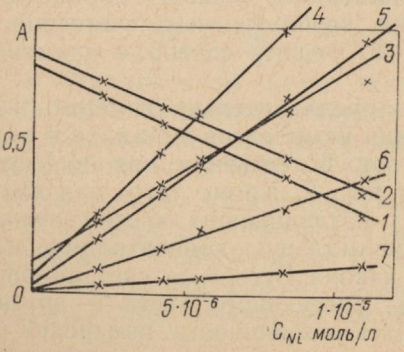


Рис. 4. Проверка выполняемости закона Бугера при определении условных коэффициентов молярного погашения комплексов никеля с ПАР при соответствующих светофильтрах

концентрации реагента в системе не возникают другие продукты.

Согласно уравнению (2) на оси ординат графики A_i — C_M (моль/л) при $C_M \to 0$ (рис. 4) отсекают отрезок, который можно определить заранее, если ε_{iR} уже измерен, и использовать эту точку при построении графиков A_i — C_M, моль/л. Концентрация реагента при построении графиков не должна выходить из ранее определенной области соблюдения закона Бугера. Например, рис. 3 показывает, что концентрацию реагента в случае светофильтра 3 нельзя брать выше $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Условные коэффициенты молярного погашения реагента ε_{iR} и коэффициенты $(\varepsilon_{iM} - 2\varepsilon_{iR}) = \varepsilon'_{iM}$, входящие в уравнение (2) (i — номер светофильтра, $\Delta = S_{\bar{\varepsilon}} t_\alpha$, где $S_{\bar{\varepsilon}}$ — дисперсия среднеарифметического; t_α — коэффициент распределения Стьюдента для $\alpha = 0{,}95$ для шести измерений), приведены в табл. 1.

Таблица 1

i	$(\varepsilon_{iR} \pm \Delta)10^{-4}$	$(\varepsilon_{iNi} \pm \Delta)10^{-4}$	$(\varepsilon_{i\,Co} \pm \Delta)\,10^{-4}$
1	2,20 ±0,02	—2,8 ±0,2	—3,4 ±0,3
2	2,35 ±0,02	—2,7 ±0,1	—3,2 ±0,1
3	0,30 ±0,004	4,0 ±0,1	3,4 ±0,15
4	0,136±0,002	7,79±0,05	6,03±0,05
5	0,080±0,002	5,39±0,04	5,34±0,05
6	0,025±0,001	2,65±0,03	4,30±0,04
7	0	0,85±0,01	2,48±0,03

Сравнивая результаты измерения оптической плотности в искусственных смесях со значениями, рассчитанными по уравнению (3) (табл. 2), при следующих значениях концентраций в моль/л:

Таблица 2

$C_{Ni} = 6{,}15 \cdot 10^{-6}$	$C_{Ni} = 3{,}07 \cdot 10^{-6}$	$C_{Ni} = 6{,}15 \cdot 10^{-6}$;
$C_{Co} = 2{,}92 \cdot 10^{-6}$	$C_{Co} = 5{,}85 \cdot 10^{-6}$	$C_{Co} = 5{,}85 \cdot 10^{-6}$;
$C_R = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$C_R = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$C_R = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$,

№ фильтра	$A_{расч}$	$A_{изм}$	$A_{расч}$	$A_{изм}$	$A_{расч}$	$A_{изм}$
1	0,275	0,295*	0,265	0,29		
2	0,329	0,325	0,318	0,32		
3	0,420	0,45	0,397	0,43	0,595	0,62
4	0,689	0,69	0,624	0,625	0,897	0,895
5	0,507	0,505	0,496	0,50	0,681	0,68
6	0,295	0,295	0,338	0,34	0,426	0,43
7	0,124	0,125	0,172	0,17	0,197	0,20

* В соответствии с точностью измерения A значения округлены в пределах $5 \cdot 10^{-3}$.

видим, что для фильтров 3 и 1 они не совпадают. Очевидно, для фильтра 3 (рис. 1) это объясняется спектральной характеристикой, а для фильтра 1 — большими погрешностями определения ε_{1M}, так как в этой области спектра основной вклад в оптическую плотность вносит реагент, а значение ε_{1M} для комплексов никеля и кобальта малы.

Измеренные коэффициенты молярного поглощения использованы для совокупного определения никеля и кобальта в ферромагнитном сплаве «алнико» с предварительным отделением меди электролизом и железа экстракцией метилгексилкетоном в виде галогенидокислоты [3].

Выбранный объект для опробования не является удачным, так как при содержании 12,45 и 19,7% они обычно с большей точностью определяются гравиметрическим или титриметрическим методами. Разработка таких методик, разумеется, целесообразнее для определения малых концентраций ионов металлов. С другой стороны, из-за отсутствия соответствующих стандартных образцов установить действительные концентрации в анализируемом материале с использованием независимых и точных методов в данном случае легче.

Навеску сплава около 0,1 г или 0,2 г (см. ниже) растворяли в 15 мл смеси кислот (160 мл HNO_3 концентрированной, 180 мл H_2SO_4 концентрированной и 600 мл воды), кипятили до удаления окислов азота и разбавляли водой до 100—150 мл, добавляли 5 мл раствора NH_4NO_3 (с массовой концентрацией 500 г/л), 10 мл раствора с массовой долей 50% винной кислоты, несколько кристаллов мочевины и из полученного раствора выделяли медь в течение 15—20 мин при силе тока 1—1,5 А и напряжении 2 В на платиновые электроды. После электролиза раствор переводили в мерную колбу вместимостью 250 мл, брали аликвоту объемом 50 мл, добавляли 5 мл пергидроля (30%) для окисления железа, кипятили, охлаждали, добавляли 45—50 мл концентрированной HCl и экстрагировали железо метилгексилкетоном (3 раза по 20 мл). Водный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, аликвоту разбавляли в 40 раз и из полученного раствора отбирали 5 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляли соответственно массе навески 5 мл (0,1 г) или 10 мл (0,2 г). $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора ПАР доводили до метки фосфатным буфером с pH = =9,5 и измеряли оптические плотности полученного раствора с выбранными светофильтрами. Концентрация ПАР, как следует из уравнения (2), должна соответствовать массе. Буферные растворы и растворы других используемых реактивов очищали от примесей следов металлов с помощью 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) экстракцией образующихся комплексов металлов в хлороформ. Пиридилазорезорцин фирмы «Reanal»

очищали, как описано в [4]. Концентрации вычисляли из системы уравнений (2) по МНК.

Сравнение результатов определения никеля и кобальта, полученных по уравнению (3), с результатами (первые четыре колонки) определения кобальта с нитрозо-R-солью и роданидом [6], никель-весовым и экстракционно-фотометрическим методами с диметилглиоксимом [7] отражено в табл. 3 (МД — массовая доля).

Поскольку диапазон определяемых концентраций (табл. 3) невелик и нет очевидной связи значений дисперсий с концентрациями, измерения считали равноточными и при расчетах не вводили статистических весов.

Введение в расчет оптических плотностей, измеренных с фильтрами 1 и 3, как и следовало ожидать (см. табл. 2), приводит к большому смещению в значениях концентраций. Поэтому использовали расчетную матрицу, построенную по обычной схеме МНК [5, с. 91] для пяти остальных светофильтров при концентрации реагента $2{,}5\cdot10^{-5}$ моль/л, а при концентрации $5\cdot10^{-5}$ моль/л — для четырех, так как фильтры 1 и 2 при этой концентрации нельзя использовать вследствие высоких значений A в области поглощения реагента, при которых кажущиеся инструментальные отклонения от закона Бугера значительно превышают погрешности измерения A.

Концентрации вычисляли перемножением элементов прямоугольной расчетной матрицы, подготовленной предварительно, на матрицу — столбец оптических плотностей, измеренных по ходу анализа, например, для пяти светофильтров:

$$10^{-6}\begin{pmatrix} 5{,}065 & 21{,}533 & 1{,}719 & -18{,}056 & -18{,}216 \\ -8{,}179 & -15{,}087 & 3{,}670 & 22{,}030 & 20{,}369 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A_2 \\ A_4 \\ A_5 \\ A_6 \\ A_7 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix};$$

$$C_1=(5{,}065A_2+21{,}533A_4+1{,}719A_5-18{,}056A_6-18{,}216A_7)10^{-6}\ \text{моль/л};$$

$$C_2=(-8{,}179A_2-16{,}087A_4+3{,}670A_5+22{,}030A_6+20{,}363A_7)10^{-6}\ \text{моль/л}.$$

Аналогично для четырех светофильтров

$$C_1=(20{,}962A_4+0{,}771A_5-19{,}314A_6-19{,}140A_7)\,10^{-6}\ \text{моль/л};$$

$$C_2=(-14{,}166A_4+5{,}197A_5+24{,}032A_6+21{,}856A_7)10^{-6}\ \text{моль/л}.$$

В табл. 3 приведены рассчитанные концентрации никеля и кобальта для четырех независимых измерений (разные навески). Остаточную дисперсию измеряемого свойства (табл. 3,

колонка 2) при совокупном определении концентраций находили по формуле

$$S_A = \sum (A_i - A_p)^2/(K-2),$$

Таблица 3

Задано				Найдено						
Co		Ni		Co			Ni			
$C\cdot 10^6$ моль/л	МД, %	$C\cdot 10^6$ моль/л	МД, %	$C\cdot 10^6$ моль/л	МД, %	$\overline{\text{МД}}$, %	$C\cdot 10^6$ моль/л	МД, %	$\overline{\text{МД}}$, %	$S_A\cdot 10^2$
3,33	19,7 + 0,3	2,11	12,5 + 0,2	3,31	19,60	19,8 + 0,8	2,12	12,5	12,5 + 0,8	0,10
3,79		2,40		3,80	19,75		2,43	12,6		0,14
4,93		3,11		4,96	19,82		3,08	12,3		0,16
5,61		3,54		5,75	20,20		3,56	12,5		0,12

$\overline{\text{МД}}$ — усреднено для 4-х навесок.

где A_p — оптическая плотность, рассчитанная при подстановке C_{Ni} и C_{Co}, полученных при решении системы (2); K — число светофильтров.

После применения критерия Фишера для сравнения двух наиболее отличающихся значений дисперсии S_A^2 были объединены по измерениям для четырех навесок:

$$S_A^2 = \sum_{i=1}^{4} f_i S_{A_i}^2 \Big/ \sum_{i=1}^{4} f_i = 1{,}7\cdot 10^{-6}$$

и по полученным результатам рассчитаны соответствующие дисперсии определяемых концентраций

$$S_{Ni}^2 = d_{11} S_A^2 \text{ и } S_{Co}^2 = d_{22} S_A^2,$$

где d_{11} и d_{22} — диагональные члены обратных матриц;

$$B_5^{-1} = \begin{pmatrix} 1{,}1501 & -1{,}1287 \\ -1{,}1287 & 1{,}2079 \end{pmatrix} 10^{-9}; \quad B_4^{-1} = \begin{pmatrix} 1{,}1794 & -1{,}1760 \\ -1{,}1760 & 1{,}2843 \end{pmatrix} 10^{-9},$$

применяемых для расчета концентраций при измерении A с пятью или четырьмя светофильтрами соответственно; f — число степеней свободы.

Вследствие малых различий соответствующих элементов вышеприведенных обратных матриц дисперсии определяемых концентраций считали, используя B_4^{-1}:

$$S_{Ni}^2 = 1{,}179\cdot 10^{-9}\cdot 1{,}7\cdot 10^{-6}; \quad S_{Ni} = 4{,}7\cdot 10^{8} \text{ моль/л}$$

$$S_{Co}^2 = 1{,}284\cdot 10^{-9}\cdot 1{,}7\cdot 10^{-6}; \quad S_{Co} = 4{,}9\cdot 10^{8} \text{ моль/л}.$$

Интервальное значение Δ определяемых концентраций (табл. 3, колонки 7, 10) считали, применяя t-распределение с надежностью $P=0{,}95$ для $f=K-2=2$. Коэффициенты корреляции $r=-d_{12}(d_{11}d_{22})^{-\frac{1}{2}}$, рассчитанные для $f=3$ и $f=2$, указывают на статистическую значимость [8] корреляции определяемых концентраций.

Как видно из табл. 3, средневероятные концентрации кобальта и никеля, определяемые совокупно с помощью фильтрфотометра, хорошо совпадают с концентрациями этих элементов, полученными независимыми методами раздельных определений. Однако, как и следовало ожидать на основании общих положений статистики, интервальные значения этих величин «шире», чем при раздельных измерениях, но вполне соответствуют требованиям к фотометрическим определениям малых концентраций. Кроме того, система ион металла—реагент, используемая в данном случае, не является оптимальной из-за сильного наложения спектров поглощения комплексов ионов металла с реагентом (рис. 2). Во многих других случаях (дитизонаты металлов, роданиды вольфрама и молибдена и др.) точность совокупного определения концентраций может быть значительно выше.

Проблема оптимизации совокупного фильтрфотометрического определения компонентов смеси в общем такая же, как и при спектрофотометрических измерениях [5], за исключением некоторых особенностей. Изучение последних важно, так как совокупное фотометрическое определение компонентов в их смеси значительно снижает требования к избирательности органических реагентов, обеспечивающих низкий предел фотометрического обнаружения, уменьшает время проведения анализа за счет исключения иногда трудоемких процедур разделения компонентов и облегчает задачи построения систематического хода анализа сложных материалов.

Список литературы: 1. *Sternberg J. C., Stillo H. S., Schwendeman R. H.* Spectrophotometric analysis of Multicomponent Systems Using the Least Square Method in Matrix Form. — Analyt. Chem., 1960, **32**, № 1, 84—90. 2. *Васильев А. Ф.* О повышении точности количественного анализа многокомпонентных систем по спектрам поглощения. — Завод. лаб., 1965, **31**, № 6, с. 677—683. 3. *Золотов Ф. А., Иофа Б. З., Чукалин Л. К.* Экстракция галогенидных комплексов металлов.—М.: Наука, 1973. — 379 с. 4. *Перьков И. Г., Полковниченко И. Т., Чапланов П. Е.* Изучение равновесий протонизации в системах 1-(2-пиридилазо)-резорцин—вода. — Журн. физ. хим., 1974, **48**, № 4, с. 1005—1006. Деп. ВИНИТИ, № 7080—73. 5. *Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. — Л.: Химия, 1975. — 230 с. 6. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 502 с. 7. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. — М.; Л.: Химия, 1965. — 975 с. 8. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. — 247 с.

Поступила в редколлегию 21.12.81.