

Поступила в редакцию 10.12.83.

УДК 621.357 + 669.387

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, Г. В. ПЕНЦОВА,
канд. хим. наук, А. П. РАДЧЕНКОВА,
А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук,
А. А. ПРАВДА, Л. П. КЛЕПИКОВА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ. СООБЩЕНИЕ 5.

При введении в раствор нитрата меди небольших количеств $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$, $K_4P_2O_7$, HCl , H_2SO_4 , $C_{10}H_4O_8N_2Na_2$ (трилон Б) снижается скорость катодной реакции восстановления NO_3^- -ионов [1,2]. В результате этого относительная скорость электроосаждения меди, а следовательно, и катодный выход ее по току ($ВТ_kCu$) в такой же степени возрастает. Так же эффективно влияют исследованные вещества и на структуру электролитической меди.

Нами изучено влияние небольших концентраций винной кислоты и ее калийнатриевой соли (сегнетовой соли) на электроосаждение меди из растворов $Cu(NO_3)_2$. Электролиз проводили по методике, описанной в работе [1]. Все использованные вещества были квалификации х. ч. и ч. д. а.

В результате экспериментов установлено, что из подкисленного азотной кислотой раствора $Cu(NO_3)_2$, содержащего добавки указанных веществ, при определенных условиях можно выделить на катоде компактные мелкокристаллические светло-розовые блестящие медные покрытия.

В отличие от трилона Б винная кислота или сегнетовая соль обеспечивают сохранение качества покрытия в более широких пределах значений рН и, как следствие, более высокие $ВТ_kCu$ и толщины покрытий (табл. 1).

Обнаруженное в данном исследовании свойство трилона Б [2], винной кислоты и ее солей практически полностью устранять неблагоприятное влияние NO_3^- -иона на структуру электроосажденной меди обусловлено, по-видимому, способностью этих веществ связывать Cu^{2+} -ионы в прочие комплексы. Исходя из современных представлений о механизме электродных процессов, можно предположить, что образующиеся комплексонаты меди, адсорбирующиеся на границе раздела металл — раствор, не только вытесняют NO_3^- -ионы из двойного электрического слоя, но и участвуют непосредственно в катодном процессе. Последнее должно способствовать включению добавок в электролитические осадки.

Таблица 1

№ п/п	Концентрация добавки, моль/л	I_K А/м ²	ВТСн, %		δ мкм	рН
			ВТ _к	ВТ _а		
	<chem>C4H4O6NaK</chem>					
1	$0,5 \cdot 10^{-4}$	200	30,0	109,7	—	0,9
2	$0,5 \cdot 10^{-3}$	200	46,5	104,3	6,2	0,9
3	$0,5 \cdot 10^{-2}$	200	46,8	106,0	10,3	1,0
4	$1 \cdot 10^{-2}$	200	53,9	103,5	7,2	0,8
5	$2 \cdot 10^{-2}$	200	56,3	103,9	6,7	1,0
6	$4 \cdot 10^{-2}$	200	53,0	102,2	7,1	1,0
	<chem>C4H6O8</chem>					
7	$0,5 \cdot 10^{-2}$	200	78,7	101,9	10,5	1,5
8	$0,5 \cdot 10^{-2}$	200	82,2	100,1	21,9	1,6
9	$2 \cdot 10^{-2}$	200	89,1	103,9	11,9	1,45
10	$2 \cdot 10^{-2}$	200	89,3	101,0	23,8	1,6
11	$4 \cdot 10^{-2}$	400	85,5	100,9	11,4	1,4
12	$2 \cdot 10^{-2}$	400	93,0	100,0	24,8	1,9
13	$2 \cdot 10^{-2}$	400	95,7	101,5	76,5	2,1

Механизм действия указанных веществ и возможное их расхождение изучали путем радиометрического определения количеств, включенных в Си покрытия. С этой целью в электролит дополнительно вводили соответствующие соли или кислоты, содержащие радиоактивный изотоп C^{14} . Электролиз проводили в перемешиваемом электролите и в условиях принудительной конвекции с использованием магнитной мешалки. Количество внедренной добавки, соответствующее радиоактивному распаду меченной ее части, определяли, нанося на медный электрод известное количество радиоактивного раствора, высушивали и измеряли его активность на установке РПС-2-03Т со счетчиком СБТ7. Погрешность отдельного измерения не превышала 10%. Расчет количества включений в Си-осадок проводился согласно работе [3]. После электролиза электроды промывали в дистиллированной воде в течение 5 с. Установлено, что активность электролитической меди не меняется с увеличением продолжительности промывки до 30 мин. Электролиз проводили в растворе 0,125 моль/л Cu(NO3)2, HNO3, добавка. Микроструктура поверхности определялась с помощью микроскопа МИМ-8М.

В зависимости от условий электролиза, особенно от состава электролита, получаемые металлические покрытия содержат различные количества посторонних анионов (табл. 2—4). Трилон Б внедряется с большей скоростью. Количество включений определяется толщиной покрытия, величиной рН электролита, зависит от концентрации добавки в растворе и скорости осаждения металла. Скорость внедрения добавки резко падает

Таблица 2

№ п/п	I_K А/м²	ВТ _К Сu %	δ мкм	Количество включений в осадке, мг/см²	Скорость осажде- ния, мг/мин · см²
1	200	50,8	3,3	0,1555	0,17
2	200	47,8	5,8	0,2394	0,16
3	200	49,7	8,8	0,3072	0,16
4	200	48,6	11,3	0,3127	0,16
5	200	84,7	2,6	0,2054	0,31
6	200	84,9	5,2	0,2648	0,31
7	200	87,3	8,0	0,3353	0,32
8	200	86,6	10,6	0,3561	0,32
9	200	85,5	2,6	0,1532	0,31
10	200	82,9	5,0	0,2446	0,30
11	200	84,8	7,7	0,2875	0,31
12	200	87,1	10,6	0,3365	0,32
13	400	84,5	5,2	0,3156	0,62
14	400	91,6	16,2	0,4582	0,67
15	400	90,9	11,2	0,3888	0,67

Примечание. $[C_4H_6O_6] = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1—15); [ОП-7] = 0,2 г/л (8—15) pH = 0,8—0,9 (1—4), pH = 1,45—1,6 (5—15)

Таблица 3

№ п/п	ВТ _К Сu %	I_K А/м²	δ мкм	Количество включенного трилона Б в осадке, мг/см²	Скорость осаждения, мг/мин · см²
1	45,2	100	2,5	0,3331	0,075
2	46,1	100	5,1	0,5130	0,077
3	47,3	100	7,8	0,6762	0,078
4	48,1	100	10,6	0,7415	0,080
5*	38,6	200	2,1	0,2745	0,13
6*	43,7	200	4,9	0,4330	0,15
7*	45,6	200	7,6	0,7668	0,15
8*	44,2	200	9,9	0,7462	0,15
9	41,7	200	2,3	0,2338	0,14
10	42,9	200	4,8	0,4046	0,15
11	43,2	200	7,2	0,5314	0,15
12	43,8	200	9,7	0,6221	0,15
13	95,6	200	10,0	0,4229	0,32
14	101,3	200	4,5	фон	0,33
15	46,1	200	5,0	0,8712	0,13
16	47,2	200	9,7	0,9646	0,14
17	44,0	200	4,5	0,5139	0,15
18	93,0	200	9,8	0,4332	0,32
19	45,1	200	10,0	0,5587	0,15
20	50,6	200	2,8	0,4044	0,17
21	47,9	200	5,4	0,5982	0,16
22	50,2	200	8,5	0,7754	0,17
23	50,9	200	11,0	0,8521	0,17
24	46,2	300	2,6	0,1538	0,23
25	47,4	300	5,3	0,2725	0,24
26	46,5	300	7,8	0,3358	0,22
27	46,2	300	10,3	0,3576	0,22

Примечание. $[C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2] = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $1 \cdot 10^{-3}$ (18, 19); [НСI] = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (14), [ОП-7] = 0,1 г/л (20—23). pH = 0,8—0,9; 1,8(13), 2,2(18). Катод двухсторонний (15—19), * — опыты без перемешивания.

Таблица 4

№ п/п	ВТ _к Сu %	I_k А/м ²	δ мкм	Количество включенной С ₄ Н ₈ О ₆ в осадке, мг/см ²	Скорость осаждения, мг/мин · см ²
1	86,2	200	2,6	0,2870	0,32
2	88,0	200	5,4	0,4560	0,32
3	90,3	200	8,3	0,5278	0,33
4	88,6	200	10,9	0,5652	0,32
5*	85,1	200	2,6	0,2646	0,31
6*	80,3	200	4,7	0,4410	0,30
7*	80,8	200	7,5	0,5592	0,30
8*	83,8	200	10,3	0,5980	0,31
9	92,2	400	6,0	0,5577	0,72
10	95,5	400	11,7	0,6728	0,70
11	93,2	400	17,2	0,7161	0,68
12*	36,9	400	2,2	0,0971	0,27
13	100,0	500	6,3	0,5426	0,93
14	94,9	500	11,7	0,8373	0,85

Примечание. $[C_4H_8O_6] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. рН = 1,45—1,6.

* — опыты без перемешивания.

с увеличением толщины покрытия, хотя общее количество растет с толщиной. Увеличивается содержание трилона Б с ростом времени контакта выделяемого осадка с компонентами раствора и снижением скорости осаждения металла. При плотности тока 100—300 А/м² количество включений уменьшается примерно в 2 раза. То же самое наблюдается и при увеличении рН. В случае винной кислоты наблюдается рост включений как при увеличении скорости осаждения, так и рН. Последним объясняется более широкий предел величин рН, позволяющих получать покрытия с сохранением качества и возможность применения более высоких плотностей тока в отличие от трилона Б.

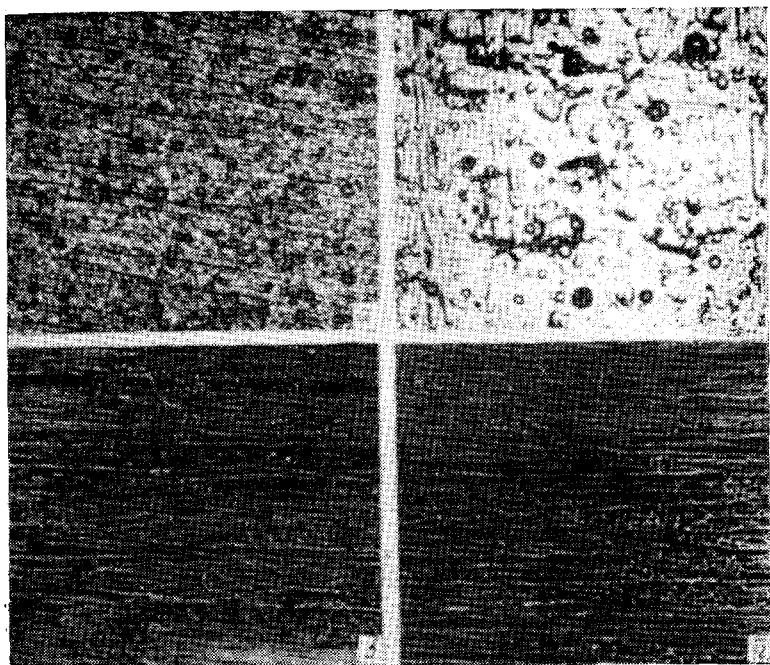
Присутствие ОП-7 в изучаемых системах интенсифицирует включение трилона Б в осадок и мало изменяет содержание винной кислоты, что объясняет механизм увеличения электрохимической стабильности растворов нитрата, содержащих трилон Б, при добавлении ОП-7 [2].

Рассматривая действие композиций посторонних анионов при получении блестящих покрытий, в частности композиции трилон Б + HCl, отмечаем, что получение в этом случае покрытий, характерных для растворов нитрата, содержащих только Cl-ион, связано с вытеснением первого за счет преимущественной адсорбции второго (табл. 3).

Отмечено более равномерное распределение винной кислоты между слоями и на поверхности осадка, особенно при содержании ее в растворе 0,02 моль/л.

Адсорбция добавки на границе раздела электрод—раствор и на поверхности растущего кристалла — одно из основных условий получения блестящих мелкокристаллических осадков.

ков. Адсорбирующиеся добавки образуют достаточно прочные связи с осадком при наложении поляризующего тока. Этот вывод подтверждается незначительным изменением радиоактивности электрода при увеличении продолжительности промывки до 30 мин (3—5 % убыль) и наличии только фоновой активности в случае 30-минутной выдержки медной подложки и осадка толщиной 5 мкм, полученного из обычного сернокислого электролита, в радиоактивных растворах без наложения тока.



Микрофотографии катодных осадков ($\times 210$). Добавка (моль/л): трилон Б $0,5 \cdot 10^{-2}$, pH 0,8 (а, б); винная кислота $2 \cdot 10^{-2}$, pH 1,45 (в, г). Толщина покрытия (мкм): 5 — а, б; 10 — в, г

Наряду с адсорбционными явлениями в определенных условиях электролиза наблюдаются и диффузионные ограничения подачи добавки к электроду, особенно для винной кислоты. Об этом свидетельствует резкое падение скорости внедрения при снятии принудительной конвекции ($I_k = 400$ А/дм², табл. 4); одновременно изменяется и качество осадка. Количество включений тесно связано со структурой осадка. Изменение структуры с увеличением толщины покрытия (см. рисунок) характеризуется снижением скорости внедрения добавки трилона Б и винной кислоты. Это можно объяснить тем, что введенные посторонние

анионы влияют не только на элементарный акт разряда металлоиона, но и на кристаллизационные стадии процесса электроосаждения металла.

Данные, полученные в настоящей работе, еще не позволяют однозначно определить, в каком состоянии исследуемые анионы попадают в электролитический осадок. Некоторые результаты экспериментов, полученные для покрытий, выделенных из растворов с добавкой трилона Б, свидетельствуют о внедрении комплекса ЭДТА с Cu. При кипячении этих осадков в дистиллированной воде спектрофотометрическим методом в этой воде после кипячения определяется указанный комплекс, количество которого коррелирует с убылью радиоактивности электрода, наблюдающейся при этом.

Список литературы: 1. *Влияние природы аниона на электроосаждение меди.* Сообщение 2/ Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др.—Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 292. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах, с. 23—28. 2. *Влияние природы аниона на электроосаждение меди.* Сообщение 3/ Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др. —Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 20—23. 3. *Двойной слой и электродная кинетика.* /А. Н. Фрумкин, В. Н. Андреев, Л. И. Богуславский и др.—М.: Наука, 1981. —376 с.

Поступила в редколлегию 22.11.83.

УДК 621.357.53

*Н. С. ОПАЛЕВА, В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,
В. В. КОЗИНЕЦ, канд. техн. наук*

АДГЕЗИЯ СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА ДИЭЛЕКТРИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДСЛОЕВ С РАЗЛИЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

При эксплуатации в условиях перепада температур 293—4,2 К к Рв-покрытиям, нанесенным на диэлектрик с использованием различных электропроводящих подслоев, предъявляются жесткие требования по сцепляемости. Реализация этих требований может быть обеспечена применением промежуточных слоев с различным характером проводимости (проводник, полупроводник) и высокой прочностью сцепления с основой.

С этой целью изучена адгезия различных подслоев (медь, сульфид свинца) и свинцовых покрытий, электроосажденных по этим подслоям на диэлектрики (стекло, кварц) из растворов различной природы, показано влияние предварительной химической и механической обработок поверхности диэлектрика на сцепляемость подслоев и свинцовых покрытий.

Измерения прочности сцепления металлических осадков с диэлектриком (σ) проводили с помощью методики, описанной в работе [1]. Результаты расчетов σ представлены в таблице и на рисунке.

Характеристика проводящего подслоя			Толщина Рв — покрытия, осажденного из ПФ-электролита, мкм	Толщина Рв — покрытия, осажденного из (ТФБ) электролита, мкм	Диэлектрик		
№ п/п	Природа	Толщина, мкм			стекло СТ-30, не шлифованное	кварц не шлифованный	кварц шлифованный
1	Cu	0,4—0,5	—	—	0,165	0,157	0,229
2	Cu*	0,7—0,8	—	—	—	—	0,181
3	Cu	0,3—0,4	3,3÷4,2	—	0,155	0,109	—
4	Cu	0,5—0,6	3,4÷3,8	—	—	—	>0,342
5	Cu	0,3—0,4	—	3,0÷3,2	0,067	0,043	—
6	Cu	0,6—0,7	—	2,9÷3,0	—	—	0,255
7	PbS	2,7—2,9	—	—	> 0,225	0,182	—
8	PbS	2,9—3,0	—	—	—	—	0,212
9	PbS	2,7—2,8	4,8÷5,4	—	0,156	0,257	—
10	PbS	2,6—3,0	5,0÷5,2	—	—	—	>0,393
11	PbS	2,7—3,0	—	32,8÷37,4	0,020	0,022	—
12	PbS	2,6—2,8	—	38,3÷55,0	—	—	0,239
13	PbS	2,8—3,0	4,7÷5,4	14,1÷15,3	0,261	0,278	—
14	PbS	2,8—3,0	5,3÷5,4	14,2÷15,0	—	—	>0,350

*Cu-слой осажден из раствора, не содержащего Ni^{+2} -ионов

Согласно данным таблицы, для слоя меди адгезия возрастает $\approx$ на 40 % в случае механически обработанной (шлифованной) поверхности диэлектрика (таблица, поз. 1). Осаждение меди на зеркальную поверхность диэлектриков из раствора, не содержащего Ni^{+2} -ионов, сопровождается отслаиванием покрытия (поз. 2) [2]. На предварительно шерохованной поверхности кварца удается химически осадить Cu-покрытие из раствора без добавок ионов никеля, но, как и следовало ожидать, адгезия его оказывается ниже, чем в случае использования раствора с Ni^{+2} -ионами.

Адгезия Рв—Cu покрытия мало снижается при нанесении свинца из ПФ (пирофосфатного) электролита на нешлифованную поверхность (поз. 3) по сравнению с σ для Cu-слоя (поз. 1) и возрастает в случае предварительной механической обработки (поз. 4). При нанесении свинца по Cu-подслою из ТФБ (тетрафтороборатного) электролита адгезия двухслойного покрытия снижается в 2,5 и 3,6 раза соответственно на нешлифованных стекле и кварце (поз. 5) по сравнению с σ для Cu (поз. 1). На механически обработанной поверхности сохраняется высокая сцепляемость покрытия (поз. 6).

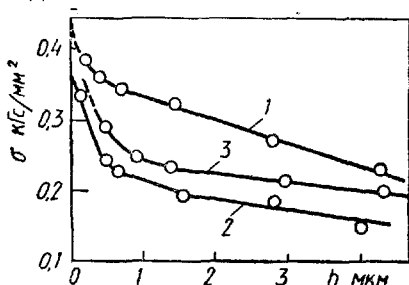
Аналогичен характер изменения сцепляемости к диэлектрику Рв-покрытий, осажденных из разных электролитов свинцевания по PbS-слою (поз. 7—14). Это подтверждается качественно результатами сцепляемости, представленными в таблице (поз. 7—10).

Экспериментально установлено, что адгезия Рв-покрытий, осажденных по PbS-подслою из ТФБ электролита на нешлифованной поверхности диэлектрика, в 9—10 раз ниже, чем самого PbS-слоя, хотя осаждали толстые (33—55 мкм) покрытия

(поз. 11). По-видимому, снижение адгезии в этом случае связано с химическим разрушением PbS-подслоя в процессе электроосаждения свинца.

Необходимо отметить результаты по адгезии Pb-покрытий, осажденных на нешлифованную поверхность диэлектрика по PbS-подслою последовательно из ПФ и ТФБ растворов. Адгезия их оказывается даже несколько выше (поз. 13), чем у PbS-слоев (поз. 7). Естественно, что еще более высокой адгезия оказывается в случае шлифованной поверхности.

По величине сцепления Pb-покрытий, осажденных по Pb-подслою последовательно из ПФ и ТФБ электролитов, можно



Влияние толщины PbS-слоя h (мкм), природы диэлектрика и вида его обработки на силу сцепления σ (кгс/мм²). 1 — СТ-30 (не шлифованный); 2 — кварц (не шлифованный); 3 — кварц шлифованный

утверждать, что при нанесении свинца из ПФ раствора химическое разрушение подслоя отсутствует, и поэтому адгезия его не снижается. Осажденный из ПФ-электролита свинец обеспечивает эффективную защиту PbS-подслоя от агрессивного воздействия раствора в процессе наращивания покрытия из ТФБ раствора. Отсюда следует, что для нанесения по PbS-подслою Pb-покрытий толщиной 20—30 мкм и с высокой адгезией можно рекомендовать режим последовательного осаждения металла

из пирогосфатного и тетрафтороборатного электролитов.

Сила сцепления Pb-покрытий, осажденных последовательно из ПФ и ТФБ растворов по PbS-подслою, сохраняющему высокую адгезию к диэлектрику, в итоге определяется собственной адгезией подслоя, которая, в свою очередь, зависит от его толщины. Поэтому изучено влияние на адгезию толщины PbS-слоя и видов обработки поверхности диэлектриков.

Как видно из рисунка, на нешлифованном стекле адгезия PbS-покрытия с толщиной снижается (кривая 1), что связано со спецификой формирования сульфидного слоя, который наносили путем многократного осаждения из новых порций раствора [1]. На необработанном механическим способом кварце адгезия слоев оказывается ниже, чем на стекле (кривая 2), поскольку поверхность кварца меньше растравливается на стадии химической обработки в HF. Механическая обработка кварца вызывает некоторое увеличение σ (кривая 3), однако адгезия оказывается ниже, чем на стекле.

Полученные результаты по сцепляемости PbS-слоев с диэлектриком позволяют установить условия нанесения на кварц и

стекло Рв-покрытий (из ПФ и ТФБ электролитов), которые при 4,2 К работают как система свинец — диэлектрик.

Список литературы: 1. Калугин В. Д., Опалева Н. С., Грицан Д. Н., Козинец В. В. Адгезия двухслойных покрытий сульфид свинца — свинец со стеклом. — Журн. прикл. химии, 1980, 53, № 8, с. 1759—1744. 2. Шалкаускас М. И., Ваишялис П.—А. Ю. Химическая металлизация пластмасс.— Л.: Химия, 1977. —168 с.

Поступила в редколлегию 10.12.83.

УДК 543.70

В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук, О. И. ЮРЧЕНКО,
Л. А. ЮРЧЕНКО

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ЖОМЕ, КОРМОВЫХ ДРОЖЖАХ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

Широкое распространение кальция в растительном и животном мире, его важная роль в процессах жизнедеятельности требует разработки экспрессных методов определения кальция в кормах и фармацевтических препаратах. Кальций чаще всего определяют классическими химическими методами [1—3]. Точность и правильность результатов атомно-абсорбционного определения кальция в жоме, кормовых дрожжах, глицерофосфате и лактате кальция зависят от первичных стандартов, с помощью которых градуируют приборы. Предварительное исследование веществ, предлагаемых в качестве стандартов, показало, что теноилтрифторацетонат кальция удовлетворяет требованиям, предъявляемым к стандартам в химическом анализе: 1) простой способ получения и очистки; 2) негигроскопичен, устойчив при длительном хранении в сухом виде и растворах; 3) высокая молярная масса; 4) достаточно растворим в воде и органических растворителях, что позволяет использовать его для стандартизации определений в водных и органических растворителях.

Подготовка проб к анализу. Пробы кормов для анализа отбирали согласно ГОСТам [4]; 1,5—2 г измельченного продукта помещают в платиновые тигли с крышками, которые постепенно перемещают к середине муфеля, увеличивая температуру до 450 °С, и выдерживают в течение 40 мин. Полученную после сжигания золу растворяют в 10 см³ HCl (1:3). Раствор отфильтровывают через фильтр, смоченный соляной кислотой, в мерную колбу вместимостью 100 см³. Остаток в тигле дважды обрабатывают горячей HCl (1:3), споласкивают несколько раз дистиллированной водой. Объем раствора в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор используют для определения кальция.

Навеску глицерофосфата и лактата кальция массой 0,4000 г растворяют при нагревании в 20 см³ дистиллированной воды в стакане вместимостью 100 см³. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и тщательно перемешивают; 1 см³ полученного раствора переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки и перемешивают. Полученный раствор используют для анализа.

Стандартные растворы кальция. Раствор А: 0,2 г теноилтрифторацетоната кальция растворяют в 100 см³ дистиллированной воды и тщательно перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 176 мкг кальция.

Раствор Б: 1 см³ раствора А переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают; 1 см³ раствора Б содержит 3,52 мкг кальция.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 см³ прибавляют по 3; 5; 7; 9 см³ стандартного раствора Б, что соответствует $1,056 \cdot 10^4$ г; $1,560 \cdot 10^4$ г; $2,464 \cdot 10^4$; $3,168 \cdot 10^4$ г кальция, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измерения проводят на атомно-абсорбционном анализаторе «Сатурн». Градуировочный график строят в координатах: концентрация ионов металла (C , мкг см³) — высота пика на диаграмме (h , мм).

Результаты определения кальция в кормах и фармацевтических препаратах приведены в таблице. Сходность метода охарактеризована величиной относительного стандартного отклонения единичного измерения (S_r), при $n=17$, полушириной доверительного интервала (δ) при таком же n и $P=0,95$:

Проба	$C_{Ca} \pm \delta \text{ мкг/г}$	S_r	$C_{Ca} \%$
Жем	$18,60 \pm 0,03$	0,011	1,86
Дрожжи кормовые	$21,00 \pm 0,04$	0,069	2,10
Глицерофосфат кальция	$71,08 \pm 0,07$	0,043	19,07
Лактат кальция	$40,10 \pm 0,01$	0,026	12,71

По методу добавок показано, что мультипликативная составляющая систематической погрешности методик не превосходит фона случайных погрешностей.

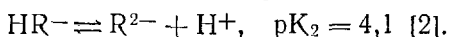
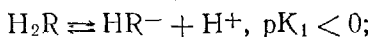
Список литературы: 1. Петухова Е. А. Зоотехнический анализ кормов. — М.: Колос, 1981. — 256 с. 2. Перельман Я. М. Анализ лекарственных форм. — Л., Медгиз, 1961. — 183 с. 3. Государственная фармакопея. — X.; М.: Медицина, 1968, с. 150—151. 4. Корма растительного происхождения. — ГОСТ 23637—79; ГОСТ 23638—79, ГОСТ 4808—75. — М.: Стандартиздат. — 40 с.

Поступила в редколлегию 02.12.83.

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

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАВНОВЕСИЕ В СЛОЖНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ СИСТЕМАХ. ИОНИЗАЦИЯ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО В АЦЕТОНОВОДНЫХ СМЕСЯХ

Изучение влияния ацетона на ионизацию индикаторов и красителей трифенилметанового ряда начато в работе [1]. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрали бромфеноловый синий (тетрабромфенолсульфофталеин), который в водном растворе ионизирует в две степени:



При переходе к ацетоноводным смесям можно ожидать уменьшения значений K_1 и K_2 . Представлялось важным подробнее проследить за характером влияния ацетона на ионизацию индикатора, а также на строение ионных и молекулярной форм.

Использовали препарат индикатора, очищенный по методике, данной в работе [3]*. Ацетон очищали по стандартной методике. При определении $\text{p}K_2$ использовали ацетатные буферы; pH измеряли стеклянным электродом в цепи с переносом:

ЭСЛ — 63 — 07 [исследуемый раствор || KCl, насыщенный | AgCl, Ag, которая калибровалась по водным стандартам. Рассчитывали $\text{p}K_2$ по уравнению

$$\text{p}K_2 = \text{pH} - \Delta + \lg \frac{[\text{HR}^-]}{[\text{R}^{2-}]} - 3 \lg f_1,$$

Δ — поправка на жидкостный потенциал и первичный эффект среды для протона [4]; f_1 — коэффициент активности однозарядного иона, рассчитанный по формуле

$$\lg f_1 = -A \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I});$$

A — параметр уравнения Дебая — Хюккеля; I — ионная сила раствора. Отношение концентраций ионных форм индикатора определяли спектрофотометрически. При массовой доле ацетона выше 70 % pH не измеряли, а $\text{p}K_2$ рассчитывали по уравнению

$$\text{p}K_2 = \text{p}K_{\text{нм}} + \lg \frac{[\text{HR}^-]}{[\text{R}^{2-}]} + \lg \frac{C(\text{NaOH})}{C(\text{нм}) - C(\text{NaOH})} - 2 \lg f_1,$$

где $K_{\text{нм}}$ — константа диссоциации монохлоруксусной кислоты; значения $\text{p}K_{\text{нм}}$ получены линейной интерполяцией данных [5] с пересчетом в молярную шкалу.

* Автор выражает благодарность С. А. Шаповалову за очистку красителя.

Для определения pK_1 кислотность создавалась при помощи хлорной кислоты:

$$pK_1 = -\lg [H^+] + \lg \frac{[H_2R]}{[HR^-]} - 2 \lg f_1,$$

где $[H^+]$ — равновесная концентрация ионов водорода, положенная равной аналитической концентрации кислоты.

При определении значений pK в качестве аналитических использовали длины волн в области максимумов HR^- и R^{2-} (для pK_1 и pK_2 соответственно). Погрешность при определении pK не превышала $\pm 0,1$ при доверительной вероятности 0,95. Результаты представлены ниже.

Массовая доля ацетона, %	pK_1	Массовая доля ацетона, %	pK_1	Массовая доля ацетона, %	pK_2
46,9	$\approx 0,2$	91,5*	3,36	3,9	4,23
73,6	$\approx 1,5$	92,7*	3,68	20,0	4,45
77,0*	1,70	93,8	4,11	46,9	5,28
82,0*	2,10	95,0	4,54	68,6	6,12
88,2*	2,66	96,3	5,15	82,0	7,3
90,0	3,14	97,5	$\approx 5,8$	90,0	8,0
				93,3	8,8

Измерения проведены при $25 \pm 0,5^\circ C$; * — при $21 \pm 1^\circ C$. При расчете pK_2 в 82%-ном, 90%-ном и 93,3%-ном ацетоне использованы значения pK монохлоруксусной кислоты: 6,77, 7,88 и 8,81 соответственно.

В изученных ацетоноводных смесях константам K_1 и K_2 отвечают переходы окраски: бесцветная — желтая и желтая —

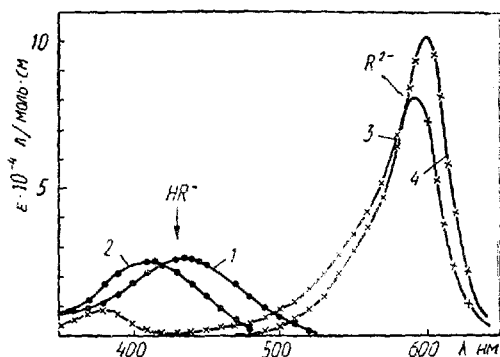


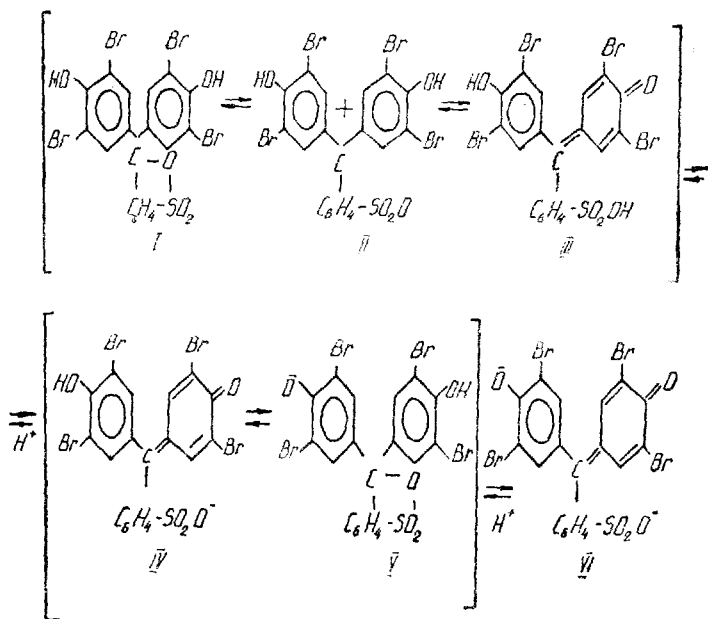
Рис. 1. Спектры ионных форм в 4%-ном (1, 3) и 94%-ном ацетоне (2, 4)

синяя соответственно. Спектры ионных форм в 4%-ном (1,3) и 94%-ном ацетоне (2,4) представлены на рис. 1. Значительное различие pK_1 и pK_2 позволяет провести измерение спектра HR^-

«по насыщению» при подходящей кислотности во всех ацетоно-водных смесях.

Поскольку определения проведены при малых ионных силах ($I < 0,01$), подсчет солевых эффектов проведен для «зарядных типов» [6] A^0 , B^- и A^- , B^{2-} при ступенчатой диссоциации H_2R . Значения pK_1 при массовой доле ацетона ниже 70 % являются грубыми оценками из-за неопределенности солевых эффектов в сравнительно концентрированных растворах $HClO_4$.

Зависимость pK_1 от обратной диэлектрической проницаемости (рис. 2) близка к линейной, особенно в той области смешанного растворителя, где пересольватация протона маловероятна. Для интерпретации этой зависимости рассмотрим строение ионных форм индикатора:



Форме HR^- следует приписать строение (IV), так как спектр HR^- в изученных смесях мало отличается от спектра в воде (по [7] $\lambda_{\text{макс}}$ 438 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ $2,6 \cdot 10^4$; по [2] $\lambda_{\text{макс}}$ 440 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ $2,56 \cdot 10^4$) и в ацетонитриле ($\lambda_{\text{макс}}$ 408 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ $2,5 \cdot 10^4$ [8]). Поэтому вероятность образования бесцветной структуры (V) [9] незначительна, и существование R^{2-} в виде бесцветной структуры также маловероятно. Возможно, что HR^- частично существует в виде (V) в хлорбензоле, анизоле, CCl_4 , $CHCl_3$, диоксане и этилацетате, поскольку в этих растворителях, по данным [10], $\epsilon_{\text{макс}} (HR^-) = (1,1-1,4) \cdot 10^4$.

При массовой доле ацетона свыше 70 % форма H_2R существует главным образом в виде внутреннего эфира (I) — на это указывает практически полное обесцвечивание ацетоноводных растворов индикатора при значительном повышении кислотности.

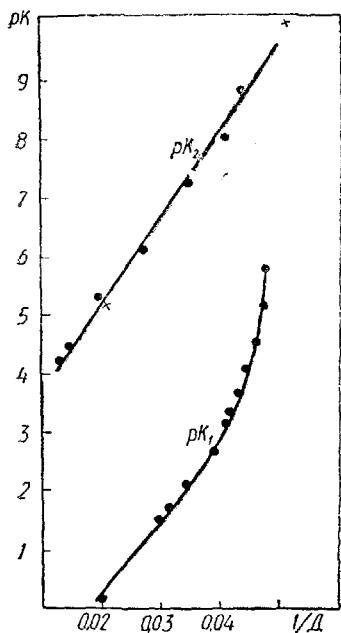


Рис. 2. Зависимость pK от обратной диэлектрической проницаемости

При меньших содержаниях ацетона судить о спектре H_2R трудно, так как из-за увеличения K_1 концентрация кислоты, необходимая для обеспечения 100 %-ного выхода H_2R , настолько велика, что возможно образование желтых продуктов взаимодействия кислоты с ацетоном.

Считается, что в водном растворе форма H_2R сульфоталейнов существует в виде цвиттериона (II) [6]; в CH_3CN форма H_2R бесцветна, но в качестве промежуточной структуры при переходе к HR^- рассматривается хиноид (III) [8]. Допустим существование в ацетоноводных смесях всех трех форм (при значительном преобладании (I)), тогда

$$\begin{aligned} pK_1 &= pK_{II} + \lg(1 + \\ &+ [III]/[II] + [I]/[II]) = \\ &= pK_{III} + \\ &+ \lg(1 + [II]/[III] + \\ &+ [I]/[III]). \end{aligned}$$

Здесь k — константа ионизации соответствующего таутомера с превращением в (IV). Хотя $[II] \ll [I] \gg [III]$, о соотношении $[II]/[III]$ прямой информации нет. Однако очевидно, что если $[III] \gg [II]$, то для pK_1 справедливо $pK_1 \approx pK_{III} + \lg [I]/[III]$, а если $[III] < [II]$, то $pK_1 \approx pK_{II} + \lg [II]/[II]$.

Исходя из представлений об эффектах среды для ионов и цвиттерионов, можно считать, что величина pK_{II} не должна существенно изменяться с ростом $1/D$ (ср. метилоранж в ацетоноводных смесях [11]), а pK_{III} должна линейно возрастать (поляризация хромофоров частиц (III) и (IV) [6], не рассматриваемая здесь, может еще больше усложнить ситуацию).

Для объяснения зависимости pK_1 от $1/D$, возможны следующие варианты:

1. H_2R состоит из (I) (в избытке) и (II); pK_{II} мало изменяется, а $\lg [II]/[II]$ растет практически линейно с увеличением $1/D$.

2. H_2R состоит из (I) (в избытке) и (III); pK_{III} растет линейно, а $\lg [I]/[III]$ не изменяется с увеличением $1/D$, т. е. при 74% ацетона дальнейшего смещения равновесия $(III) \rightleftharpoons (I)$ уже не происходит.

3. H_2R состоит из (I) (в избытке) и (III); как pK_{III} , так и $\lg [I]/[III]$ практически линейно растут с увеличением $1/D$.

Поскольку значение pK_1 увеличивается с ростом $1/D$ даже более резко, чем pK_2 , наиболее правдоподобными кажутся варианты 1 и 3. Еще сложнее система равновесий, если соотношение $[II]/[III]$ существенно изменяется в зависимости от содержания ацетона в смеси.

Линейность зависимости pK_2 от $1/D$ объясняется тем, что ионизация оксигруппы частицы (IV) подчиняется обычным закономерностям, а строение HR^- и R^{2-} не изменяется с варьированием концентрации ацетона. Данные работы [11], пересчитанные в молярную шкалу, обозначены на рис. 2 крестиками.

Список литературы: 1. Мчедлов-Петросян Н. О., Никишина Л. Е. Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Кислотно-основное равновесие флуоресцеина в системе вода (67%) — ацетон (33%). — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242, с. 44—50. 2. Комарь Н. П., Толмачев В. Н., Рыбина О. В. Спектрофотометрическое исследование бромфенолового синего (тетрабромфенолсульфоталейна) (I). — Тр. НИИ химии Харьк. ун-та, 1954, 12, с. 215—224. 3. Методы получения химических реактивов и препаратов. — М.: изд. ИРЕА, 1961, с. 5. 4. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. — Х.: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. — 152 с. 5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — Х.: Изд-во при Харьк. ун-те, 1959. — 958 с. 6. Бейтс Р. Определение pH. — Л.: Химия, 1972. — 398 с. 7. Thiel A. Über Alkaliempfind — lichkeit und Alkalifestigkeit bei Phthaleinen und Sulfonphthaleinen. — Z. anorg. Allg. Chem., 1929, 178, H. 1—3, S. 1008—1013. 8. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik S. Acid — Base Indicator Constants in Acetonitrile. — Analyt. Chem., 1967, 39, N 3, p. 315—320. 9. Lubs H. A., Acree S. F. On the Sulfonphthalein Series of Indicators and the Quinone — phenolate Theory. — J. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, p. 2772—2784. 10. Bell R. P., Bayles J. W. Indicator Measurements with Amines in Anisole and Chlorobenzene Solutions. — J. Chem. Soc., 1952, p. 1518—1524. 11. Петров С. М. Свойства цветных и флуоресцентных индикаторов в неводных растворителях: Автореф. дис.... канд. хим. наук. — Х., 1952. — 14 с.

Поступила в редколлегия 16.09.83.

УДК 543.70

С. И. ВОВК, канд. хим. наук

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КАЛЬЦИЙ-ИОНОВ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРЕ НИТРАТА НАТРИЯ

Значение кальция в технике, сельском хозяйстве, биологии, медицине общеизвестно [1, 2]. Применение новых методов исследования систем, содержащих Са, выявило ряд новых задач.

Возникла необходимость в измерении состава равновесных систем, содержащих Ca^{2+} -ионы и происходящие от них частицы, появилась потребность в измерении их активности, а также в коэффициентах активности Ca^{2+} -иона (f_{Ca}).

Настоящее исследование было предпринято с целью получения коэффициентов активности Ca^{2+} -ионов в растворе NaNO_3 в широком диапазоне ионных сил и значения произведения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (P). Одновременное применение к гетерогенной системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaNO}_3$ закона сохранения электронейтральности при $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$-[\text{CH}^-] + [\text{CaOH}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = -\varphi_{\text{ОН}}\omega l h^{-1} + \varphi_{\text{CaOH}}\eta P\omega^{-2}l^{-2}h + 2\varphi_{\text{Ca}}P\omega^{-2}l^{-2}h^2 = 0 \quad (1)$$

и уравнения растворимости (L) для $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$L = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] = \varphi_{\text{Ca}}P\omega^{-2}l^{-2}h^2 + \varphi_{\text{CaOH}}\eta P\omega^{-2}l^{-2}h \quad (2)$$

позволило совокупно рассчитать $P_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ и $\varphi_{\text{Ca}} = f_{\text{Ca}}^{-1}$ с помощью уравнения

$$P(\varphi_{\text{Ca}})_{I_i} = [(\varphi_{\text{ОН}})_{I_i}\omega h_{I_i}^{-1} - L_{I_i}](l)_{I_i}^2\omega^2 h_{I_i}, \quad (3)$$

полученного вычитанием (2) из (1) для всех использованных по измеренным L и pH и вычисленным l и $\varphi_{\text{ОН}}$ [3]. После логарифмирования выражения (3) и представления $\lg \varphi_{\text{Ca}}$ в виде функции от I уравнение обеспечивает вычисление $\lg P_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$, параметров a_{Ca} и b_{Ca} для расчета $\lg \varphi_{\text{Ca}}$.

Экспериментальная часть. Используемый для исследования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получали по методу, описанному в [4]. Все растворы готовили на дважды перегнанной воде ($\chi \leq 2 \times 10^{-6}$ ом $\cdot$ см $^{-1}$), освобожденной от CO_2 . Экспериментально установлено, что двух часов достаточно для насыщения системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. После установления равновесия жидкую фазу отбирали через стеклянный фильтр № 4. L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ определяли титрованием раствором HCl с феноловым красным. Использовали реактивы HCl и NaNO_3 квалификации х. ч. Измерение pH насыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проводили в цепи с водородным электродом [4], прокалбированной по [5], для которой $E^\circ = 0,1974$ В.

В результате измерений получены значения $\lg P_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = -5,12 \pm 0,03$ и параметры для расчета $\lg \varphi_{\text{Ca}}$: $a = 6,28 \pm 0,07$, $b = -0,19 \pm 0,02$.

Список литературы: 1. Фрумина Н. С., Кручкова Е. С., Муштакова С. П. Аналитическая химия кальция.—М.: Наука, 1974.—250 с. 2. Ионселективные электроды/Под ред. Р. Дарста.—М.: Мир, 1972.—430 с. 3. Комарь Н. П., Вовк С. И., Поднос В. Н. Измерение константы диссоциации аквокальций-иона.—Журн. физ. химии, 1977, 51, с. 1512—1513. 4. Комарь Н. П., Вовк С. И. Измерение параметров равновесия Ca -ионов, необходимых при использовании Ca -селективных электродов.—Журн. физ. химии, 1977, 51, с. 2037—2040. 5. Комарь Н. П. К вопросу об измерении коэффициентов активности отдельных

УДК 541.132

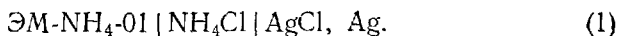
Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук, Е. А. РОМАНКО,
И. В. БАБИЧ

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ АММОНИЙ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Разработка метрологического обеспечения ионометрии включает исследования зависимости коэффициентов активности ионов от ионной силы и состава растворов. Для определения коэффициентов активности ионов, как показано в [1, 2], можно использовать данные потенциометрии с ионоселективными электродами. Полученные таким образом коэффициенты активности являются в известной мере инструментальными, так как включают составляющую диффузионного потенциала, изменяющуюся при изменении ионной силы раствора. Тем не менее эти данные пригодны для стандартизации ионометрических определений, если стандартизация жидкостных соединений обеспечивает воспроизводимость диффузионных потенциалов для растворов данного состава.

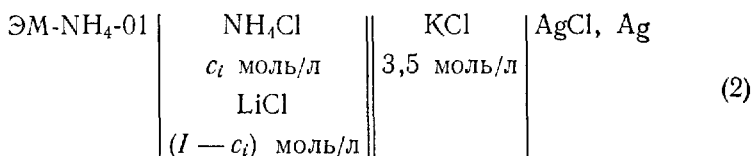
В [1] коэффициенты активности ионов определяли с помощью электродов, электродная функция которых не обнаруживала заметных отклонений от теоретической зависимости. В данной работе для определения коэффициентов активности NH_4^+ -ионов использованы мембранные электроды ЭМ- NH_4 -01. Угловой коэффициент электродной функции данных электродов не соответствует значению RT/zF ; возникает также опасность мешающего влияния катионов фона на потенциал мембранного электрода. Поэтому для нахождения коэффициентов активности NH_4^+ -ионов необходимо предварительно определить угловой коэффициент электродной функции и изучить селективность электродов в присутствии фоновых солей.

Для изучения электродной функции ЭМ- NH_4 -01 измеряли ЭДС цепи без переноса:



На основании литературных данных о средних коэффициентах активности NH_4Cl [3] по измеренным значениям ЭДС в интервале концентраций NH_4Cl от 10^{-3} до 0,1 моль/л по методу наименьших квадратов было получено значение углового коэффициента электродной функции $k = (0,056 \pm 0,002)$ В.

Для исследования электродной функции и селективности электродов ЭМ-NH₄-01 использовалась также цепь с переносом при постоянной ионной силе I исследуемых растворов:



При $I = 0,5$ моль/л получена оценка углового коэффициента электродной функции $k = (0,0550 \pm 0,0007)$ В. Согласие значений k , полученных с помощью цепей (1) и (2), свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии ионов Li⁺ на электродную функцию ЭМ-NH₄-01 в диапазоне концентраций NH₄⁺ от 10⁻³ до 0,1 моль/л. Количественно это влияние характеризуется коэффициентом селективности $K_{\text{NH}_4, \text{Li}}^{\text{Pot}}$, для определения которого пришлось использовать большие избытки LiCl при измерениях ЭДС в цепи (2). Так, при $I = 1,0$ моль/л получено значение $K_{\text{NH}_4, \text{Li}}^{\text{Pot}} = 6,4 \cdot 10^{-5}$. Используя это значение, можно выбрать величину добавки фоновой соли, необходимой для стабилизации I и диффузионного потенциала в методиках прямой потенциометрии. Если концентрация NH₄⁺ в анализируемом растворе c (NH₄⁺), то погрешность за счет мешающего влияния Li⁺ не превысит погрешности измерения ЭДС, если добавка LiCl не превышает значения

$$c(\text{LiCl}) = 0,04 S_E c(\text{NH}_4^+) / K_{\text{NH}_4, \text{Li}}^{\text{Pot}},$$

где S_E — стандартное отклонение измерений ЭДС, мВ. При определениях NH₄⁺ вблизи нижнего предела диапазона определяемых содержаний ($c(\text{NH}_4^+) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и $s_E = 0,5$ мВ добавка LiCl не должна превышать 0,15 моль/л, тогда как при определении более высоких содержаний NH₄⁺ ионную силу можно стабилизировать на более высоком уровне.

Для нахождения коэффициентов активности NH₄⁺ измерены ЭДС цепи (2) при $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и I от $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л до 1,2 моль/л. Зависимость коэффициентов активности NH₄⁺ от ионной силы аппроксимировали уравнением

$$\lg f_{\text{NH}_4} = - \frac{0,5115 \sqrt{I}}{1 + 0,3291a \sqrt{I}} + bI, \quad (3)$$

параметры a и b оценивали с помощью метода наименьших квадратов по экспериментальным значениям ЭДС цепи (2). Из 12 параллельных серий измерений, включающих по 17 значений ионной силы, получены значения параметров $a = 10,2 \pm 0,4$; $b = -0,035 \pm 0,001$.

При измерении ЭДС в цепи с переносом в растворах, содержащих от $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л до 1 моль/л NH_4Cl , оптимальную аппроксимацию зависимости $\lg f_{\text{NH}_4}$ от ионной силы обеспечивала функция

$$\lg f_{\text{NH}_4} = a_1 \sqrt{I}. \quad (4)$$

Из 12 параллельных серий измерений с помощью МНК получено значение $a_1 = -0,33 \pm 0,08$.

В таблице приведены значения коэффициентов активности NH_4^+ в исследованных системах, рассчитанные по уравнениям (3) и (4). Для сопоставления приведены литературные данные о средних коэффициентах активности NH_4Cl .

I моль/л	$f_{\pm \text{NH}_4\text{Cl}}$	NH_4Cl , уравнение (4)			$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{LiCl}$, уравнение (3)	
		$\lg f_{\text{NH}_4}$	f_{NH_4}	f_{NH_4} при $k = 2,303RT/F$	$\lg f_{\text{NH}_4}$	f_{NH_4}
1	2	3	4	5	6	7
10^{-3}	0,961	-0,033	0,93	0,89	-0,012	0,97
10^{-2}	0,88	-0,071	0,85	0,78	-0,026	0,94
0,1	0,74	-0,153	0,70	0,58	-0,042	0,91
0,2	0,69	-0,193	0,64	0,50	-0,048	0,90
0,3	—	-0,221	0,60	0,46	-0,053	0,89
0,4	—	-0,243	0,57	0,42	-0,057	0,88
0,5	0,62	-0,262	0,55	0,39	-0,062	0,87
0,6	—	-0,278	0,53	0,37	-0,066	0,86
0,7	—	-0,293	0,51	0,35	-0,069	0,85
0,8	—	-0,306	0,49	0,34	-0,073	0,85
0,9	—	-0,319	0,48	0,32	-0,077	0,84
1,0	0,57	-0,330	0,47	0,31	-0,081	0,83

При обработке экспериментальных данных предпринималась попытка исследовать для описания электродной функции значения углового коэффициента RT/F . При этом параметр a_1 в уравнении (4) оказался равным ($-0,51 \pm 0,04$) и соответствующие значения коэффициентов активности (таблица, графа 5) оказались ниже, чем те, которые получены при использовании экспериментальных значений углового коэффициента.

Список литературы: 1. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах кислот и оснований средней силы.—В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972, с. 604—610. 2. Комарь Н. П., Гудим Л. П. Калибровка рС1-метрической установки.—Журн. физ. химии, 1976, 50, № 9, с. 2422—2423. 3. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.—М.: Химия, 1976.—470 с.

Поступила в редколлегию 25.11.83.

И. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук, Н. Ф. ПЕДЧЕНКО, канд. хим. наук, МАМИ РАКОТОАРИСОА, В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

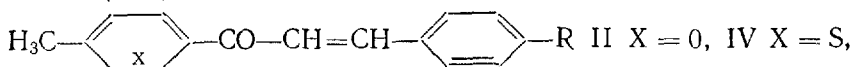
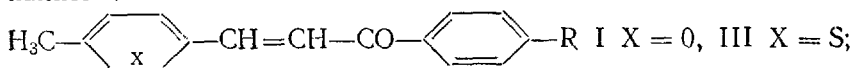
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРОТОНИРОВАННЫХ АРИЛГЕТАРИЛПРОПЕНОНАХ

В рамках проводимой нами работы по изучению внутримолекулярных взаимодействий отдельных групп в протонированных ароматических α , β -ненасыщенных кетонах представлялось необходимым провести такие исследования для гетероциклических кетонов и сравнить с полученными ранее данными [1].

При растворении гетероциклических α , β -ненасыщенных кетонов в сильных кислотах происходит протонирование карбонильной группы [2]. Однако в работе [3] на основании исследования электронных спектров поглощения указывалось, что сернокислотные растворы фурановых аналогов халкона неустойчивы, а для тиенилфенилпропенонов в тех же условиях, согласно данным работ [2, 4], наряду с протонированием карбонильной группы имеет место сульфирование тиофенового кольца.

О строении продуктов взаимодействия кетонов с серной кислотой однозначную информацию может дать спектроскопия протонного магнитного резонанса, позволяющая более детально судить о строении по изменению мультиплетности спектра.

С целью исследования электронных влияний между отдельными фрагментами в протонированных формах кетонов и уточнения характера взаимодействия их с серной кислотой были выбраны 5-метилпроизводные фурановых и тиофеновых аналогов халкона:

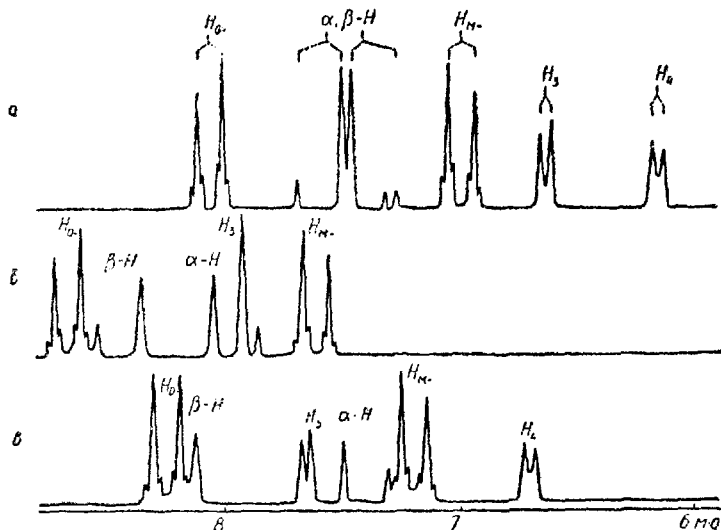


где R — 2,4(OCH₃), OCH₃, CH₃, H, Cl, Br, NO₂ и измерены их спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) в дейтерохлороформе, серной кислоте и смесях серной и дейтероуксусной кислот.

Выбор таких объектов обусловлен тем, что наличие метильной группы в пятом положении гетероцикла наряду с увеличением основности кетона упрощает спектры ПМР и позволяет использовать сигнал протонов CH₃-группы для изучения электронных взаимодействий в указанных системах.

На рисунке для примера приведены спектры ПМР 1-(5-метилфурил-2)-3-(4-метоксифенил)пропен-3-она в дейтерохлороформе (а), в 92 %-ной серной кислоте (б) и в смеси серной с дейтероуксусной кислотой (в).

В спектре кетона (рисунок, поз. *a*) сигналы в области 6,500—8,500 м. д. отнесены по характеристичным химическим сдвигам и константам спин-спинового взаимодействия (КССВ), соответствующим орто-расположению атомов водорода [5], к протонам бензольного кольца. Сигналы протонов фуранового



Спектры протонного резонанса 1-(5-метилфурил-2) — 3-(4-метоксифенил)пропен-3-она в дейтерохлороформе (*a*), в 92%-ной серной кислоте (*б*), в смеси серной с дейтероуксусной кислотой (*в*)

кольца имеют КССВ, равную 3,5 гц, что характеризует их как 3-Н и 4-Н протоны [5]. Сигналы α и β протонов пропеноновой цепи различаются по константе дальнего спин-спинового взаимодействия с 3-Н протоном фуранового кольца. Аналогичные спектры имеют также другие соединения этого ряда.

Спектры ПМР тиофеновых кетонов (ряд III) отличаются от фурановых лишь величинами химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия протонов.

Как видно на рисунке, поз. *б*, в спектре фуранового кетона, растворенного в серной кислоте, происходит не только смещение сигналов всех протонов в область малых полей, но и изменяется мультиплетность спектра. Так, в спектре отсутствует сигнал 4-Н протона фуранового кольца, а сигнал 3-Н протона представляет собой синглет. Последнее свидетельствует о замещении протона, находящегося в четвертом положении фуранового гетероцикла, в результате взаимодействия с серной кислотой. Исходя из условий этого взаимодействия и величин химических сдвигов оставшегося 3-Н протона и метильной группы в 5-положении, можно считать, что протон в 4-положении замещается

на сульфогруппу. Аналогичные описанным выше изменения в спектрах ПМР наблюдаются и при растворении в серной кислоте тиофеновых кетонов ряда III.

В спектрах ПМР сернокислотных растворов изомерных кетонов (ряды II и IV) также наблюдается смещение всех протонов в область малых полей, свидетельствующее о протонировании карбонильной группы, но число сигналов и их мультиплетность сохраняется. Это указывает на то, что в случае кетонов, содержащих рядом с гетероциклом карбонильную группу, сульфирование не происходит.

Таким образом, характер взаимодействия изучаемых фурановых и тиофеновых аналогов халкона с концентрированной серной кислотой существенно зависит от строения кетона. Для кетонов, содержащих гетероцикл рядом с карбонильной группой, взаимодействие ограничивается протонированием карбонильной группы, в случае же изомерных кетонов протонирование сопровождается сульфированием гетероцикла в 4-положении.

Последнее не позволяет использовать концентрированную серную кислоту как единую среду для исследования протонирования всех изучаемых кетонов. Избежать процесса сульфирования можно, используя, как это следует из литературных данных [4], смесь серной с уксусной кислотой.

Действительно, (рисунок, поз. в) в спектре 1-(5-метилфурил-2)-3-(4-метоксифенил)пропен-3-она, растворенного в смеси серной и дегидроуксусной кислот (1:3), число сигналов и их мультиплетность не изменяется, а происходит лишь смещение сигналов в область малых полей, свидетельствующее только о протонировании карбонильной группы. Точно также в этих условиях ведут себя и другие кетоны этого ряда и кетоны рядов II, III и IV. Это дает возможность использовать указанную смесь кислот как среду для изучения электронных взаимодействий между отдельными фрагментами в протонированных кетонах методом ПМР.

Полученные величины изменения химических сдвигов протонов протонированных кетонов по отношению к их молекулярным формам (растворы CDCl_3) приведены в таблице.

Эти данные показывают, что в образовавшемся катионе положительный заряд делокализован. Однако, как видно из таблицы, величины смещения сигналов протонов не одинаковы, что указывает на различную степень делокализации заряда в отдельных фрагментах этих систем.

Наибольшее смещение в область малых полей претерпевают сигналы гетероциклических протонов. Это указывает на большую делокализацию положительного заряда на атомах гетероцикла.

Сравнение химических сдвигов соответствующих фурановых и тиофеновых кетонов обнаруживает более значительное смещение сигналов протонов фуранового кольца. Это свидетельствует

о большей делокализации положительного заряда на фурановом гетероцикле, а значит, и о более эффективном взаимодействии протонированной карбонильной группы с 2-фурилом по сравнению с 2-тиенилом.

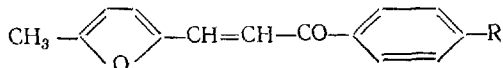
Таким образом, взаимодействие протонированной карбонильной группы с циклическими системами усиливается в ряду бензол, тиофен, фуран.

Дополнительные сведения о более эффективном взаимодействии гетероциклов с сопряженной пропеноновой системой получены из корреляционных зависимостей химических сдвигов метильной группы, находящейся в пятом положении гетероциклов, с σ -константами заместителей. Полученные коэффициенты ρ в корреляционных уравнениях вида $\Delta\delta = \rho\sigma$ [6] для рядов I—IV равны соответственно 0,181; 0,198; 0,166; 0,180 ($r = 0,983 \div 0,991$). Из сравнения полученных ρ с аналогичными для протонированных халконов [1] обнаруживается некоторое увеличение проводимости электронных эффектов заместителей для тиофеновых кетонов (ряды III и IV) и более существенное увеличение для фурановых кетонов (ряды I и II).

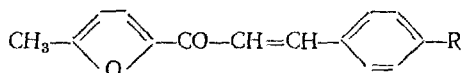
Так как нами не обнаружено существенных изменений констант спин-спинового взаимодействия α и β протонов пропеноновой цепи, из этого следует, что при протонировании карбонильной группы геометрическая конфигурация молекулярной формы не изменяется.

Экспериментальная часть. Синтез 1-(5-метилгетарил-2)-3-(4-*R*-фенил)пропен-1-онов (ряды I и III) и их изомеров (ряды II и IV) осуществлялся по известной методике — конденсации Кляйзена — Шмидта в метанольных растворах с использованием в качестве катализатора 5—10 % спиртового раствора щелочи (кетоны рядов I, III и IV) и раствора этилата натрия (кетоны ряда II). Кетоны очищались многократной перекристаллизацией и хроматографически. Растворители использовались марки х. ч. Спектры измерялись на спектрометре «Tesla BS-487-B» при комнатной температуре. Химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана, точность измерений составляет $\pm 0,002$ м. д.

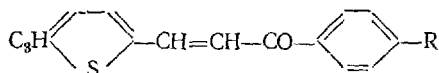
Разности химических сдвигов $\Delta\delta = \delta_{\text{нона}} - \delta_{\text{кетона}}$								
R	H _α	H _β	бензольное кольцо		гетероцикл		CH ₃	R
			H _D	H _M	H ₃	H ₄		
1	2	3	4	5	6	7	8	9



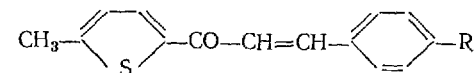
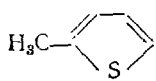
1	2	3	4	5	6	7	8	9
NO ₂	0,087	0,825	0,100	0,176	1,275	0,724	0,337	—
Br	0,074	0,826	0,150	0,200	1,238	0,688	0,275	—
Cl	0,054	0,794	0,150	0,200	1,238	0,675	0,250	—
H	0,055	0,804	0,155	0,210	1,225	0,675	0,213	—
CH ₃	0,050	0,800	0,162	0,230	1,200	0,676	0,212	0,063
OCH ₃	0,034	0,709	0,262	0,244	1,063	0,575	0,175	0,137
2,4 (OCH ₃) ₂	0,100	0,788	0,587	0,350	1,012	0,537	0,063	0,200
				0,374				0,462



NO ₂	0,318	0,705	0,350	0,275	1,562	1,047	0,400	—
Br	0,313	0,650	0,325	0,275	1,400	0,875	0,300	—
H	0,252	0,623	0,338	0,275	1,337	0,800	0,250	—
CH ₃	0,175	0,631	0,336	0,238	1,325	0,800	0,213	0,088
OCH ₃	0,132	0,543	0,313	0,238	1,175	0,624	0,187	0,063
2,4(OCH ₃) ₂	0,075	0,250	0,363	0,362	1,200	0,676	0,212	0,137
				0,388				0,087



NO ₂	0,173	0,865	0,150	0,125	1,150	0,563	0,276	—
Br	0,164	0,856	0,158	0,200	0,988	0,474	0,212	—
Cl	0,162	0,856	0,175	0,202	0,912	0,487	0,212	—
H	0,150	0,857	0,173	0,210	0,937	0,450	0,200	—
CH ₃	0,118	0,838	0,187	0,238	0,875	0,450	0,175	0,075
OCH ₃	0,060	0,715	0,225	0,260	0,700	0,387	0,150	0,075
2,4(OCH ₃) ₂	0,112	0,875	0,587	0,400	0,813	0,463	0,150	0,212
				0,413				0,487



NO ₂	0,423	0,652	0,425	0,200	1,088	0,650	0,325	—
Cl	0,351	0,602	0,412	0,175	1,013	0,637	0,250	—
H	0,252	0,512	0,375	0,125	0,838	0,450	0,213	—
CH ₃	0,204	0,512	0,350	0,188	0,837	0,452	0,187	0,037
OCH ₃	0,182	0,504	0,325	0,113	0,800	0,424	0,163	0,063
2,4 (OCH ₃) ₂	0,062	0,300	0,388	0,362	0,874	0,463	0,200	0,124
				0,388				0,074



	0,170	0,654	**		0,824	0,538	0,188	—
--	-------	-------	----	--	-------	-------	-------	---

* вместо $\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$; ** разности химических сдвигов тиофенового кольца: 0,550 (3—H), 0,262 (4—H), 0,675 (5—H).

Список литературы: 1. Исследование проводимости электронных эффектов заместителей в дифенилоксикарбониевых ионах и их винилогах / В. Ф. Лаврушин, Н. С. Пивненко, О. В. Лаврушина и др. — Докл. АН СССР, 1976, 231, 4, с. 885—888. 2. Цукерман С. В. Исследование в ряду гетероциклических аналогов халкона и их винилогов: Автореф. дис. . . . д-ра хим. наук. — Ростов-н/Д, 1972. 3. Лаврушин В. Ф., Цукерман С. В., Никитченко В. М. Спектры в галохромия тиофеновых аналогов метоксикалконов и их винилогов. — Журн. общ. химии, 1962, 32, вып. 12, с. 3971—3977. 4. Лаврушин В. Ф., Цукерман С. В., Артеменко С. И. Спектры поглощения и галохромия фурановых аналогов халкона и их винилогов. — Журн. общ. химии, 1962, 32, вып. 8, с. 2551—2556. 5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 564 с. 6. Риче К. Д., Феджер У. Ф. Исследование уравнений, связывающих строение и реакционную способность органических соединений. — В кн.: Современные проблемы физической органической химии / Пер. с англ. М. Е. Вольпина. — М.: Мир, 1967, с. 498—552.

Поступила в редколлегию 24.11.83.

УДК 547:541.651.7

З. Н. ТАРАХНО, канд. хим. наук, Н. С. ПИВНЕНКО, канд. хим. наук, Л. С. ОЛЕЙНИК, З. Н. ДАДЫКИНА, В. Н. ТРОЯН, канд. хим. наук, В. Ф. ЛАВРУШИН, д-р хим. наук

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОДУКТОВ ТРИТИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Фенолы и их метиловые эфиры тритилируются трифенилкарбинолом и его производными с образованием окси- и метоксипроизводных тетрафенилметана. Бойд и Харди [1, 2] при действии трифенилкарбинола в смеси концентрированной серной и ледяной уксусной кислот на пирогаллол и его метиловый эфир получили тетраарилметаны, которым они приписали строение 3, 4, 5-триокси- и соответственно триметокситетрафенилметана.

Наши исследования показали, что некоторые свойства этих соединений не соответствуют такому строению. Бойд и Харди обратили внимание на то, что полученный ими тетраарилметан при растворении в концентрированной серной кислоте расщепляется с выделением трифенилкарбинола. Такое расщепление наблюдалось и для других окси- и метоксипроизводных тетрафенилметана [3]. Мы исследовали кинетику такого расщепления в системе $H_2SO_4 + (80\% CH_3COOH - H_2O)$. Оказалось, что расщепление продукта тритилирования пирогаллола происходит в реакции первого порядка по тетраарилметану, скорость реакции зависит от кислотности среды. Получена удовлетворительная линейная зависимость эффективных констант скоростей реакции от функции кислотности H_0 с наклоном, близким к 1. В табл. 1, 2 приведены результаты кинетических исследований.

Аналогично ведут себя 4-окси-, 2,4-диокси-, 3,4-диокситетрафенилметаны и их метиловые эфиры. Наблюдаемая кинетическая закономерность нашла объяснение в допущении, что расщепление тетраарилметана (детритилирование) происходит благодаря «ипсо»-атаке протоном окси- и метоксизамещенного ароматического кольца:

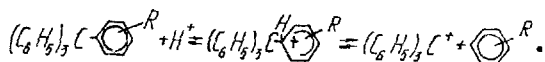


Таблица 1

№ п/п	%H ₂ SO ₄	-H ₀	-H _R	C ₀ · 10 ³ моль/л	C _R · 10 ³ моль/л	$\left(\frac{dD}{dt}\right)_{t=0} \times 10^3$	n _c *	k _{эфф} · 10 ³ мин ⁻¹	lg k _{эфф}
1	30,09	3,04	6,82	10,1	6,03	1,78	—	0,80	3,10
2	30,10	3,04	6,82	11,7	6,98	1,75	—	0,68	3,17
3	30,62	3,10	6,92	11,7	7,68	2,00	—	—	—
				7,98	5,19	1,41	0,91	0,72	3,14
4	31,28	3,17	7,06	11,7	8,42	2,87	—	—	—
				8,56	6,16	2,02	0,84	0,92	3,04
				7,98	5,74	1,98	—	—	—
5	31,44	3,18	7,09	10,1	7,41	3,08	—	—	—
				11,7	8,58	3,52	0,91	1,12	2,95
6	32,72	3,33	7,34	14,2	11,8	7,60	—	—	—
				15,4	12,8	8,29	1,06	1,75	2,76
7	33,77	3,45	7,54	9,57	8,48	5,61	—	—	—
				9,19	8,14	5,10	0,80	1,76	2,76
8	33,87	3,47	7,55	11,0	9,77	7,50	—	—	—
				12,8	11,4	8,80	1,05	2,09	2,68
9	35,66	3,66	7,90	7,99	7,56	8,56	—	—	—
				6,52	6,17	6,80	0,97	3,03	2,52
				11,4	10,8	12,12	—	—	—
10	35,88	3,69	7,94	8,15	7,75	10,44	—	—	—
				9,40	8,94	11,97	0,96	3,64	2,44
11	38,86	4,00	8,42	12,8	12,6	38	—	—	—
				11,0	10,8	43	0,85	9,49	2,02

* n_c — концентрационный порядок реакции по тетраарилметану.

Исходя из результатов исследования кинетики расщепления для 4-, 2,4- и 3,4-окси- и метокситетрафенилметана следовало ожидать, что для описанных Бойдом 3, 4, 5-производных скорость реакции должна быть близкой к скорости реакции 4- и 3,4-замещенных. Однако сопоставление величин lgk', характеризующих скорости расщепления при H₀ = 0, для этих соединений показывает, что тенденция к расщеплению изменяется в ряду: 2,4-(ОН)₂ > 2,4-(ОСН₃)₂ > 3,4,5(?) — (ОН)₃ > 3,4,5(?) — (ОСН₃)₃ > 4-ОН 4-ОСН₃ > 3,4-(ОН)₂ > 3,4-(ОСН₃)₂-производных. Такая зависимость не может быть объяснена, если

Таблица 2

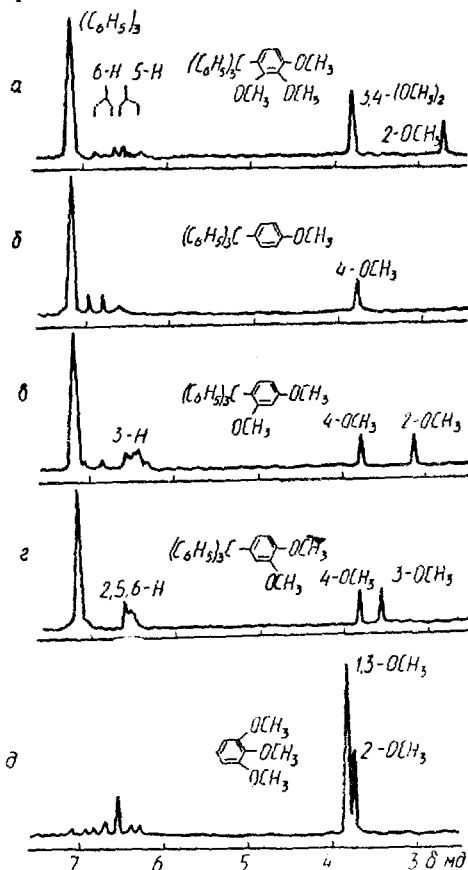
№ п/п	% H_2SO_4	$-H_0$	$C_0 \cdot 10^4$ моль/л	$\left(\frac{dD}{dt}\right)_{t=0} \cdot 10^3$	n_c^*	$k_{эфф} \cdot 10^4$ мин $^{-1}$	$-\lg k_{эфф}$
1	47,92	4,91	5,02	3,17	—	1,71	2,77
2	48,15	4,93	5,42	3,85	—	—	—
			4,32	3,45	0,99	2,07	2,63
3	49,19	5,04	6,93	3,51	—	—	—
			5,02	5,36	1,32	2,13	2,67
4	49,37	5,06	6,18	4,94	—	—	—
			4,56	3,39	1,23	2,09	2,68
5	50,23	5,15	3,93	3,69	—	—	—
			6,47	6,41	1,11	2,62	2,58
6	50,44	5,18	3,14	3,82	—	3,30	2,48
7	50,46	5,18	4,75	5,02	—	2,86	2,54
8	51,40	5,27	3,93	5,61	—	—	—
			6,47	9,47	1,10	3,92	2,41
9	51,65	5,29	4,17	6,00	—	—	—
			5,02	7,59	1,26	4,00	2,40
10	51,68	5,30	4,77	9,06	—	—	—
			6,42	12,59	1,10	5,23	2,28
11	53,21	5,45	4,77	9,68	—	—	—
			6,42	14,43	1,28	5,30	2,28
12	53,36	5,47	4,77	10,62	—	—	—
			6,42	15,18	1,20	6,22	2,21
13	54,34	5,58	3,93	10,72	—	—	—
			6,47	18,59	1,10	7,59	2,12
14	55,00	5,63	5,42	17,50	—	—	—
			4,32	14,00	0,98	8,76	2,06
15	55,78	5,72	6,18	20,73	—	—	—
			4,56	15,24	1,01	9,07	2,04
16	57,34	5,85	4,03	28,40	—	19,1	1,72

Таблица 3

№ соединения	Производные тетрафенил- метана	$-d(\lg k_{эфф})/dH_0$	$-\lg k'$	r
I	4—OH	1,03 $\pm$ 0,06	8,72 $\pm$ 0,53	0,98
II	4 — OCH ₃	1,15 $\pm$ 0,09	9,54 $\pm$ 0,57	0,98
III	2,4 — (OH) ₂	1,18 $\pm$ 0,05	6,28 $\pm$ 0,19	0,99
IV	2,4 — (OCH ₃) ₂	1,25 $\pm$ 0,05	6,45 $\pm$ 0,19	0,99
V	3,4 — (OH) ₂	1,27 $\pm$ 0,08	10,58 $\pm$ 0,56	0,99
VI	3,4 — (OCH ₃) ₂	1,31 $\pm$ 0,17	11,0 $\pm$ 1,1	0,95
VII	2,3, 4 — (OH) ₃	1,06 $\pm$ 0,08	6,39 $\pm$ 0,27	0,98
VIII	2,3,4 — (OCH ₃) ₂	0,99 $\pm$ 0,06	7,65 $\pm$ 0,29	0,98

продукт тритилирования пирогаллола имел бы структуру, соответствующую 3, 4, 5-замещенному.

Попытка корреляции Igk' для этого ряда соединений с электрофильными константами заместителей σ^+ по Брауну и Окамото



ПМР спектры ряда метоксизамещенных тетрафенилметана

и соответственно 2, 3, 4-триметокситетрафенилметана, наблюдается вполне удовлетворительная корреляция Igk' с электрофильными константами заместителей σ^+ по Брауну и Окамото ($r = 0,98$) для всего ряда изученных тетраарилметанов. Строение 2, 3, 4-замещенных тетрафенилметана для продуктов тритилирования пирогаллола и его метилового эфира подтверждается исследованиями ПМР спектров ряда метоксизамещенных тетрафенилметана. На рисунке, поз. а в спектре ПМР исследуемого продукта конденсации имеется квартет типа АВ (δ 6,31—6,84 м. д.), характерный для двух, находящихся в соседних положе-

[4] показала, что Igk' соединений VII и VIII (табл. 3) с σ^+ не коррелируют. Так как величина Igk' для реакции кислотного расщепления продукта тритилирования пирогаллола и его триметилового эфира близка к Igk' для 2,4-диокси- и диметокситетрафенилметана и значительно превосходит величину для 3,4-замещенного, вызывает сомнение приписываемая этим продуктам структура 3, 4, 5-триокси- и соответственно 3, 4, 5-триметокситетрафенилметана. Как и в случае резорцина и его метилового эфира, где тритилирование идет с образованием 2, 4-диокситетрафенилметана, при тритилировании пирогаллола и его эфира следовало ожидать образование 2, 3, 4-триокси- и 2, 3, 4-триметокситетрафенилметана.

Если принять для продуктов тритилирования пирогаллола и его эфира структуру 2, 3, 4-триокси-

ниях, ароматических протонов ($J=8,8$ Гц) [5]. Это свидетельствует о том, что исследуемое вещество должно иметь структуру 2, 3, 4-, а не 3, 4, 5-производного. Такое заключение подтверждается сравнением спектров ПМР триметоксипроизводного и некоторых других метоксипроизводных тетрафенилметана. Так, спектр ПМР 4-метокситетрафенилметана (рисунок, б) отличается от триметоксипроизводного тем, что за счет имеющихся в 4-метоксизамещенном кольце двух пар одинаковых протонов интенсивность всех компонент квартета АВ удвоилась.

В спектре ПМР 2,4-диметокситетрафенилметана (рисунок, в) кроме квартета ($J=8,8$ Гц) имеется еще слабо расщепленный дублет ($J=2$ Гц), обусловленный протоном в положении 3. В спектре ПМР исследуемых соединений наблюдается характерный для протонов 4-метоксигруппы [5] сигнал с $\delta=3,75$ м. д. Введение метоксигруппы в положение 2 (рисунок, в) вызывает появление сигнала с $\delta=3,12$ м. д., а введение еще одной метоксигруппы в положение 3 (рисунок, а) сдвигает этот сигнал 2-метоксигруппы в более сильные поля ($\delta=2,68$ м. д.), что следует объяснить сильным экранированием п-электронами соседнего ароматического кольца [5]. Несколько меньшему экранированию подвергается метоксигруппа в положении 3 ($\delta=3,55$ м. д.) (рисунок, г). Однако в случае 2, 3, 4-триметокситетрафенилметана (рисунок, а) сигналы метоксигруппы в положении 3 и 4 совпадают. Из приведенного на рисунке (д) спектра ПМР 1,2,3-триметоксибензола следует, что в отсутствие сильно анизотропного радикала, химические сдвиги трех рядом стоящих метоксигрупп имеют обычное значение ($\delta=3,75$ м. д.).

Экспериментальная часть. Исследуемые тетраарилметаны были синтезированы по [1, 2] и очищались многократной кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты, ацетона и спирта. Для кинетических исследований использовалась уксусная кислота марки «ледяная, х. ч.», которая многократно вымораживалась и очищалась дробной перегонкой над прокаленным уксусно-кислым натрием. 80 %-ная и 50 %-ная уксусная кислота готовилась разбавлением ледяной CH_3COOH бидистиллятом. Растворы серной кислоты нужной концентрации готовились смешением 100 %-ной H_2SO_4 с 50 %-ной или 80 %-ной CH_3COOH , 100 %-ная H_2SO_4 , замерзающая при $10,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$, получалась по [6]. Функции кислотности Гаммета H_0 определялись с использованием индикаторов 4-хлор-2-нитроанилина, 2,4-дихлор-6-нитроанилина, 2,4-динитроанилина.

Для проведения кинетических измерений готовился стабильный раствор исследуемого вещества известной концентрации в уксусной кислоте. Определенный объем этого раствора вносился в мерную колбу, где быстро смешивался с заранее приготовленным раствором серной кислоты известной концентрации

в 50 %- или 80 %-ной CH_3COOH . За скоростью реакции следили по изменению во времени оптической плотности по длине волны, соответствующей максимуму поглощения образующегося трифенилкарбкатиона. Измерение оптической плотности D проводилось на спектрофотометре СФ-5 в кюветках с термостатированием. Так как реакция не доходит до конца и идет довольно медленно, кинетические кривые анализировались определением начальных наклонов параболической зависимости вида $D = (dD/dt)_{t=0} \cdot t$, где D — оптическая плотность в момент времени t , параметр b — начальный наклон $b = (dD/dt)_{t=0}$.

Все кинетические кривые в начальный момент удовлетворительно описываются параболической зависимостью. Среднеквадратичное отклонение параметра b составляет 1—3 %, а — не превышает 10 %. Из начальных наклонов $(dD/dt)_{t=0}$ рассчитывались эффективные константы скорости по

$$k_{\text{эфф}} = \left(\frac{dD}{dt} \right)_{t=0} / C_{R+} + \xi \cdot l, \quad (1)$$

где C_{R+} — стехиометрическая концентрация карбкатиона, взятая из предположения полного расщепления ароматического замещенного метана; ξ — коэффициент молярного поглощения карбкатиона; l — толщина поглощающего слоя. Некоторые кинетические измерения проводились в растворах с такими кислотностями, при которых может существовать неонизированный карбинол или его ацетат. В таких случаях для расчета C_{R+} использовался ξ_i — «кажущийся» коэффициент молярного поглощения, ξ и ξ_i определялись в отдельных опытах по ионизации трифенилкарбинола в средах с различной кислотностью.

Для нахождения значений C_{R+} использовалось выражение, связывающее функцию кислотности H_R , pK_{R+} и ионизационное отношение трифенилкарбинола:

$$H_R = pK_{R+} - \lg(C_{R+}/C_{\text{ROH}}), \quad (2)$$

H_R и pK_{R+} взяты из [7]. Начальная концентрация тетраарилметана при гипотетическом полном его расщеплении может быть записана в виде

$$C_0 = C_{R+} + C_{\text{ROH}}. \quad (3)$$

При совместном решении уравнений (2) и (3) найдено выражение для величины стехиометрической концентрации трифенилкарбкатиона:

$$C_{R+} = \frac{\text{antilg}(pK_{R+} - H_R) \cdot C_0}{1 + \text{antilg}(pK_{R+} - H_R)}.$$

Спектры ПМР исследуемых соединений регистрировали на спектрометре ЯМР-5535 в растворах CCl_4 при комнатной тем-

пературе. Химические сдвиги определяли относительно тетраметилсилана, точность измерений составляет $\pm 0,01$ м. д.

Список литературы: 1. *Boyd D. R., Hardy D. V.* The introduction of the triphenylmethyl group into phenols.—*J. Chem. Soc.*, 1928, p. 630—638. 2. *Hardy D. V. N.* The introduction of the triphenylmethyl group into phenols.—*J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1000—1011. 3. *Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н.* К вопросу о механизме кислотно-каталитического расщепления окси- и метокси-производных тетрафенилметана.—*Докл. АН СССР*, 1971, 200, с. 122—125. 4. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии.—Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1966.—470 с. 5. *Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.—М.: Мир, 1968.—630 с. 6. *Hall N. F., Spengeman W. F.* The acidity scale in glacial acetic acid. 1. Sulfuric acid solutions — $\sigma < H_0 < 0$.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, p. 2487—2492. 7. *William W. N., Stout C. A.* A determination of the H_R acidity function for sulfuric acid — aqueous acetic acid.—*J. Organ. Chem.*, 1962, 27, p. 2915—2917.

Поступила в редколлегию 25.12.83.

УДК 541.64—386 : 346

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, *Б. М. КОЛЕСНИКОВА*, канд. хим. наук, *Н. И. ГУЛЯЕВА*, канд. хим. наук

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛИСТИРОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЕ МАКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Комплекситы характеризуются селективными свойствами, и селективность их зависит от ряда факторов, в том числе и от природы полимерного каркаса [1].

Полистиролазосалициловая кислота (ПСАСК) макропористой структуры в реакциях комплексообразования по кинетическим характеристикам оказалась эффективнее своего аналога стандартного строения [2]. ПСАСК стандартного строения обладает селективными свойствами, однако процессы разделения в этом случае проходят очень медленно [3].

После проведения экспериментов по изучению кинетики реакции ПСАСК макропористой структуры различного состава с ионами некоторых металлов мы исследовали возможность использования этих комплекситов для разделения смесей ионов. Использовали ПСАСК состава 15/100, 16/100 и 30/100 макропористого строения, для синтеза которых применялись образцы сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры производства Черкасского химкомбината. Числитель — количество дивинилбензола, г, а знаменатель — количество растворителя, г на 100 г мономерной смеси.

Чтобы изучить возможность разделения смеси ионов металлов на указанных комплекситах ПСАСК, проведены эксперименты в условиях работы динамической колонки на трех образцах ПСАСК. Исследования проводили для системы $\text{Cu}^{2+} + \text{Z}^{2+}$

при различном составе исходной смеси: 1:1, 1:4, 1:9. Выбор системы ионов металлов обусловлен свойствами ПСАСК, изученных нами ранее на полистиролазосалициловой кислотестандартного строения. Устойчивость изучаемых комплекситов проверена измерением ПОЕ по 0,1 н. раствору едкого натра после многократной регенерации образцов.

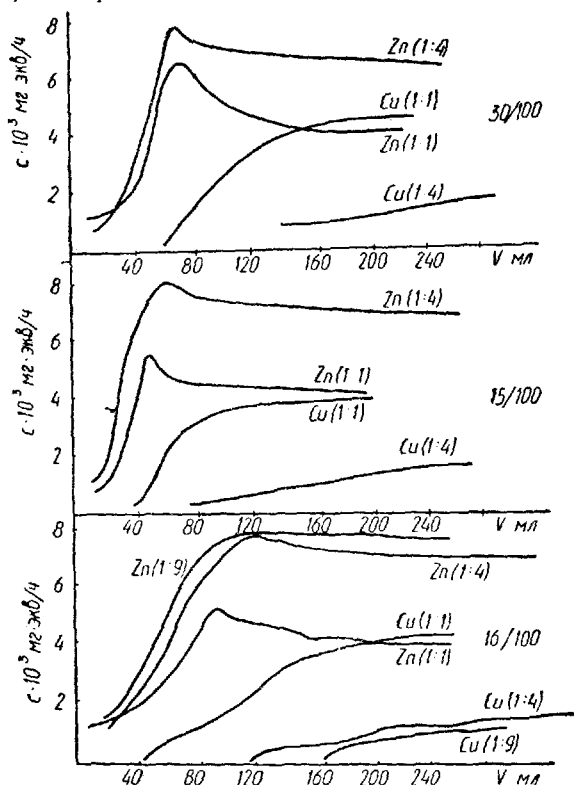
Экспериментальная часть. Изучаемые комплекситы очищали переводением ПСАСК из натриевой формы, полученной в результате синтеза, в R-H-форму путем обработки 10 %-ным раствором соляной кислоты с последующей отмывкой от хлорид-ионов. Вещества высушивались при 70°. Для работы выбрали фракции полимеров с зерном размером 0,25—0,5 мм. Определили обменную емкость для исследуемых образцов комплекситов по 0,1 н. раствору NaOH по известной методике [1], она оказалась равной для образцов 15/100, 16/100 и 30/100 соответственно 1,8; 2,3; 2,2 мг·экв/г.

Чтобы выяснить возможность разделения смеси ионов металлов из аммиачных растворов на изучаемых комплекситах, мы использовали методику [3]. Навеску комплексита R-H-форме помещали в динамическую колонку диаметром 6,2 мм и высотой 220 мм и выдерживали в течение суток в растворе, концентрация аммиака в котором составляла 0,56 моль/л. Затем через колонку пропускали со скоростью 0,5 мл/мин растворы аммиакатов — отдельных ионов и их смесей. При этом во всех случаях исходная концентрация солей — примерно 0,008 н. Процесс пропускания продолжали до тех пор, пока концентрация вытекающего раствора становилась равной концентрации исходного раствора. Выходные растворы собирали порциями по 10 мл в калиброванные пробирки и определяли содержание ионов меди и цинка соответственно путем иодометрического и трилонометрического титрования. Были определены значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) по отдельным ионам металлов (Cu^{2+} и Zn^{2+}). Так, для образца 15/100 ПДОЕ_{Сu} 1,7—2,0 мг·экв/г, а ПДОЕ_{Zn} 1,3—1,5 мг·экв/г. По результатам титрования снимали выходные кривые при различном соотношении ионов меди и цинка в исходном растворе: 1:1, 1:4, 1:9 (последнее соотношение для образца 16/100), представленные на рисунке.

Количество ионов металлов, поглощенное комплекситом в процессе работы колонки, определяли путем элюирования растворами 0,025 н и 2 н азотной кислоты и последующего анализа результатов титрования этих растворов (табл. 1). Значения ПДОЕ ионов меди и цинка, а также коэффициенты разделения для ПСАСК макропористого строения приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов. Анализ выходных кривых растворов свидетельствует о том, что при пропускании растворов солей сначала наблюдается поглощение и ионов меди и ионов

цинка, однако очень скоро наступает преимущественное поглощение только ионов меди и раствор обогащается ионами цинка. По мере работы динамической колонки на выходных кривых мы наблюдаем появление пиков для всех образцов комплекситов и для всех систем растворов солей с различным соотношением ионов. Этот факт, как известно [3], связан с тем, что ионы меди в силу их большего сродства к комплекситу ПСАСК поглощаются преимущественно и вытесняют уже поглотившиеся ионы цинка из комплексиата, что мы и наблюдаем в виде обогащения раствора ионами цинка.



Выходные кривые для системы ПСАСК — $Cu^{2+} + Zn^{2+}$ для образцов 30/100, 15/100, 16/100

Количественная сторона поглощения прослеживается из данных табл. 1: количество ионов меди превосходит количество поглощенного цинка. Так, например, для комплексиата 30/100 при соотношении ионов в растворе 1:1 количество ионов меди и цинка, поглощенное комплекситом, относится как 49 к 1, т. е. было поглощено 0,44 мг·экв меди и 0,009 мг·экв цинка.

Таблица 1

Образец	Соотношение Cu:Zn	Cu ²⁺			Zn ²⁺			Поглощено мг·экв Cu+Zn
		В исходном растворе мг·экв	В выходном растворе мг·экв	Поглощено мг·экв	В исходном растворе мг·экв	В выходном растворе мг·экв	Поглощено мг·экв	
30/100	1:1	0,880	0,441	0,439	0,840	0,831	0,009	0,448
	1:4	0,476	0,186	0,290	1,488	1,392	0,096	0,386
15/100	1:1	0,882	0,495	0,387	0,861	0,841	0,020	0,407
	1:4	0,468	0,168	0,300	1,820	1,777	0,043	0,343
16/100	1:1	0,989	0,517	0,472	0,840	0,788	0,052	0,524
	1:4	0,480	0,179	0,301	1,950	1,784	0,166	0,467
	1:9	0,216	0,042	0,174	1,650	1,384	0,286	0,460

Таблица 2

Образец	Соотношение Cu:Zn	ПДОЕ _{Zn} мг·экв/г	ПДОЕ _{Cu} мг·экв/г	ПДОЕ _Σ мг·экв/г	K _{Zn}
16/100	1:1	0,26	2,3	2,5	9,5
	1:4	0,8	1,5	2,3	7,3
	1:9	1,4	0,9	2,3	5,1
15/100	1:1	0,1	1,9	2,0	18,7
	1:4	0,2	1,5	1,7	13,2
30/100	1:1	0,1	2,2	2,3	41,4
	1:4	0,5	1,4	1,9	11,4

Анализ выходных кривых показывает, что в процессе работы динамической колонки идет частичное разделение ионов меди и цинка, для всех образцов комплексита и для всех соотношений ионов меди и цинка на кривых можно выделить область, когда в растворе присутствуют только ионы цинка. Одновременно в колонке наблюдается увеличение концентрации меди по сравнению с ионом цинка. Значения коэффициентов разделения K_{Zn} также свидетельствуют о том, что на изучаемых комплекситах идет разделение ионов меди и ионов цинка.

Сравнение макропористых образцов ПСАСК с образцами ПСАСК стандартного строения позволяет сделать вывод о том, что процесс разделения на первых проходит значительно быстрее. Так, на комплексите ПСАСК состава 30/100 макропористой структуры разделение заканчивается за 70 мин, а на его аналоге стандартного строения — за 110 минут.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что изученные комплекситы ПСАСК макропористой структуры обладают селективными свойствами и могут быть использованы для частичной очистки, разделения и кон-

центрирования растворов, содержащих ионы меди и цинка. Вероятно, что полное разделение этих ионов возможно путем многократного и последовательного поглощения и элюирования на комплексите ПСАСК макропористого строения.

Список литературы: 1. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионобменные высокомолекулярные соединения. —М.: Госхимиздат, 1960.—356 с. 2. Исследование скорости обмена ионов меди на макропористом комплексе полистирол-азо-*n*-крезоле/ В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Н. И. Гуляева и др.—Вестн. Харьк. ун-та, 1981, № 215. Теория растворов и ее применение в народном хозяйстве, вып. 12, с. 23—26. 3. Толмачев В. Н., Колесникова Б. М. Исследование взаимодействия комплексобразующего полимера—полистиролазосалициловой кислоты с ионами металлов.—Высокомолекуляр. соединения, 1972, № 9, с. 662—665.

Поступила в редколлегию 27.10.83.

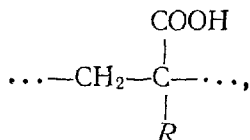
УДК 541.64 : 547.39

В. К. ЮШКО, канд. хим. наук, Т. И. ЗЕМЛЯКОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ПО СТРУКТУРЕ АМИДОКИСЛОТ

Методы синтеза водорастворимых полимеров типа поли- α /*N*-ациламино/акриловых кислот, их модельных соединений и производных, а также некоторые данные по изучению структуры этих веществ методами ИК-спектроскопии приведены в работе [1], потенциометрии — [2], магнетохимии — [3]. При этом синтез полимеров проводился в присутствии тривиального инициатора — бис-/бензоил/пероксида.

Рассмотрен синтез поли- α /*N*-ациламино/акриловых кислот (I):



где $R = \text{CH}_2\text{ClCONH-}$,

$\text{CHCl}_2\text{CONH-}$,

$\text{CH}_3\text{CSNH-}$

в присутствии более эффективного инициатора, и исследованы их кислотные свойства (потенциометрическим методом), а также электронные спектры поглощения. Для сравнения исследованы низкомолекулярные аналоги/*N*-ациламиноуксусные кислоты (II)/и исходные мономеры.

Мономеры — α (*N*-ациламино/акриловые кислоты (III) (где $\text{Ac}-\text{CH}_2\text{ClCO}$; CHCl_2CO — и CH_3CS —) получали конденсацией двукратного избытка свежеперегнанной пировиноградной кислоты соответственно с хлорацетамидом, дихлорацетамидом и тиацетамидом в абсолютном бензоле [1, 4].

Полимеры (I) получали радикальной полимеризацией (III) в ДМФА при 60°C в атмосфере азота, в присутствии бис-/2-метоксибензоил/пероксида. Применение этого инициатора связано с тем, что начальная скорость полимеризации винильных мономеров примерно в 5 раз больше, чем при иницировании бис-/бензоил/пероксидом. Это позволило сократить время проведения процесса полимеризации до 1,5 ч/ $\text{Ac}=\text{CH}_3\text{CS}$ —, CH_2ClCO —/ и 1 ч/ $\text{Ac}=\text{CHCl}_2\text{CO}$ —/. Синтез полимеров в присутствии этого инициатора проводили впервые: поли- α /*N*-хлорацетиламино/акриловая кислота — вещество белого цвета, после переосаждения из ДМФА эфиром Т. пл. (с разл.) 290°C . Выход 42 %. Найдено, %: Cl 21,37; 21,44. $\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_3\text{Cl}$. Вычислено, %: 21,74. $\tilde{\nu}_{\text{COOH}}$ 1715 cm^{-1} . Поли- α /*N*-дихлорацетиламино/акриловая кислота — после промывания на фильтре диоксаном от исходного мономера и инициатора, а затем после переосаждения получен белый порошок с Т. пл. (с разл.) $>300^\circ\text{C}$. Выход 47 %. Найдено, %: Cl 35,49; 35,67. $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3\text{Cl}_2$. Вычислено, %: Cl 35,84. $\tilde{\nu}_{\text{COOH}}$ 1710 cm^{-1} . Поли- α /*N*-тиоацетиламино/акриловая кислота — получена в аналогичных условиях в виде красно-коричневого порошка с Т. пл. (с разл.) $\sim 200^\circ\text{C}$. Выход 45 %. Найдено, %: S 21,7; 21,9. $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: S 22,0. $\tilde{\nu}_{\text{COOH}}$ 1709 cm^{-1} .

Потенциометрическое титрование 0,01 моль/л водных растворов указанных соединений проводили КОН с использованием стеклянного электрода по методу [5] при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр (рН-340), соединенный с потенциометром ППТВ-1. Спектры поглощения растворов соединений (I—III) снимали на спектрофотометре СФ-4А, а расчет силы осциллятора $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \text{ Se} \sqrt{dv}$ и полуширины полос $\Delta\nu_{1/2}$ проводили по известным методикам.

Кривые потенциометрического титрования некоторых исследованных соединений приведены на рис. 1. Для мономеров (III), являющихся α -замещенными акриловой кислоты, имеется одна точка перегиба, соответствующая нейтрализации COOH -группы (диссоциация по связи $\text{N}-\text{H}$ отличается не менее чем на 6—8 порядков). Данные ИК-спектров этих соединений подтверждают наличие полос недиссоциированной COOH -группы в области 1690—1720 cm^{-1} . При этом в связи с сопряжением $\text{CH}_2=\text{CH}$ - и COOH -групп значения $\tilde{\nu}_{\text{COOH}}$ на 20—30 cm^{-1} ниже, чем в случае низкомолекулярных аналогов ($\text{RCONH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$). Также ниже и величины pK_a мономеров (например, соединения 6 и 10, табл. 1). Это связано с тем, что ненасыщенный α -углерод с sp^2 -гибридизацией обладает пониженной способностью отда-

вать электроны по сравнению с sp^3 -гибридизованными насыщенными атомами углерода. Расчет pK_a этих соединений проведен с учетом поправок на концентрацию ионов водорода [5].

Введение электроноакцепторного заместителя CH_3CONH ($\delta^* = 0,28$) в соединение 6 приводит к усилению кислотной ионизации по сравнению с соединением 5 (табл. 1). Аналогичное

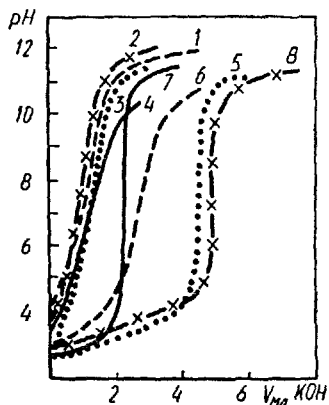
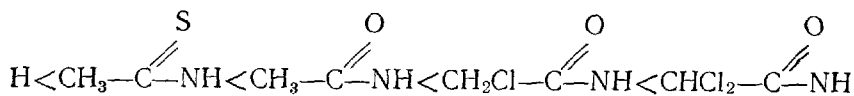


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования: 1 — поли- α (N-ацетиламино)-; 2 — поли- α (N-тиоацетиламино)-; 3 — поли- α (N-хлорацетиламино)-; 4 — поли- α (N-дихлорацетиламино)-; 5 — α (N-ацетиламино)-; 6 — α (N-тиоацетиламино)-; 7 — α (N-дихлорацетиламино)-акриловой кислот; 8 — N-ацетиламиноуксусной кислоты

влияние на степень диссоциации (I) и (III) оказывают $RCONH$ -заместители в ряду:



в соответствии с увеличением их электроноакцепторных свойств. Это хорошо видно при сравнении соединений 5 с 7—9. Подобное влияние [6] оказывает и боковая группа R на протолитическое равновесие карбобензоксиаминокислот ($C_6H_5CH_2OCONH - CHR - COOH$). При этом сама карбобензоксиаминогруппа является весьма сильным электроотрицательным заместителем, по силе сравнимой с ацетиламино- и бензоиламиногруппами. Так, введение карбобензоксиаминогруппы изменяет константу ионизации карбоновой кислоты более чем на порядок ($\Delta pK_a = 1,1$), а ацетиламино- и бензоиламиногрупп соответственно на 1,12 и 1,21.

Кривые потенциметрического титрования (I) отличаются от (III) (рис. 1). На основании этих кривых по уравнению Гендерсона — Гассельбаха [7]: $pH = pK_{0,5} + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$, где α — степень диссоциации, рассчитаны показатели констант кислотности $pK_{0,5}$, характеризующие кислотность $COOH$ -групп при условии $\alpha = 0,5$. Значения $pK_{0,5}$ для полимеров несколько выше, чем pK_a для соответствующих мономеров (соед. 1—4 и 6—9, табл. 1), а также их низкомолекулярных аналогов (соед. 1 и 10). Начальное зна-

чение рН для (I) несколько выше, чем для (II) и (III), а скачок рН выражен менее четко. При этом большой начальный наклон кривых связывают [7] с возможностью образования Н-связей между близко расположенными СООН-группами в полимерной кислоте. Подтверждением этому является наличие полос при 2450—2700 см⁻¹ в ИК-спектрах, свидетельствующих о том, что эти соединения существуют в виде димеров или высших ассоциатов, как и в случае карбоновых кислот.

Таблица I

№ п/п	Соединение	R	pK
1 2 3 4	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \left(-\text{CH}_2-\text{C}- \right)_n \\ \\ \text{R} \end{array}$	NHCOCH ₃ NHCSCH ₃ NHCOCH ₂ Cl NHCOCHCl ₂	pK _{0,5} = 6,34* 6,40 5,69 3,95
5 6 7 8 9	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$	H NHCOCH ₃ NHCSCH ₃ NHCOCH ₂ Cl NHCOCHCl ₂	pK _a = 4,26** 3,24 ± 0,03 3,84 ± 0,06 3,08 ± 0,03 2,96 ± 0,02
10	CH ₃ CONHCH ₂ COOH		3,64 ± 0,02

*Взято из [2], ** — из [5].

Кроме того, мы получили кривые титрования поли-α/Ν-хлор-ацетиламино/акриловой кислоты при различных ионных силах (I=0,05—1,0, рис. 2), создаваемых KCl. С учетом условности величин pK_{0,5} по уравнению [7]

$$\text{pH} = \text{pK}_0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta \text{pK}_\alpha,$$

где pK₀ — внутренняя константа диссоциации единичной функциональной группы в макромолекуле, построены графики функции

$$\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = \text{pK}_0 + \Delta \text{pK}_\alpha = f(\alpha)$$

и рассчитаны значения pK₀. Как видно из рис. 2, кривые изменяются с ростом j и при α → 0 сходятся к pK₀ ~ 3,7. Ранее [2] получено значение pK₀ ~ 4,0 для поли-α/Ν-ацетиламино/акриловой кислоты. Введение атома хлора (—I_{эфф}), как и следовало ожидать, ведет к увеличению кислотных свойств поли-α/Ν-хлор-ацетиламино/акриловой кислоты в соответствии с увеличением акцепторных свойств CH₂ClCO Н-группы. Интересно, что найденная нами величина pK₀ также несколько ниже, чем pK₀ ~ 3,75 для групп α — СООН полипептидной цепи [7].

Полученные полимеры (I) в видимой области спектра не поглощают, а в области 200—300 нм наблюдается лишь «хвост»

их полос поглощения ($C_p = 4,62 \cdot 10^{-5} - 4,00 \cdot 10^{-3}$ г/моль). Аналогичные спектры имеют и низкомолекулярные аналоги (например, *N*-ацетилглицин, кривая 2, рис. 3). Это связано с тем, что хромофорные COOH - и CH_3CONH -группы не сопряжены друг с другом, а их наиболее длинноволновые полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, благодаря наличию OH -, CH_3 - и NH -групп,

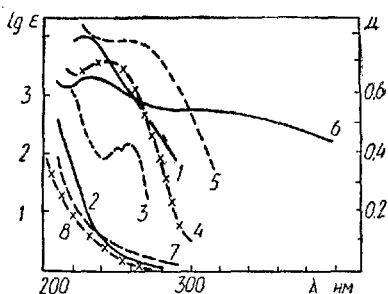
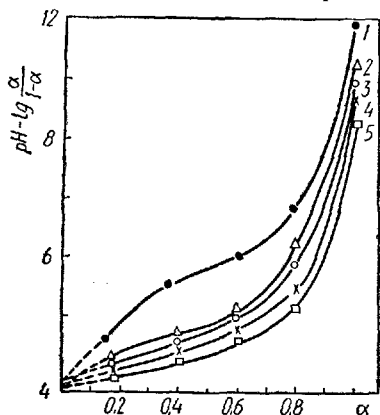


Рис. 2. График функции $\text{pH} - \lg \frac{1}{1-\alpha} = f(\alpha)$ для поли- α (N-хлорацетиламино)-акриловой кислоты в присутствии различных количеств KCl: $j \sim 0$ (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 1,0 (5)

Рис. 3. Электронные спектры поглощения: 1 — *N*-бензоил- и 2 — *N*-ацетилглицина; 3 — фенилуксусной кислоты; 4 — α (N-ацетиламино)-; 5 — α (N-бензоиламино)-; 6 — α (N-тиоацетиламино) акриловой кислот; Для полимеров в координатах $D = f(\lambda)$, $C \sim 4,0 \cdot 10^{-3}$ г/моль; 7 — поли- α (N-ацетиламино)-; 8 — поли- α (N-хлорацетиламино) акриловой кислот

сильно гипсохромно смещены ($\lambda_{\text{макс}}$ $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода CO -группы соответственно для CH_3COOH и CH_3CONH_2 равны 204 и 214 нм). В последнем случае, как известно, гипсохромные сдвиги объясняются повышением энергии π^* -возбужденного состояния и сохранением энергии n -электронов.

Кроме того, нами были изучены электронные спектры поглощения некоторых производных низкомолекулярных аналогов и исходных мономеров. На рис. 3 представлены кривые поглощения этих соединений, а в табл. 2 — их спектральные характеристики $\lambda_{\text{макс}}$, $\epsilon_{\text{макс}}$, f и $\Delta\nu_{1/2}$.

Сопряжение CO -группы с бензольным кольцом в *N*-бензоилглицине (кривая 1, рис. 3) приводит, как указывалось ранее, к батохромному смещению первичной основной $A_{1q} \rightarrow B_{1q}$ (203 нм) и вторичной $A_{1q} \rightarrow B_{2u}$ (256 нм) полос поглощения бензола. При этом в спектре появляется интенсивная полоса переноса заряда (Е. Т.) между указанными хромофорными группировками при 230 нм ($f=0,240$; $\Delta\nu_{1/2}=5626$) и полоса при 260—270 нм (в виде

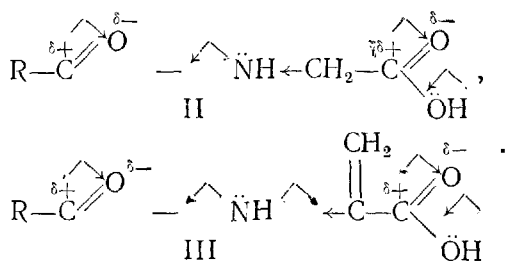
Таблица 2

№ п/п	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\tilde{\nu}_{\text{макс}}$ см ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}$	f
1	<i>N</i> -бензоиламиноуксусная кислота	230, п. 235	10 700	43 859	5626	0,240
2	Акриловая кислота	200	—	—	—	—
3	α (<i>N</i> -ацетиламино) акриловая кислота	243	7020	41 152	6100	0,197
4	α (<i>N</i> -бензоиламино) акриловая кислота	260	8600	38 461	6258	0,243
5	Фенилуксусная кислота	257	—	—	—	—
6	<i>N</i> -ацетиламиноуксусная кислота	<200	—	—	—	—

перегиба) $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, локализованная в бензольном кольце, в то время как для фенилуксусной кислоты наблюдаются лишь полосы бензольного кольца с характерно выраженной колебательной структурой (кривая 3, рис. 3).

При введении заместителей типа $\ddot{B}$ ($RCONH$) в мономеры (III) (соед. 2 и 3, 4; табл. 2), где α -атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии, образуется единая сопряженная система, поэтому весь спектр поглощения сдвигается в длинноволновую область.

Таким образом, указанные соединения являются относительно сильными кислотами в связи с возможностью электронных смещений по схемам:



Наличие корреляционной зависимости $\lg K_a = f(\sigma^*)$ [2] для соед. (II) означает, что $-I_{\text{эфф}}$ $RCONH$ -заместителей — основной структурный фактор, влияющий на их свойства, а для соединений (III) — важны также и эффекты сопряжения.

Список литературы: 1. Юшко В. К. Синтез и исследование ИК-спектров полимеров α/N -ациламино/акриловых кислот и их низкомолекулярных аналогов. — Вестн. Харьк. ун-та, 1980. № 202. Вопр. физ. химии, вып. 11, с. 46—52. 2. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств α/N -ациламино/акриловых кислот и их полимеров. — Высокомолекул. соединения, 1975, АГ7, № 8, с. 1732—1736. 3. Юшко В. К., Чалай Н. М. Магнетохимические исследования комплексов меди (II) с амидокислотами. — Вестн. Харьк. ун-та, 1983, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах,

с. 66—70. 4. Иванов С. С., Котон М. М. О полимеризации α -ацетиламиноакриловых кислот.—Высокомолекуляр. соединения, 1961, 3, № 2, с. 243—248. 5. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований.—М.: Химия, 1964.—179 с. 6. Хургин Ю. И., Дмитриева М. Г., Триполитова Е. В. О константах ионизации α -аминокислот и их *N*-ацильных производных.—Вести. Тартуск. ун-та, 1964. Реакционная способность органических соединений, с. 35—40. 7. Tanford C., Hanehstein J. D.—J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, p. 5287—5291.

Поступила в редакцию 09.10.83.

УДК 541.64 : 547.458

В. Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р хим. наук, В. К. ЮШКО,
канд. хим. наук, Г. В. ИВАНОВА

СИНТЕЗ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ- α -(*N*-ацетиламино)АКРИ- ЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНАЛО- ГОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Ранее [1, 2] нами приведены некоторые данные по синтезу и изучению структуры ряда растворимых поли- α -(*N*-ацетиламино)-акриловых кислот методами ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и др. Однако исследование процесса комплексобразования указанных соединений не проводилось.

В настоящей работе описан синтез поли- α -(*N*-ацетиламино)-акриловой кислоты (I) с одним из активных инициаторов и приведены результаты спектрофотометрического исследования комплексобразования указанного полимера с сернокислой медью ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и хлоридом никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Исследуемый полимер является карбоцепным аналогом *N*-ацетилглицина или *N*-ацетилаланина, в каждом мономерном звене которого имеются COOH - и CH_3CONH -группы. Поэтому с целью идентификации и подтверждения строения полимера (I) был синтезирован ацилированием глицина уксусным ангидридом по Шоттен — Бауману — *N*-ацетилглицин (II).

Мономер- α -(*N*-ацетиламино)акриловую кислоту (III) получают конденсацией двукратного избытка свежеперегнанной пировиноградной кислоты с ацетамидом в бензоле, как указано в работе [3].

Полимер (I) получен радикальной полимеризацией мономера (III) в течение 1,5 ч в диметилформамиде при 60 °С в атмосфере азота. В качестве инициатора был использован бис-(1-нафтоил)пероксид. Ранее нами показано, что этот пероксид далеко превосходит по иницирующей активности все известные бис-алкилпероксиды, в том числе и применяемый в промышленности бис-лаурилпероксид, и его активность соизмерима с такими активными инициаторами полимеризации, как пероксидикарбо-

наты (например, бис-(2-этилгексил)пероксидикарбонат). Белый порошкообразный полимер осаждали из раствора эфиром, промывали на фильтре спиртом для удаления непрореагировавшего мономера и инициатора и высушивали в вакууме. Выход 45—50 %, Т. пл. (с разл.) 199—200 °С. Найдено, %: N 10,72; 10,65. $C_5H_7NO_3$. Вычислено, %: N 10,89. Следует отметить, что на проведение полимеризации в аналогичных условиях с бис-(бензоил)пероксидом требуется 8 ч.

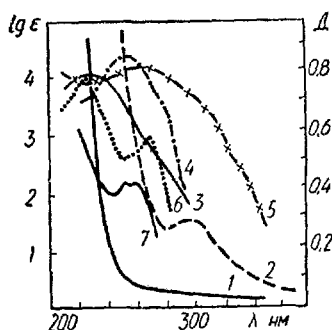


Рис. 1. Электронные спектры поглощения N-ацилглицинов (для соединений 1, 2 в координатах $D = f(\lambda)$, концентрация которых соответственно равна $3,75 \cdot 10^{-2}$ и $5,0 \cdot 10^{-1}$ м): 1 — N-ацетил-; 2 — N-ацетил-; 3 — N-бензоил-; 4 — N-(*p*-метоксибензоил)-; 5 — N-(*p*-нитробензоил)-; 6 — N-бензолсульфо-; 7 — фенилуксусной кислоты

Изучение взаимодействия полимера (I) с ионами меди (II) и никеля (II) проводили в водных растворах спектрофотометрическим методом на приборе СФ-26 в зависимости от pH раствора. Для получения необходимых значений pH добавляли 0,1 м NaOH. Измерение pH проводили с помощью стеклянного электрода. В качестве нуль-инструмента был использован pH-метр (рН-340), соединенный с потенциометром ППТВ-1.

Полимер (1) и N-ацетилглицин в видимой области спектра не поглощают (рис. 1, 2), а в области 200—300 нм наблюдается лишь «хвост» их полос поглощения (при $C_n < 4 \cdot 10^{-2}$ г/моль). Это связано с тем, что в указанных соединениях сопряжение между COOH- и CONH-хромофорами прервано атомами углерода в Sp^3 -гибридном состоянии (например, $-C-CH_2-$ или CH_2 -группами). Поэтому наблюдаются лишь полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода карбонильных групп, аналогично, как в CH_3COOH (204 нм) и CH_3CONH_2 (214 нм). В спектрах поглощения (рис. 2) растворов соли меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в воде в видимой области наблюдается слабая полоса поглощения при $\lambda_{\max}$ 790 нм ($\epsilon = 12$), а для соли никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) при $\lambda_{\max}$ 390 нм ($\epsilon = 12,4$) и широкая полоса с $\lambda_{\max}$ 720 нм ($\epsilon = 4,6$). Эти слабые полосы, как известно, обусловлены $d \rightarrow d^*$ -переходами. При концентрациях $C > 4 \cdot 10^{-2}$ м для соед. II нами была обнаружена малоинтенсивная полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода (рис. 1, табл. I), в то время как для полимера эта полоса наблюдается в виде перегиба. Кроме того, нами были изучены электронные спектры поглощения различных производных низкомолекулярных аналогов (II). На рис. 1 представлены кривые поглощения этих соединений, а в табл. I их спектральные характеристики $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$, $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ и f .

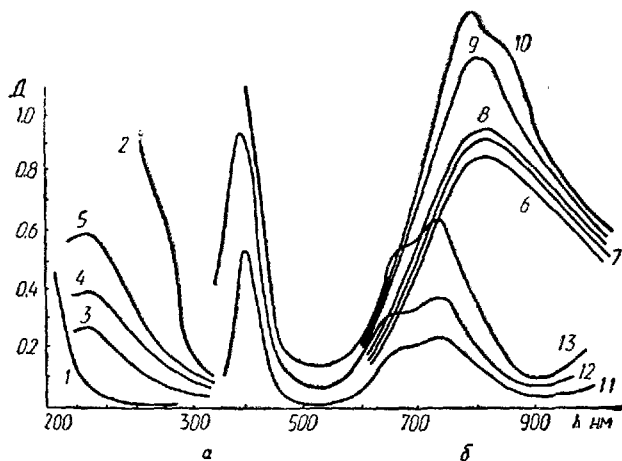


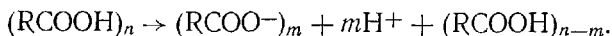
Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных растворов: 1, 2 — поли- α (N-ацетиламино) акриловой кислоты ($C = 4,62 \cdot 10^{-5}$ и $3,75 \cdot 10^{-2}$ г/груд. моль); 3—5 поли- α (N-ацетиламино) акриловой кислоты с ионами Cu^{2+} (2:1), где 3—5 $C_n = 4 \cdot 10^{-3}$ г/груд. моль, pH = 4,5—6,5, 6—10 $C_n = 7,5 \cdot 10^{-2}$ г/груд. моль, pH = 3—5; 11—13 поли- α (N-ацетиламино) акриловой кислоты с ионами Ni^{2+} ($C_{\text{Ni}} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ м) в соотношении 1:1, 1:2, 1:5

Введение фенильного радикала в соед. II приводит к резкому изменению спектра поглощения. Так, сопряжение карбонильной группы с бензольным кольцом в бензоилглицине (кривая 3, рис. 1) приводит к батохромному смещению первичной основной $A_{1q} \rightarrow B_{1a}^I$ (203 нм) и вторичной $A_{1q} \rightarrow B_{1a}$ (256 нм) полос поглощения бензола. При этом между указанными группировками наблюдается взаимодействие и в спектре появляется интенсивная полоса переноса (Е. Т.) при 230 нм ($\epsilon = 10700$, $f = 0,240$) и полоса при ~ 260 нм (перегиб) $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, локализованная в бензольном кольце. В то время как для фенилуксусной кислоты наблюдаются лишь полосы бензольного кольца с характерно выраженной колебательной структурой. Подобный спектр имеет и бензолсульфоглицин (кривая 6, рис. 1), хотя и несколько батохромно смещенный (224 и 275 нм), где, как известно, имеется слабое сопряжение бензольного кольца с остальной частью молекулы.

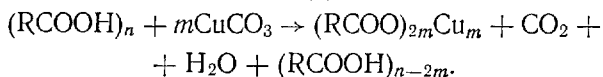
Введение в бензольное кольцо различных по природе заместителей (CH_3O , NO_2) приводит к образованию новой системы МО, тем сильнее отличающейся от исходной, чем сильнее взаимодействие заместителя с данной системой. Последнее в свою очередь, как известно [4], зависит от геометрии и величины электроотрицательности заместителя. Так, введение NO_2 -группы приводит к большому батохромному эффекту ($\Delta\lambda = 30$ нм) по сравне-

нию с CH_3O -группой ($\Delta\lambda=24$ нм), а также к увеличению ϵ и f .

Предварительные опыты показали, что с увеличением концентрации растворов полимера (I) от $4,6 \cdot 10^{-5}$ до $4,0 \cdot 10^{-2}$ г/г. моль рН понижается в интервале 6,34—2,53, что связано с возможностью диссоциации по схеме



Растворы серноислой меди также имеют кислый характер (например, при $C=8,0 \cdot 10^{-2}$ м, рН=4,40). При сливании этого раствора с раствором полимера (I) ($C_n=8,0 \cdot 10^{-3}$ г/г. моль, рН=3,65) кислотность полученного раствора увеличивается (рН=3,18), что свидетельствует о взаимодействии указанных веществ с выделением ионов H^+ . Подтверждением этому является и взаимодействие полимера (I) с CuCO_3 с выделением CO_2 :



Кроме того, при смешении растворов полимера (I) ($C_n=4 \cdot 10^{-5}$ г/г. моль) и соли меди в соотношении 1:1 или 1:2 и др. с увеличением рН появляются новые полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}} 235$ нм), причем их интенсивность увеличивается (рис. 2). Исходные компоненты при этих условиях в указанной области не поглощают. Полученные данные свидетельствуют о том, что между компонентами происходит взаимодействие, приводящее к образованию новых соединений. Интенсивные полосы в УФ-области можно отнести к полосам переноса заряда от макролиганда (полимера I) к иону Cu^{2+} .

Изучение процесса комплексобразования при различном соотношении $L: \text{Cu}^{2+}=2:1, 1:1, 1:5, 1:10$ и других реагирующих веществ показало, что максимум на кривых поглощения не меняется. Это свидетельствует об образовании комплексного соединения одного и того же состава.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при рассмотрении рис. 2, б. Здесь показано изменение спектров поглощения в процессе комплексобразования для растворов, в которых начальная концентрация полимера и ионов меди была постоянной 2:1, а рН раствора постепенно возрастала. По мере прибавления 0,1 м раствора NaOH наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы $d \rightarrow d^*$ -перехода соли меди и лишь затем ее некоторое гипсохромное ($\Delta\lambda=20$ нм) смещение. Можно предположить, что в последнем случае происходит формирование координационных узлов иного состава, поглощающих при 770 нм.

Следует также отметить, что приливание вначале некоторого количества раствора едкого натра не приводит к изменению рН. Такое явление наблюдается в растворе до тех пор, пока максимальное количество функциональных групп макромолекулы вступит в комплексобразование с данной солью. После этого происходит образование нерастворимого осадка макрокомплекса.

Таблица 1

№ п/п	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\tilde{\nu}_1 / \text{см}^{-1}$	f	$\tilde{\nu}_{\text{CO(COOH)}}$ см^{-1}
1	<i>N</i> -ацетиламиноуксусная кислота (<i>N</i> -ацетилглицин)	200; 290 ($n \rightarrow \pi^*$)	— 0,58	—	—	1721
2	<i>N</i> -бензоилглицин	230; п. 265	10 700	5626	0,240	1742
3	Фенилуксусная кислота	257	—	—	—	—
4	<i>N</i> -(<i>p</i> -метоксибензоил)-глицин	253	19 100	4140	0,350	1682
5	<i>N</i> -(<i>p</i> -нитробензоил)-глицин	260	12 620	7742	0,406	1698
6	<i>N</i> -(бензолсульфо)-глицин где п.— перегиб	224; п. 260	7 770	3247	0,123	—

Таблица 2

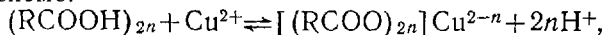
№	Соединение	Т. пл. °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		$\mu_{\text{эфф}}$	Цвет
			N	Cu		N	Cu		
1	$(\text{CN}_3\text{CONHCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$ COOH	90—92	8,20 8,35	17,50 17,70	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$	9,46	21,62	1,56	Синий
2	$(-\text{CH}_2-\text{C}-)_2\text{Cu}$ NHCOCH ₃	148—149	7,12 7,25	16,60 16,75	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$	8,76	20,00	1,51	Сине- зеленый

Дальнейшее приливание 1-2 капель раствора NaOH приводит к резкому повышению рН. По-видимому, процесс комплексообразования в растворе закончен и новые порции ионов H^+ в раствор не поступают.

Нерастворимые осадки были препаративно выделены, и их строение исследовано с помощью элементного анализа, и ИК-спектроскопии и магнетохимических измерений $\mu_{эфф}$ (табл. 2).

Так, полоса ν_{CO} COOH-групп 1708 см^{-1} полимера I при комплексообразовании исчезает и появляется при более низких частотах. Магнетохимические исследования показали, что полимер (I) и его низкомолекулярный аналог (II) в кристаллическом состоянии диамагнитны, а их комплексы меди относятся к комплексам спин-свободного типа. При этом несколько заниженные значения $\mu_{эфф}$ 1,51—1,56 МБ комплексов, по-видимому, связаны с частичным спариванием электронов с образованием дополнительной связи $Cu-Cu$, не учитываемой в обычном рассмотрении, аналогично, как и в ацетате меди [5].

Таким образом, при одинаковых условиях эксперимента в зависимости от рН и концентрации иона-комплексобразователя могут получаться растворимые и нерастворимые комплексы. Процесс комплексообразования, вероятно, проходит по следующей схеме:



где $(RCOOH)_n$ — соединение 1; а $n=1$ или 2, с образованием координационного узла в результате присоединения к соединению I ионов Cu^{2+} по COOH- и, по-видимому, по кислородному атому CONH-групп. Подтверждением последнему является тот факт, что сопряжение группы $\ddot{N}(H)$ с двойной связью осуществляется за счет участия n -электронов и образованием новой системы молекулярных π -орбиталей. Индивидуальный характер неподеленных электронов в такого типа соединениях (амидах, пептидах, полиамидах) фактически исчезает. Кроме того, известно присоединение ионов металлов и H^+ в комплексах ацетамида, метилацетамида и диметилацетамида происходит по атому кислорода CONR-группы ($R=H, CH_3$). Ионы никеля, вероятно, обладают малой склонностью к комплексообразованию с исследованным полимером (I).

Список литературы: 1. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств α -(N-ациламино) акриловых кислот и их полимеров.—Высокомолекуляр. соединения, 1975, 17А, № 8, с. 1732—1736. 2. Юшко В. К. Синтез и исследование ИК-спектров полимеров α -(N-ациламино) акриловых кислот и их низкомолекулярных аналогов.—Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопр. физ. химии, 1980, вып. 11, с. 46—52. 3. Кильдишева О. В., Ростейкина Л. П., Кичнянц И. Л. Превращение меркаптоаминокислот. Сообщение 4. α , β -дигалоидо-N-ациламинопропионовые кислоты.—Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1955, № 2, с. 260—263. 4. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия.—М.: Мир, 1967.—379 с. 5. Уитли П. Определение молекулярной структуры.—М.: Мир, 1970.—296 с.

Поступила в редколлегию 05.10.83.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Красноперова А. П., Юхно Г. Д., Тимофеева С. П.</i> Вискозиметрическое изучение системы вода — тетраэтиленгликоль в интервале температур 288,15—318,15 К	3
<i>Александров В. В., Лебедева Л. Т.</i> Кислотность буферных растворов в 10 %-ной смеси диметилацетамида с водой	5
<i>Александров В. В., Глазкова Е. Н., Измайлова Г. А.</i> Использование ионоселективных электродов для анализа растворов химического меднения	7
<i>Ларин В. И., Сухов В. Н., Самсоник А. Л.</i> Диаграммы состояния бинарных систем в конденсированных пленках	10
<i>Ларин В. И., Дукаров С. В., Сорокина И. В.</i> Смачивание островковыми конденсатами олова свободных углеродных пленок	15
<i>Вьюнник И. Н., Лебедь А. В.</i> Исследование электропроводности и диссоциации KCl в этиленгликоле при повышенных температурах	18
<i>Корниченко В. П., Кальченко Г. М., Олейник Л. В.</i> Реакционная способность и энтальпия смешения порошков твердых растворов системы никель—кобальт	23
<i>Корниченко В. П., Кальченко Г. М., Олейник Л. В., Во Чи Фунг.</i> Кинетика кислотной коррозии тонких порошков системы никель—кобальт	28
<i>Подольяко В. А., Святская Т. Н., Корнева Е. В.</i> Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе этанол — тетрагидрофуран . .	32
<i>Вьюнник И. Н., Белоус С. А., Жолновач А. М.</i> Исследование температурной зависимости диссоциации перхлората натрия в смесях ацетонитрила и этилацетата методом электропроводности	35
<i>Грицан Л. Д., Лютикова Н. С.</i> Адсорбция олеиновой кислоты порошками кадмия в процессе их электроосаждения	38
<i>Калугин В. Д., Грицан Д. Н., Опалева Н. С., Науменко Т. А.</i> К вопросу о механизме разрушения слоев сульфида свинца в растворах кислот	41
<i>Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Красноперова А. П., Правда А. А., Клепикова Л. П.</i> Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 5	45
<i>Опалева Н. С., Калугин В. Д., Козинец В. В.</i> Адгезия свинцовых покрытий, электроосажденных на диэлектрики с использованием подслоев с различной проводимостью	50
<i>Мельник В. В., Юрченко О. И., Юрченко Л. А.</i> Атомно-абсорбционное определение кальция в жоме, кормовых дрожжах и фармацевтических препаратах	53
<i>Мчедлов-Петросян Н. О.</i> Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Ионизация бромфенолового синего в ацетонводных смесях	55
<i>Вовк С. И.</i> Измерение коэффициентов активности кальций-ионов и произведения растворимости гидроксида кальция в растворе нитрата натрия	59
<i>Логинова Л. П., Романко Е. А., Бабич И. В.</i> Коэффициенты активности аммоний-ионов в водных растворах	61

Пивненко Н. С., Педченко Н. Ф., Мами Ракотоарисоа, Лаврушин В. Ф. Исследование электронных взаимодействий в протонированных арилгетарилпропенонах	64
Тарахно З. Н., Пивненко Н. С., Олейник Л. С., Дадыкина З. Н., Тро- ян В. Н., Лаврушин В. Ф. Строение и реакционная способность продук- тов тритилирования некоторых фенолов и их метиловых эфиров...	69
Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И. Изучение возможно- сти разделения смесей ионов металлов на полистиролазосалициловой кислоте макропористой структуры	75
Юшко В. К., Землякова Т. И. Синтез и исследование физико-химиче- ских свойств различных по структуре амидокислот	79
Толмачев В. Н., Юшко В. К., Иванова Г. В. Синтез и спектрофото- метрическое исследование комплексообразования поли- α -(<i>N</i> -ацетила- мино) акриловой кислоты и ее низкомолекулярных аналогов с ионами металлов	85

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 275

Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах

Редактор Л. Ф. Кизилова
Художественный редактор В. Е. Петренко
Технический редактор Л. Т. Ена
Корректор С. А. Потапова

н/к.

Сдано в набор 17.04.85. Подп. в печать 12.07.85. БЦ 09314. Формат 60×90₁₆. Бумага типогр. № 2. Лит. гарн. Выс. печать. 6 печ. л. 6,25 кр.-отт. 7 уч.-изд. л. Тираж 500 экз. Изд. № 1294. Зак. 5-145. Цена 1 р.

Издательство при Харьковском государственном университете издатель-
ского объединения «Вища школа».

310003. Харьков-3, ул. Университетская, 16

Харьковская книжная фабрика «Коммунист»
310012, Харьков-12, ул. Энгельса, 11.

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.8

Вискозиметрическое изучение системы вода — тетраэтиленгликоль в интервале температур 288,15—318,15 К. Красноперова А. П., Юхно Г. Д., Тимофеева С. П. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 3—5.

Исследована динамическая вязкость системы вода — тетраэтиленгликоль во всей области концентраций. Рассчитаны отклонения динамической вязкости от аддитивности. На изотермах отклонения вязкости от аддитивности наблюдается экстремум в области 50 мольн. % тетраэтиленгликоля, который уменьшается с ростом температуры. Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 6 назв.

УДК 532.77+541.8, 541.13

Кислотность буферных растворов в 10 %-ной смеси диметилацетамида с водой. Александров В. В., Лебедева Л. Т. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 5—6.

Методом эд.с. цепей без переноса определены величины p_{H} 6 буферных растворов в 10 %-ной смеси диметилацетамида с водой. Установлена возможность использования водных стандартных буферных растворов для измерений кислотности в этой смеси. Получены значения чисел разбавления и исследована устойчивость буферных систем. Предлагаемые буферные растворы могут быть рекомендованы для определения кислотности в 10 %-ной смеси диметилацетамида с водой. Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.13+543

Использование ионоселективных электродов для анализа растворов химического меднения. Александров В. В., Глазкова Е. Н., Измайлова Г. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 7—10.

Исследовано влияние состава раствора химического меднения, соотношения компонентов раствора на потенциалы ионоселективных электродов. Предложен потенциометрический способ контроля концентрационных изменений основных компонентов раствора (H^+ , Cu^{2+}) и окислительно-восстановительного состояния раствора. Установлены оптимальные условия проведения и регулирования процесса меднения диэлектриков. Ил. 1. Библиогр.: 6 назв.

УДК 539.234

Диаграммы состояния бинарных систем в конденсированных пленках. Ларин В. И., Сухов В. Н., Самсоник А. Л. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 10—14.

Приводятся результаты исследований конденсированных пленок двухкомпонентных сплавов Bi—Sb, Bi—Sn и Bi—Pb. Обнаружено, что при толщинах пленок менее 50 нм наблюдается понижение температуры эвтектики, а также смещение линий ликвидуса и солидуса в область более низких температур при уменьшении толщины пленок для сплавов системы Bi—Sn. Ил. 3. Библиогр.: 6 назв.

УДК 548.2+532.64

Смачивание островковыми конденсатами олова свободных углеродных пленок. Ларин В. И., Дукаров С. В., Сорокина И. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 15—18.

Приводятся результаты исследований смачивания микрокаплями олова (размер $50 \div 500$ нм) свободных пленок углерода различной толщины ($5 < t < 30$ нм). Краевые углы смачивания (θ) определялись по электронномикроскопическим снимкам. На основании анализа экспериментальных данных в рамках теории упругой деформации определено значение поверхностной энергии углеродной пленки толщиной $10 \div 20$ нм $\sigma_T = 120 \pm 30$ мДж/м². Ил. 3. Библиогр.: 6 назв.

УДК 543. 241.5

Исследование электропроводности и диссоциации KCl в этиленгликоле при повышенных температурах. Вьюник И. Н., Лебедь А. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 18—23.

Измерена электропроводность растворов KCl в этиленгликоле в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в диапазоне температур $5 \div 185$ °С. На основании экспериментальных данных рассчитаны предельные молярные электропроводности, константы диссоциации, свободные энтальпии, энтропии и энтальпии диссоциации активации вязкого течения и электропроводности KCl в этиленгликоле. Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 621.762 + 541.124.16

Реакционная способность и энтальпия смешения порошков твердых растворов системы никель-кобальт. Корниенко В. П., Кальченко Г. М., Олейник Л. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 23—28.

Показано, что зависимость удельной скорости реагирования (реакционная способность) твердых растворов от состава определяется аналогичной зависимостью величины энтальпии смешения данной системы твердых растворов. Связь величины отклонения удельной скорости реакции от ее аддитивного значения с энтальпией смешения выражается уравнением прямой. Реакции системы твердых растворов представляют собой, по-видимому, пример высшей степени однотипности реакций. Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.17/54—16

Кинетика кислотной коррозии тонких порошков системы никель — кобальт. Корниенко В. П., Кальченко Г. М., Олейник Л. В., Во Чи Фунг. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 28—32.

Кислотная коррозия тонких порошков Ni, Co и их твердых растворов представляет собой толохимическую реакцию, скорость которой проходит через максимум. Зависимость удельной скорости реакции от состава выражается для твердых растворов непрерывной кривой с отрицательным отклонением от линейности. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 541.8: 541.13

Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе этанол—тетрагидрофуран. Подольяко В. А., Святская Т. Н., Корнева Е. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 32—35.

Измерены плотность, вязкость и диэлектрическая проницаемость смесей этанола и тетрагидрофурана в широком интервале соотношения компонентов (молярная доля изменялась от 0 до 1) при 5, 15, 25, 35 и 45 °С.

На основании экспериментальных данных рассчитаны псевдомольный объем, отклонение плотности и псевдомольного объема от аддитивности; энергия активации вязкого течения по Аррениусу, изменение энтальпии,

энтропии и свободной энергии вязкого течения Эйринга, средняя энергия межмолекулярного взаимодействия по Панченкову; поляризация по методу Кирквуда. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 541.132

Исследование температурной зависимости диссоциации перхлората натрия в смесях ацетонитрила и этилацетата методом электропроводности. Вьюник И. Н., Белоус С. А., Жолновач А. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 35—38.

Определены предельные молярные электропроводности и константы диссоциации для перхлората натрия в бинарном растворителе ацетонитрил—этилацетат при 278—318 К (шаг 10 К). Рассчитаны термодинамические характеристики диссоциации NaClO_4 в бинарном растворителе ацетонитрил—этилацетат. Табл. 1. Ил. 3. Библиогр.: 4 назв.

УДК 541.13: 620.197.3

Адсорбция олеиновой кислоты порошками кадмия в процессе их электроосаждения. Грицан Л. Д., Лютикова Н. С. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 38—41.

Методом измерения поверхностного натяжения изучена адсорбция олеиновой кислоты порошками кадмия непосредственно в процессе их электроосаждения из растворов сульфата кадмия, содержащих эмульсию олеиновой кислоты. Наличие адсорбционных слоев на поверхности частиц порошка защищает их от окисления и агрегации. Определено оптимальное содержание олеиновой кислоты в электролите. Ил. 2. Библиогр.: 4 назв.

УДК 621.357.53

К вопросу о механизме разрушения слоев сульфида свинца в растворах кислот. Калугин В. Д., Грицан Л. Н., Опалева Н. С., Науменко Т. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 41—45.

Изучено поведение химически осажденных на диэлектрики (стекло, кварц, ситалл и др.) слоев сульфида свинца в растворах кислот, на основе которых предложены электролиты свинцевания. Установлено два типа разрушения PbS -слоев и возможность управления скоростью процессов путем введения в растворы органических ПАВ. Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

УДК 621.357. + 669.387

Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 5. Грицан Л. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 45—50.

Методом радиоактивных индикаторов изучено взаимодействие этилендиаминатетраацетат и тартрат-ионов с неполяризованной поверхностью Cu , а также в процессе электроосаждения из кислых растворов нитрата меди.

Установлено, что одним из условий получения блестящих медных покрытий в изучаемой системе является включение постороннего аниона в электролитический осадок. Количество включений зависит от толщины покрытия, катодной плотности тока, концентрации добавки и рН. Табл. 4. Ил. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 621.357.53

Адгезия свинцовых покрытий, электроосажденных на диэлектрики с использованием подслоев с различной проводимостью. Опалева Н. С., Калугин В. Д., Козинец В. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 50—53.

Изучена адгезия свинцовых покрытий, осажденных на стекло и кварц с использованием подслоев с различной проводимостью (медь, сульфид свинца). Даны рекомендации по электроосаждению на PbS-подслоем Pb-покрытий, которые при 4,2 К работают как система свинец—диэлектрик. Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 2 назв.

УДК 543.70

Атомно-абсорбционные определения кальция в жоме, кормовых дрожжах и фармацевтических препаратах. Мельник В. В., Юрченко О. И., Юрченко Л. А.—Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 53—54.

Разработаны методики атомно-абсорбционного определения кальция в жоме, кормовых дрожжах, глицерофосфате и лантате кальция.

В качестве первичного стандарта предложен геноилтрифторацетонат кальция. Определены метрологические характеристики разработанных методик. Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

УДК 543.4: 547.633.6.

Влияние растворителя на равновесие в сложных индикаторных системах. Ионизация бромфенолового синего в ацетоноводных смесях. Мchedлов-Петросян Н. О.—Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 55—59.

Спектрофотометрическим методом определены константы ионизации индикатора бромфенолового синего в ацетоноводных смесях. Показатели константы ионизации по второй ступени при различном содержании ацетона практически линейно зависят от величины обратной диэлектрической проницаемости. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр.: 11 назв.

УДК 543.70

Измерение коэффициентов активности кальций-ионов и произведения растворимости гидроксида кальция в растворе нитрата натрия. Вовк С. И.—Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 59—61.

Одновременное применение законов сохранения электронейтральности и растворимости для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ позволило совокупно измерить произведение растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и параметры для расчета логарифма величин, обратных коэффициентам активности Ca^{2+} ионов в растворе NaNO_3 на широком интервале ионных сил. Библиогр.: 5 назв.

УДК 541.132.

Коэффициенты активности аммоний-ионов в водных растворах. Логинова Л. П., Романко Е. А., Бабич И. В.—Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 61—63.

Электродная функция мембранных электродов ЭМ- $\text{NH}_4\text{-01}$ исследована в цепях без переноса и в цепях с переносом при постоянной ионной силе. Приведены рекомендации по выбору добавок фонового электролита на основании данных о селективности мембранных электродов. Табл. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 547.724 + 547.732 + 543.422.25

Исследование электронных взаимодействий в протонированных арилгетарилпропенонах. Прущенко Н. С., Педченко Н. Ф., Мами Ракотарисо, Лаврушин В. Ф.—Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 64—69.

Показано, что характер взаимодействия фурановых и тиафеновых аналогов халкона с серной кислотой зависит от строения кетона. Установлено, что взаимодействие протонированной карбонильной группы с циклическими системами усиливается в ряду бензол, тиофен, фуран. Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 6 назв.

УДК 547:541.651.7

Строение и реакционная способность продуктов тритилирования некоторых фенолов и их метиловых эфиров. Тарахно З. Н., Пивненко Н. С., Олейник Л. С. и др.— Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворе, с. 69—75.

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика кислотного расщепления продуктов тритилирования пирогаллола и его метилового эфира в смесях серной и 80%-ной уксусной кислот. Получена удовлетворительная линейная зависимость эффективных констант скоростей от функции кислотности Гаммета H_0 . Предложен механизм расщепления, включающий предварительную стадию протонирования за счет «ипсо»-атаки окси- или метоксизамещенного ароматического кольца. Табл. 3. Ил. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.64—386:346

Изучение возможности разделения смесей ионов металлов на полистиролазосалициловой кислоте макропористой структуры. Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И.— Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 75—79.

Опытным путем показано, что комплексы полистиролазосалициловой кислоты макропористой структуры с различной степенью сшивки обладают селективностью в отношении ионов меди и цинка, и на комплексах такого состава можно проводить частичное разделение солей меди и цинка. Макропористая структура позволяет такое разделение проводить быстро. Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 541.64:547.39

Синтез и исследование физико-химических свойств различных по структуре амидокислот. Юшко В. К., Землякова Т. И.— Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 79—85.

Синтезированы различные по структуре полиамидокислоты, исходные мономеры и низкомолекулярные аналоги. Синтез полимеров проведен в присутствии активного инициатора бис-(2-метоксibenзоил) пероксида.

Исследованы кислотные свойства и электронные спектры поглощения указанных соединений и зависимость их от строения. Табл. 2. Ил. 3. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.64:547.438

Синтез и спектрофотометрическое исследование комплексообразования поли- α -(N-ацетиламино) акриловой кислоты и ее низкомолекулярных аналогов с ионами металлов. Толмачев В. Н., Юшко В. К., Иванова Г. В.— Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 85—90.

Приведены результаты спектрофотометрического исследования комплексообразования указанного полимера с ионами меди (II) и никеля (II).

Изучены электронные спектры поглощения этих соединений и их низкомолекулярных аналогов и зависимость их спектральных характеристик

$\lambda_{\text{макс}}$, $\epsilon_{\text{макс}}$, $\Delta\epsilon_{1,2}$ и f от строения. Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 5 назв.