

В. А. КАМИНСКАЯ,
В. А. КРАВЧЕНКО,
В. А. НАУМЕНКО, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ P_2O_5 ПРИ КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА КОРМОВЫХ ФОСФАТОВ

ГОСТ 23999—80 «Кальция фосфат кормовой» в разделе Подготовка пробы кормового фосфата к анализу включает условный метод извлечения фосфора из труднорастворимых соединений раствором соляной кислоты с массовой долей 0,4%, имитирующий физиологический процесс: «Навеску анализируемого продукта... помещают в ступку, осторожно смачивают раствором соляной кислоты и тщательно растирают. Растертую массу через воронку смывают тем же раствором соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 500 мл. Оставшиеся в ступке, на пестике и на воронке частицы продукта снимают фильтровой бумагой, которую помещают в ту же колбу. Ступку, пестик и воронку ополаскивают раствором соляной кислоты, присоединяя ее к содержимому колбы. Колбу закрывают пробкой и перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 30 мин или вручную» [1].

Экспериментальные исследования позволяют выявить погрешности в результатах анализа основного компонента P_2O_5 , обусловленные неточностью формулировки алгоритма в этом пункте стандарта. В пределах одной химико-аналитической лаборатории алгоритм условного извлечения фосфатов может быть хорошо отработан, что проявляется в малой дисперсии сходимости S_{cx}^2 . Но в другой лаборатории из-за различия в деталях операции извлечения возникают значительные расхождения, характеризующиеся большой дисперсией воспроизводимости S_b^2 , далекой от требования $S_b/S_{cx} \leq 3$ [2].

Из описания алгоритма не ясно, каково общее время контакта пробы с 0,4% соляной кислоты, так как процедура «тщательного растирания» может продолжаться от единиц до десятков минут. Кроме того, не указан объем соляной кислоты, использующийся при растирании.

Эксперимент подтверждает, что без предварительного растирания продолжительность контакта навески твердой пробы при встряхивании ее с 0,4% соляной кислоты заметно влияет на результат анализа (табл. 1, $S_{cx(k)}^2$ — дисперсия сходимости внутри K -й группы измерений). Навески пробы по 1 г; объем раствора соляной кислоты с массовой долей 0,4% 200 мл. Образец: обесфторенный фосфат Джамбульского суперфосфатного завода.

Таблица 1

К	Время встряхивания, мин	Массовая доля P_2O_5 , %		$S_{cx(k)}^2 \cdot 10^2$
		x_{ki}	$\bar{x}_k$	
1	20	28,55	28,41	2,48
		28,29		
		28,22		
		28,42		
2	30	28,62	28,97	2,84
		28,92		
		28,85		
		29,07		
		29,21		
		28,80		
3	40	28,88	29,03	3,24
		28,81		
		29,15		
		29,24		
		29,05		

Попарное сравнение $\bar{x}_k$ по t -критерию с уровнем значимости 0,05 [3] показывает, что результаты, полученные после 30- и 40-минутного встряхивания, одинаковы, но значимо отличаются от x_1 , найденного после 20-минутного встряхивания.

Таблица 2

Количество растираний	x_{ki}	$\bar{x}_k$	$S_{cx(k)}$	Однофакторный дисперсионный анализ
0	36,35 36,07 35,80	36,07	0,076	$\bar{x} = 39,02$
1	38,86 38,69 38,79	38,60	0,483	$S_{\Phi}^2 = 12,15$ $S_{cx(общ)}^2 = 0,168$
2	39,63 39,54 39,16	39,44	0,062	$F = \frac{S_{\Phi}^2}{S_{cx(общ)}^2} =$ $= 72,2 >$ $> F(\alpha = 0,05;$ $F_1 = 3; F_2 = 10) =$ $= 3,7$
3	39,16 38,93 39,79	39,29	0,198	
4	41,76 41,78 41,51	41,68	0,023	

Нами изучено влияние количества (кратности) растираний на степень извлечения фосфора на образце трикальцийфосфата Сумского ПО «Химпром» (табл. 2, $\bar{x}$ — общее среднее). Однофакторный дисперсионный анализ по фактору кратности [3]

Таблица 3

Продолжительность одного растирания, мин	Массовая доля P_2O_5 , %		$S_{cx(k)}^2$
	x_{ki}	$\bar{x}_k$	
1	39,16	39,27	0,170
	38,93		
	39,73		
2	41,59	41,66	0,020
	41,56		
	41,82		
3	41,46	41,61	0,050
	41,87		
	41,51		

$$\bar{x} = 40,85;$$

$$S_{cx(общ)}^2 = 0,06;$$

$$S_{\Phi}^2 = 5,60;$$

$$F = \frac{5,60}{0,08} = 70 > F(\alpha = 0,05; f_1 = 2; f_2 = 6) = 5,14$$

Таблица 4

Условия растирания	Массовая доля P_2O_5 , %		$S_{cx(k)}^2$
	x_{ki}	$\bar{x}_k$	
3-кратное, каждое растирание 2 мин; общее время растирания 6 мин	41,87	41,67	0,029
	41,56		
	41,59		
3-кратное, каждое растирание 3 мин; общее время растирания 9 мин	41,46	41,61	0,050
	41,87		
	41,87		
4-кратное, каждое растирание 1 мин; общее время растирания 4 мин	41,78	41,68	0,023
	41,76		
	41,51		

$$\bar{x} = 41,65;$$

$$S_{cx(общ)}^2 = 0,034;$$

$$S_{\Phi}^2 = 1,5 \cdot 10^{-3};$$

$$F = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{0,034} = 4,4 \cdot 10^{-2} < F(\alpha = 0,05; f_1 = 2; f_2 = 6) = 5,14$$

показал значимое влияние на степень извлечения фосфора увеличения числа последовательных растираний пробы в присутствии 10 мл соляной кислоты, добавляемой при каждом растирании.

Проверено влияние продолжительности каждого растирания на степень извлечения фосфора при объеме раствора соляной кислоты с массовой долей 0,4% 10 мл (табл. 3). Однофакторный дисперсионный анализ по фактору время показал, что продолжительность каждого растирания от 1 до 3 мин значительно влияет на результат анализа.

Данные о массовой доле P_2O_5 в образце кормового фосфата в случае разовой порции соляной кислоты с массовой долей 0,4%, равной 10 мл, приведены в табл. 4. Встряхивание — в течение 30 мин. Отметим, что условия, при которых достигается одинаковая степень извлечения фосфора, целесообразно отразить в алгоритме стандарта.

Список литературы: 1. ГОСТ 23999—80 «Кальция фосфат кормовой». Государственный комитет по стандартам. — М., 1980. 2. Шаевич А. Б. Измерение и нормирование химического состава веществ. — М.: Изд-во стандартов, 1971. — 280 с. 3. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. — 247 с.

Поступила в редколлегию 25.12.81.

УДК 547.689

С. Л. СОЛОДАРЬ, канд. хим. наук,
В. Д. ОРЛОВ, канд. хим. наук,
С. И. ДИДЕНКО, Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук

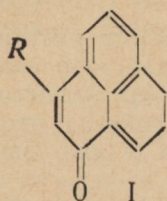
**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ.
XXV*. О ВЛИЯНИИ БЕНЗАННЕЛИРОВАНИЯ
НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ОСНОВНОСТЬ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ**

В ряду полициклических ароматических кетонов с нечетным числом углеродных атомов два кетона-1Н-фенален-1-он (Ia) и 7Н-бенз [с, d] антрацен-7-он (бензантрон) (II) — занимают особое место.

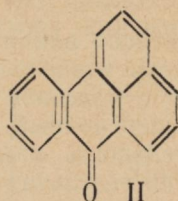
Бензантрон и его производные широко используются в качестве красителей. Простейший представитель кетонов этого ряда — феналенон — хотя и не нашел пока большого практического применения, но интенсивно исследуется в последнее время [1, 2] в связи с нахождением его производных в природе и с интересом к обладающим необычайно высокой термодина-

* Предыдущее сообщение см. Журн. орган. химии, 1982, 18, с. 1264.

мической стабильностью катиону, радикалу и аниону фенолена — углеводорода, лежащего в основе кетона (Ia).



- а $R = H$
 б $R = Me$
 в $R = \text{фенил}$
 г $R = \text{1-нафтил}$
 д $R = \text{бензил}$



Хотя сопоставление электронной природы кетонов (Ia) и (II) не проводилось, в литературе, посвященной этим кетонам, как правило, обращается внимание на их сходство [1, 2]. Эту аналогию находят не только в чисто формальной близости структурных формул обоих веществ, но и в заметном совпадении в их строении и свойствах.

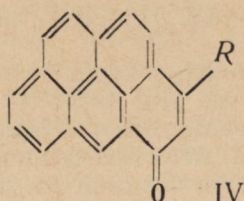
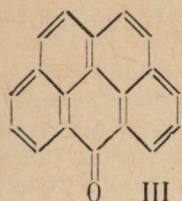
Действительно, в свойствах кетонов (Ia) и (II) много общего. В отличие от обычных кетонов кетогруппа в них с очень большим трудом вступает в реакции замещения и легко образует продукты присоединения по кислороду. Поэтому кетонные свойства феноленона и бензантрона выражены довольно слабо. Феноленон образует оксим, гидразон и тозилгидразон, но не реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином. Феноленон взаимодействует с бисульфитом натрия, давая бесцветный продукт присоединения. У бензантрона наиболее характерные свойства кетонов почти отсутствуют: он не реагирует с бисульфитом натрия, не образует гидразона и тозилгидразона и дает оксим только в очень жестких условиях.

Общим свойством рассматриваемых кетонов является их способность превращаться в производные ароматических углеводородов с удвоенным числом углеродных атомов при щелочном плавлении и при нагревании до высокой температуры с хлорангидридами карбоновых кислот.

С другой стороны, как отмечалось нами ранее [3], в феноленоне связь $C^2 - C^3$ проявляет химические свойства винильной связи, что позволяет отнести феноленон к α, β -ненасыщенным карбонильным соединениям. В работе [4] феноленон также рассматривался как α, β -непредельный кетон с *s*-транс-структурой енонового фрагмента и было показано, что и физико-химические свойства этого кетона аналогичны свойствам других кетонов, характеризующихся этими же особенностями структуры.

В настоящей работе мы решили сопоставить ИК-спектральные характеристики различных полициклических кетонов с нечетным числом углеродных атомов: производных феноленона (I б-д), бензантрона (II), 6H-бенз[с, d]пирен-6-она (нафтантро-

на) (III) и производных 5Н-бенз[с, d]пирен-5-она (IV а-г). В кетонах (IV а-г) можно выделить еноновый фрагмент, характерный для феналенонов (I а-д), а в кетонах (II) и (III) такой группировки нет. Найденные значения ν_{CO} и $\Delta\nu_{\text{OH}}$ (сдвиг частоты валентных колебаний фенола, участвующего в образовании Н-комплекса с кетонами) представлены в таблице.



- а $R = \text{H}$
 б $R = \text{Me}$
 в $R = \text{фенил}$
 г $R = \text{бензил}$

Соединение	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	
	КВч	CCl_4	CHCl_3	
Ia	1642	1650	1643	263
Iб	1639	1651	1642	278
Iв*	1642	1652	1642	—
Iг*	1643	1653	1644	—
Id	1640	1650	1642	250
II	1652	1659	1651	200
III	1651	1660	1650	226
IVa	1645	1654	1646	252
IVб	1645	1653	1646	313
IVв	1643	1650	1643	260
IVг	1643	1653	1645	262

Примечание. * Из-за недостаточной растворимости соединений в CCl_4 величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$ не измеряли.

Из таблицы видно, что замещение в положении 3 алкильными либо ароматическими группами практически не сказывается на величинах ν_{CO} . В то же время число бензольных колец либо их положение относительно СО группы влияет на карбонильную частоту. Ранее отмечалось [4], что взаимодействие s-транс-расположенных $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей в феналеноне является основным фактором, определяющим его свойства, в том числе и низкое значение ν_{CO} . Аннелирование с бензольными ядрами, вероятно, несколько ослабляет это взаимодействие. Так, для кетонов (IV), в которых еноновый фрагмент сохраняется, развитие π -системы сопровождается слабо выраженной тенденцией к повышению ν_{CO} , а в молекулах (II) и (III), где еноновый

фрагмент отсутствует, значения ν_{CO} также закономерно повышены.

Известно, что величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$ более чувствительны к электронным возмущениям в молекулах. Это подтверждают и данные таблицы, из которых видно, что относительная основность кетонов меняется при введении заместителей. Соединения (I, IV), содержащие еноновый фрагмент, существенно более основны по сравнению с кетонами (II и III), где этот фрагмент отсутствует.

Как правило, величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$ карбонильных соединений коррелируют со значениями их pK_a . Высокая основность феналенона ($pK_a \sim -1$) была предметом многочисленных обсуждений [1, 2]. Для обычных ароматических кетонов pK_a лежит обычно в области от -7 до -4 . При переходе от феналенона к бензантронну можно было ожидать некоторого повышения основности за счет увеличения π -системы. Так, основность ароматических углеводородов повышается с увеличением числа конденсированных ядер [5]. Известно также, что и в ряду халконов повышение основности наблюдается при удлинении цепи сопряжения. Так, например, у халконов $R-\text{CO}(\text{CH}=\text{CH})_n-R$ при изменении n от 1 до 6 основность увеличивается от $-3,32$ до $-2,85$ единиц pK_a [6]. Однако, основность бензантронна ($pK_a = -5,0$ [7]) существенно меньше основности феналенона ($pK_a = -0,4 \div -1,4$ [4]), т. е. здесь проявляется та же тенденция, что и в величинах $\Delta\nu_{\text{OH}}$.

Причина наблюдаемых изменений в основности и частоте колебаний карбонильной группы в ИК-спектрах заключается, очевидно, в том, что переход от феналенона к бензантронну приводит к исчезновению высокополяризуемой двойной связи; в силу этого бензантрон является качественно новой карбонильной системой, лишенной свойств α , β -непредельных кетонов, в частности, их высокой основности, и по своей электронной природе не является аналогом феналенона. Нафтантрон (III) в этом плане близок бензантронну, но не феналенону.

Полезно отметить, что и теоретически предсказанное значение pK_a для кетона (IVa) составляет 0,08, а для кетона (III) — только $-1,44$ единицы pK_a [8]. С другой стороны основность 3Н-бенз[с, d]пирен-3-она, изомерного кетону (IV), где сохраняется еноновый фрагмент, достаточно велика ($pK_a = -0,58$ [9]), что близко основности кетона (IVa) ($-0,60$ [9]).

Для полициклических кетонов, имеющих родственную электронную природу соединения (II) и (III), (I) и (IV), увеличение π -системы, как видно из таблицы, приводит к росту величин $\Delta\nu_{\text{OH}}$. Это, вероятно, обусловлено тем, что образование водородных связей между фенолом и кетонами сопровождается поляризацией последних. Поэтому величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$, являющиеся характеристиками прочности водородных связей, отражают не только эффективные заряды на карбонильной группе, но и по-

ляризуемость всей молекулы, которая растет с увеличением π-системы.

В заключение отметим, что хотя свойства кетонов (IV) исследованы очень мало, можно предположить, что винильный характер связи $C^2 - C^3$ этих кетонов проявится и в химических превращениях.

Экспериментальная часть. ИК-спектры измерены на спектрометре «UR-20». Протоноакцепторную способность исследовали по смещению частоты валентных колебаний связанной гидроксильной группы фенола $\Delta\nu_{OH}$, образующего комплексы с кетонами, аналогично методике [4]. Используемые в работе кетоны синтезированы известными способами. Все соединения имели указанные в литературе характеристики, индивидуальность соединений контролировалась методом ТСХ на силуфоле.

Список литературы: 1. Шелепин О. Е. Химия перциклических соединений. — Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1973. — 240 с. 2. Солодарь С. Л. Полициклические ароматические кетоны. — Журн. Всесоюз. хим. общества, 1976, 21, с. 306—315. 3. Докунихин Н. С., Солодарь С. Л., Виноградов Л. М. Превращения полициклических кетонов. — Журн. орган. химии, 1979, 15, с. 2360—2366. 4. Превращения полициклических кетонов XXI. К вопросу об электронном строении феналенона/В. Д. Орлов, С. Л. Солодарь, Ю. Н. Су-ров и др. — Журн. орган. химии, 1981, 17, с. 1964—1970. 5. Handa T. On the color-reactions of the condensed polycyclic aromatic hydrocarbons. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, p. 483. 6. Арнетт Э. М. Количественное сравнение слабых органических оснований. — В кн.: Современные проблемы физической органической химии. — М.: Мир, 1967. — 560 с. 7. Михайлова Т. А., Зайцев Б. Е., Горелик М. В. Протонирование антрапиридола и его аминок-производных. — Журн. орган. химии, 1979, 15, с. 1516—1526. 8. Zahrad-
nik R., Tichy M., Reid D. H. Basicity and electronic spectra of phenalenones. — Tetrahedron, 1968, 24, p. 3001—3010. 9. Герасименко Ю. Е., Шевчук И. Н. Основность бенз (с, d) пиренонов. — Журн. орган. химии, 1970, 6, с. 1497—1500.

Поступила в редколлегию 17.10.82.

УДК 678.02

Л. А. ЛЯШЕНКО, Н. Д. ТРУСЕВИЧ,
Н. С. ПИВНЕНКО, Ю. Н. СУРОВ

**КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
1-АРИЛ-3-МЕТИЛ-4-АРИЛИДЕН-5-ПИРАЗОЛОНОВ
С CF_3COOH**

В последнее время возросло внимание к изучению реакци-
онной способности соединений, имеющих несколько центров
основности. К таким соединениям относятся производные 5-пи-
разолона, которые обладают тремя возможными реакционными
центрами: аминным азотом (N_1), азометиновой группой ($C=N$)
и карбонильной группой ($C=O$). В литературе до сих пор нет
однозначного мнения о степени их основности [1—3]. Между

тем, такие сведения необходимы для решения некоторых теоретических и практических вопросов.

Предпринятое нами исследование кислотно-основного взаимодействия 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов, содержащих электронодонорные заместители в *п*-положениях бензольных колец, с трифторуксусной кислотой (ТФК) методами ИК,

УФ и ПМР-спектроскопии позволило установить, какой из реакционных центров более основен.

Из данных расчета молекулы 1-фенил-4-бензилиден-5-пиразолона видно, что наибольшей электронной плотностью обладает кислород карбонильной группы (рис. 1). Это дает возможность предположить, что именно карбонильная группа является наиболее основной.

Для подтверждения такой гипотезы мы измеряли ИК-спектры поглощения 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов в растворах четыреххлористого углерода и три-

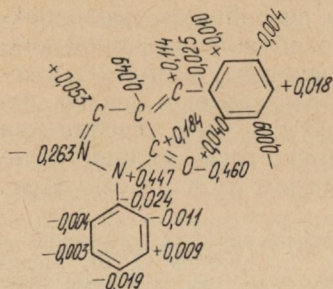


Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекуле 1-фенил-4-бензилиден-5-пиразолона

фторуксусной кислоты различной концентрации.

На рис. 2 приведены для примера ИК-спектры относительно сильноосновного 1-(4-метоксифенил)-3-метил-4-(4-метоксибензилиден)-5-пиразолона. Интенсивное поглощение в области 1690 см^{-1} отнесено нами к полосе валентных колебаний карбо-

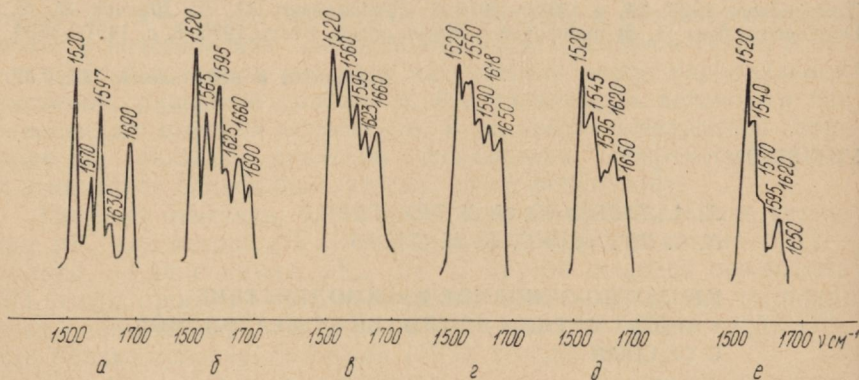


Рис. 2. ИК — спектры поглощения 1-(4-метоксифенил)-3-метил-4-(4-метоксибензилиден)-5-пиразолона ($C_n=0,1$ моль/л): а — в четыреххлористом углероде; б — в 0,1 М ТФК; в — в 0,5 М ТФК; г — в 1М ТФК; д — в 3М ТФК; е — в 5М ТФК

нильной группы циклических амидов [4]. На основании сравнения спектров 1-фенил-3-метил-5-пиразолона, 1-фенил-3-метил-4-бензилиден-5-пиразолона и 1-фенил-3-метил-4-диннамилиден-

5-пиразолона полоса поглощения при 1630 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ -связи, а пик при 1597 см^{-1} к поглощению азометиновой группы. Полосы поглощения в области спектра $1520\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, очевидно, обусловлены наличием ароматических структур [4].

Как видно из рис. 2, при низких концентрациях трифторуксусной кислоты ($0,1\text{--}1,0$ моль/л) ее взаимодействие с исследуемым пиразолоном ограничивается образованием водородной связи по карбонильной группе пиразолонового цикла, о чем говорит уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1690 см^{-1} и появление новой полосы при 1660 см^{-1} , отнесенной нами к полосе карбонильной группы, связанной H -связью. При увеличении концентрации ТФК ($3\text{--}5$ моль/л) интенсивность полосы поглощения при 1650 см^{-1} понижается, что может свидетельствовать о переходе от простого водородосвязанного комплекса к более сложному комплексу или к протонированному пиразолону. В то же время при этих концентрациях ТФК начинается образование водородной связи по азометиновой группе пиразолонового цикла, с чем связано понижение интенсивности полосы $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ при 1595 см^{-1} . Этот факт подтверждает правильность отнесения данной полосы к поглощению азометиновой группы.

В электронных спектрах поглощения 1-(4-метоксифенил)-3-метил-4-(4-метоксибензилиден)-5-пиразолона в 5 М трифторуксусной кислоте появляется полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 450\text{ нм}$ (в гексане $\lambda_{\text{макс.}} = 360\text{ нм}$), что свидетельствует о процессе протонирования по карбонильной группе [5].

Интересный вывод о поведении исследуемых соединений в кислотных растворах можно сделать при помощи спектров ПМР. На рис. 2 приведены спектры ПМР 1-фенил-3-метил-4-(4-метоксибензилиден)-5-пиразолона, растворенного в дейтеро-хлороформе и CF_3COOH . Магнитно-анизотропные карбонильная и азометиновая группы приводят к смещению сигналов орто-протонов (δ_0) ароматических колец в область слабых полей и образованию протонами этих колец широких мультиплетов. При этом наибольший вклад в дезэкранирование орто-протонов колец вносит карбонильная группа. Поэтому следует ожидать, что протонирование последней, связывающее ее неподеленную пару электронов и тем самым существенно уменьшающее анизотропию указанной группы, должно упростить мультиплеты протонов ароматических колец. Однако, как видно из анализа спектров ПМР 1-фенил-3-метил-4-(4-метоксибензилиден)-5-пиразолона (рис. 3, а, б), только широкий мультиплет протонов N_1 -фенильного кольца при протонировании трансформируется в синглет ($\Delta\delta = 0,1$ м. д.) и практически не смещается. Последнее указывает на незначительную делокализацию положительного заряда в этой части молекулы. Наоборот, сигналы протонов ароматического кольца арилиденового фрагмента, виниле-

нового протона и 3-метильной группы сдвигаются в область слабых полей (таблица). Смещение сигнала виниленового протона в сторону слабых полей на 0,83—1,16 м. д., сигналов ароматических протонов арилиденового фрагмента в среднем на 0,6 м. д. и сигнала 3-метильной группы на 0,45 м. д. свидетельствуют о монопротонировании исследуемых соединений и о де-

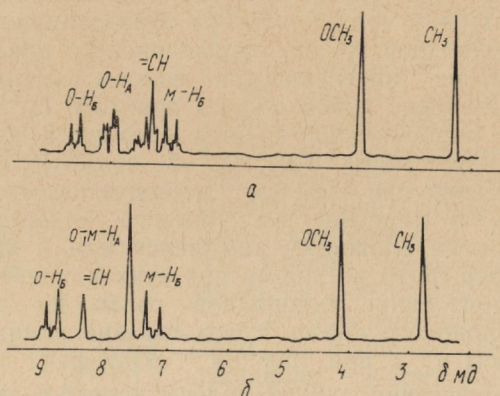


Рис. 3. Спектры ПМР 1-фенил-3-метил-4-(4-метоксибензилиден)-5-пиразолона; а — в дейтерохлороформе; б — в трифторуксусной кислоте

№ сое- дине- ния	R_1	R_2	Химические сдвиги, м. д.					
			δ_{CH_3}	δ_{-CH}	Кольцо А		Кольцо Б	
					δ_a	δ_M	δ_O	δ_M
В дейтерохлороформе								
1	H	OCH ₃	2,26	7,30	8,01	7,36	8,57	6,99
2	OCH ₃	H	2,27	7,35	7,84	6,93	8,49	7,51
3	OCH ₃	OCH ₃	2,26	7,28	7,88	6,88	8,59	6,95
4	OCH ₃	CH ₃	2,26	7,30	7,83	6,83	8,43	7,23
5	CH ₃	CH ₃	2,26	7,31	7,90	7,18	8,51	7,22
В CF ₃ COOH								
1	H	OCH ₃	2,75	8,28	7,59	7,59	8,93	7,28
2	OCH ₃	H	2,74	8,51	7,48	7,11	8,63	7,48
3	OCH ₃	OCH ₃	2,65	8,11	7,51	7,14	8,93	7,23
4	OCH ₃	CH ₃	2,69	8,25	7,48	7,13	8,63	7,48
5	CH ₃	CH ₃	2,73	8,28	7,35	7,35	8,53	7,45

локализации положительного заряда в арилиденовой части катиона. В случае дипротонирования (по C=O и C=N-группам) смещения сигналов протонов в спектрах ПМР были бы примерно в два раза больше [6].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что кислотно-основное взаимодействие 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов с трифторуксусной кислотой проходит через стадию образования водородной связи по карбонильной группе при низких концентрациях кислоты и ее последующего протонирования с одновременным образованием водородной связи по азометиновой группе при высоких концентрациях кислоты.

Экспериментальная часть. Расчет молекулы 1-фенил-4-бензилиден-5-пиразолонa проведен в рамках стандартного метода Попла—Паризера—Парра. Учитывалось 50 однократно возбужденных конфигураций. Использовался общепринятый спектроскопический набор эмпирических параметров. Молекула полагалась плоской, длины связей — стандартными.

ИК-спектры измерены на двухлучевом полуавтоматическом спектрофотометре UR-20 с призмой NaCl. Растворы готовились в предварительно очищенном и высушенном над молекулярными ситами четыреххлористом углероде.

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре СФ-4А при концентрации вещества 0,1 моль/л и толщине кюветы 1 см.

Спектры ПМР в трифторуксусной кислоте были измерены на спектрометре высокого разрешения «Tesla» BS 467 (60 мгц). В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилди-силоксан ($\delta=0,05$ м. д.).

Список литературы: 1. *Harran F., Dargelos A., Cheillet M.* Etude des constantes d'association des pyrazolines 5-ones par spectroscopie de vibration—approche theorique. — *Journ. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1975, **71**, № 6, p. 809—811. 2. *Гарновский А. Д.* Координационная химия соединений азольного ряда: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1972. — 47 с. 3. *Katritzky A. R., Meine F. W., Golding S.* The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings. IX. N-unsubstituted pyrazolin-3(5)-ones.—*Tetrahedron*, 1965, **21**, N 7, p. 1693—1699. 4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Мир, 1971. — 590 с. 5. *Цукерман С. В., Кутуля Л. А., Сузов Ю. Н., Лаврушин В. Ф.* Водородные связи и перенос протона в системе α , β -ненасыщенных кетонов — CF_3COOH — CCl_4 . — *Журн. общ. химии*, 1971, **44**, вып. 3, с. 639—646. 6. *Пономарев О. А.* Синтез и физико-химическое исследование арилиден-производных β -дикетон-ов: Дис. ... канд. хим. наук. — Харьков, 1980. — 177 с.

Поступила в редколлегию 11.07.82.

УДК 678.02 : 66.095.26

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

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИ- α (N-АЦЕТИЛАМИНО) АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В работах [1—2] описаны методы синтеза и некоторые свойства полимеров α (N-ацетиламино) акриловых кислот. В наших

работах [3—4] для изучения строения и физико-химических свойств этого типа полимеров применялись методы ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и др. Вязкостные свойства растворов указанных полимеров систематически не изучались.

Настоящее сообщение посвящено исследованию зависимости вязкости растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты от концентрации, ионной силы раствора, природы растворителя, рН-среды, температуры, времени и некоторых других факторов.

Мономер α (*N*-ацетиламино) акриловую кислоту — получали конденсацией двухкратного избытка свежеперегнанной пировиноградной кислоты с ацетамидом в бензоле, по методике [2].

Синтез поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты был осуществлен радикальной полимеризацией указанного мономера в диметилформамиде при 50—60°C, в атмосфере азота, в присутствии инициатора — бис-(2-хлорбензоил) пероксида. Синтез последней осуществляли добавляя орто-хлорбензоилхлорид к концентрированному раствору щелочи в H_2O_2 . После очистки из смеси метанола с бензолом (1:1) Т. пл. 94—95°C (Т. пл. лит.) 95°C). Ранее мы показали, что этот инициатор более активен, чем бис-(бензоил) пероксид, в связи с более существенной ролью стерических факторов на гомолитический

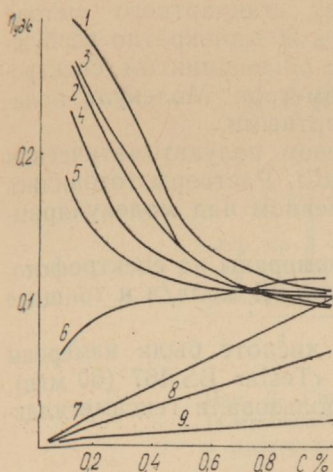


Рис. 1. Графики функции $\eta_{уд}/c = f(c)$ поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты в водном (1, 3—9) и диметилформамидном (2) растворах при различном содержании электролита NaCl (3—9): 1 — без добавки NaCl, 3 — 0,0005 моль/л; 4 — 0,001, 5 — 0,005, 6 — 0,01, 7 — 0,1, 8 — 0,5, 9 — 1,0 моль/л NaCl

разрыв -O-O-связи, чем их электронной природы. рН растворов измеряли с использованием стеклянного электрода по методу [5] при $25 \pm 0,5^\circ C$. В качестве нуля-инструмента использовали рН-метр (рН — 340), соединенный с потенциометром ППТВ-1.

Вязкостные свойства исследовались путем термостатирования капиллярного вискозиметра Уббелюде.

Опыты показали, что приведенная вязкость $\eta_{уд}/c$ растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты $c_{нач} = 1\%$ (в воде и диметилформамиде непрерывно растет при разбавлении (рис. 1, кривые 1, 2). Такой ход кривых характерен для растворов многих полиэлектролитов [6] и связи с набуханием макромолекулярных клубков. Водные растворы исследованного нами полимера при прочих равных условиях имеют большую при-

веденную вязкость, чем диметилформамидные. Это свидетельствует о существенной гидратации макроионов и большем набухании макромолекулярных клубков в водных растворах.

С увеличением ионной силы раствора, создаваемой добавлением соли NaCl от 0,0005 до 0,01 м (рис. 1, кривые 3—6) подавляется диссоциация поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты и, вследствие этого, электростатическое отталкивание звеньев цепи ослабевает. Это приводит к сворачиванию макромолекулярных цепей в клубок, что проявляется в соответствующем уменьшении характеристической вязкости. При ионной силе $\mu \geq 0,1$ (кривые 7—9) специфические «полиэлектrolитные эффекты» подавляются и наблюдается обычная прямолинейная зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации полимера.

При исследовании вязкости водных растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты в присутствии солей металлов, способных к комплексообразованию (например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), также наблюдается понижение приведенной вязкости. При этом тем значительнее, чем больше концентрация ионов меди.

Это обстоятельство является следствием комплексообразования ионов меди с COOH - и CONH -группами полимера, причем снижается число свободных ионизированных групп, что приводит к за клубливанию макроионов поликислоты и к уменьшению приведенной вязкости. Сказанное выше подтверждают данные ИК-спектров: полоса $\nu(\text{CO})$ COOH -группы 1708 см^{-1} поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты при комплексообразовании исчезает и появляется при более низких частотах. При больших концентрациях соли меди 2,6 г (0,01 м) и полимера 0,6 г (0,005 м) образуются нерастворимые осадки, которые выделены и их строение исследовано с помощью ИК-спектрокопии и элементарного анализа. Вероятно, в этом случае комплексообразование идет с образованием меж- и внутримолекулярных связей.

Зависимость вязкости растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты ($c_{\text{нач}} = 0,1\%$, $c_{\text{NaCl}} = 0,1 \text{ м}$) от pH в интервале 3,0—8,0 показана на рис. 2, 3. В кислой области pH (3,0—4,5) COOH -группы полиамидокислоты остаются практически неионизированными и макромолекулы ведут себя как обычные линейные полимеры. При повышении pH раствора $\geq 5,0$ появляются заряженные COO^- -ионы, которые приводят к электростатическому отталкиванию между звеньями в макромолекуле и разворачиванию молекулярных цепей. Это приводит к увеличению размеров клубков и, соответственно, величин $[\eta]$. Эксперименты показали, что растворимость такого типа поли- α (*N*-ацетиламино) акриловых кислот в воде растет с увеличением степени ионизации (см. также [3, 4]). Подобное явление использовали для расчета величин констант кислотной ионизации $\text{pK}_{0,5}$ (обратным титрованием HCl) слаборастворимых в во-

де полиамидокислот (например, $pK_{0,5}=6,40$ для поли- α (*N*-бензоиламино) акриловой кислоты).

Характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты ($c_{\text{нач}}=0,1\%$) заметно зависит от температуры.

Это связано с тем, что температура влияет на параметр a в уравнении Марка—Хувинка $[\eta]=K_{\eta}M^a$, отражающий взаимодействие между растворителем и растворенным веществом.

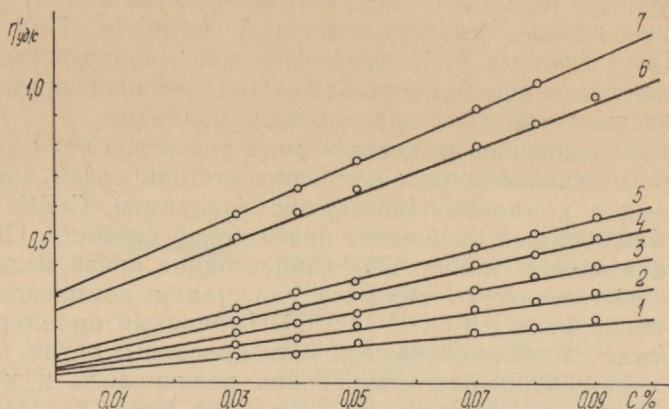


Рис. 2. Графики зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ раствора поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты ($c_{\text{нач}}=0,1\%$, $c_{\text{NaCl}}=0,1$ моль/л) с разбавлением при различном pH: 1 — 3,00, 2 — 4,28, 3 — 4,52, 4 — 5,10, 5 — 5,62, 6 — 6,19, 7 — 6,76

Так, при разбавлении растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты ($c_{\text{нач}}=0,1\%$) при различных температурах 25—

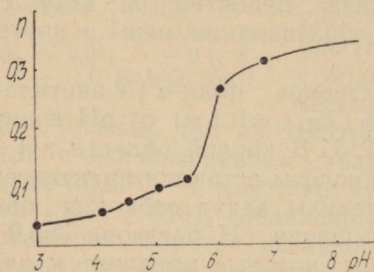


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты от pH, создаваемой добавлением NaOH

60 °С, наблюдается уменьшение приведенной вязкости, а также и характеристической. При этом значение $[\eta]$ больше при меньшей температуре.

Вязкость водных растворов (0,1; 0,3; 0,5%) поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты изменяется также со временем, причем более заметно для разбавленных растворов. Однако этот процесс довольно медленный (1—5 суток), что и было на-

ми учтено при проведении описанных выше опытов. По-видимому, понижение приведенной вязкости указанного полимера со временем связано с кинетикой процесса разбавления и сольватации макроионов, причем равновесное состояние раствора достигается примерно через 4—5 суток.

Таким образом, как следует из представленных экспериментальных данных и теории вискозиметрии, вязкость растворов поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты является чувствительным физико-химическим свойством, отражающим конформационные изменения макромолекул этого вещества под воздействием различных внешних параметров.

Список литературы: 1. Иванов С. С., Котон М. М. О полимеризации α -ацетиламиноакриловых кислот. — Высокомолек. соединения, 1961, 3, № 2, с. 243—248. 2. Кильдишева О. В., Ростейкене Л. П., Кнуляц И. Л. Превращение меркаптоаминокислот. Сообщ. 4. α , β -дигалондо- α -ациламинопропионовые кислоты. — Изв. АН СССР. Химия, 1955, № 2, с. 260—263. 3. Толмачев В. Н., Юшко В. К. Исследование кислотных свойств α (*N*-ацетиламино) акриловых кислот и их полимеров. — Высокомолек. соединения, 1975, А17, № 8, с. 1732—1736. 4. Юшко В. К., Гниденко В. И., Луговая З. А. Синтез и исследование ряда растворимых комплексообразующих полимеров и их низкомолекулярных аналогов. — Синтез и физико-химия полимеров, К., 1975, вып. 16, с. 129—133. 5. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.: Химия, 1964, с. 32—35. 6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. — М.: Наука, 1964, с. 195—207.

Поступила в редколлегию 08.10.82.

УДК 678.745.842

И. К. ИЩЕНКО, канд. хим. наук, Л. П. ТКАЧ,
Л. П. ПИВОВАРЕВИЧ, канд. хим. наук, И. В. ЧИРКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Для изучения способности полиакриламида (ПАА) вступать в реакции комплексообразования по амидной группе с ионами переходных металлов необходим полимер, не содержащий неорганических примесей, с минимальным количеством карбоксильных групп акриловой кислоты. Промышленный ПАА не удовлетворяет этим требованиям и детальное изучение его свойств невозможно.

Чистый полиакриламид получали из тщательно очищенного мономера акриламида (АА) [1]. Выделенный АА представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, $T_{пл.} = 84,5^\circ\text{C}$, содержание азота: 19,47%, 19,50% (вычисл. — 19,72%). На рис. 1а приведен ИК-спектр АА, характеристики которого хорошо согласуются с литературными данными [2]. В спектре нет полос поглощения нитрильных и карбоксильных групп, что свидетельствует об их отсутствии в мономере.

Методом радикальной полимеризации синтезировано девять образцов ПАА при различных условиях полимеризации (таблица). Шесть из них — с применением окислительно-восстановительной иницирующей системы: персульфат калия + триэтилоламин + гидросульфит натрия. При этом соотношения редокс-

компонентов оставались неизменными, а менялись температура, время, среда полимеризации и порядок осаждения полимера. Три образца получены методом радиационной полимеризации при различной дозе облучения. Качественная реакция на остаточный мономер во всех образцах отрицательна.

Используя эмпирическую зависимость Марка—Хаувинка между значением характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярной массой (M), $[\eta] = kM^a$, определили M всех образцов [3].

Как видно из таблицы, наиболее высокая M у полимера, полученного при более низких температурах, в инертной среде, с большей дозой облучения. Осадитель и порядок осаждения оказывают незначительное влияние на величину M .

ИК-спектры ПАА, синтезированного в различных условиях, идентич-

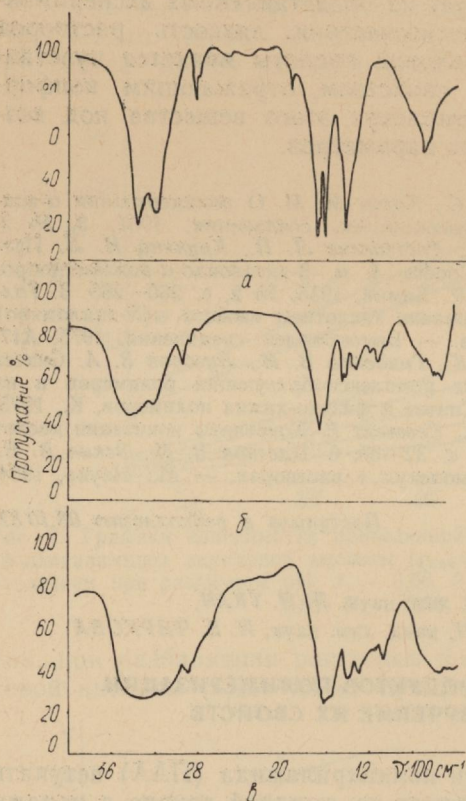


Рис. 1. ИК-спектры соединений (в таблетках KBr): а — акриламида; б — полиакриламида (ПАА); в — продукта взаимодействия ПАА с ионами $Cu(II)$

ны. Характерный спектр поглощения ПАА представлен на рис. 1, б. Спектр содержит полосы поглощения, характерные для соединений с амидной группировкой: валентные колебания NH_2 -группы с максимумом 3400 и 3200 см^{-1} , интенсивные полосы валентных колебаний карбонильной группы с максимумом 1660 см^{-1} и деформационные колебания NH_2 -группы с максимумом 1605 см^{-1} . Уширение полос поглощения и изменение их положения в сравнении со спектром АА свидетельствует о различных меж- и внутримолекулярных взаимодействиях типа водородной связи, в которых участвуют эти группы.

№ пп	Инициатор, доза облуч., мрад	T°C	Время, ч	Осадитель, порядок осаждения	[η]	M · 10 ⁵
1	K ₂ S ₂ O ₈ , ТЭА	50,60	8,5	ацетон		
	Na ₂ S ₂ O ₄	20	37,0	р-р ПАА	0,78	2,86
2	Na ₂ S ₂ O ₄	50,60	8,5	изопроп. сп.		
		20	37,0	р-р ПАА	0,88	3,49
3	Na ₂ S ₂ O ₄	50,60	8,5	ацетон		
		20	87,5	р-р ПАА	1,03	4,26
4	Na ₂ S ₂ O ₄	20	45,5	ацетон		
				р-р ПАА	1,21	5,81
5	Na ₂ S ₂ O ₄	20	96,0	изопроп. сп.		
				р-р ПАА	1,32	6,52
6*	Na ₂ S ₂ O ₄	20	45,5	р-р ПАА		
				ацетон	1,51	8,00
7	$\gamma_{изл.}$ 1,0			р-р ПАА		
				ацетон	0,48	1,35
8	$\gamma_{изл.}$ 2,4			р-р ПАА		
				ацетон	0,51	1,53
9	$\gamma_{изл.}$ 3,0			р-р ПАА		
				ацетон	1,36	6,76

* Синтезирован в токе азота

Комплексообразующие свойства ПАА изучались с помощью электронных спектров поглощения. Спектр полимера при концентрации 1,2% и толщине кюветы 1 см показывает, что в этих условиях раствор ПАА в видимой области не имеет полос поглощения. Спектр водного раствора хлорида меди (II) концентрации 0,04 моль/л имеет полосу поглощения с $\lambda_{\max} = 810$ нм. Исследования проводились при постоянной концентрации ионов Си(II) и переменной концентрации полимера (рис. 2).

Введение в раствор хлорида меди полимера приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения, причем интенсивность растет с повышением концентрации ПАА. Увеличение интенсивности и некоторое смещение максимума полосы погло-

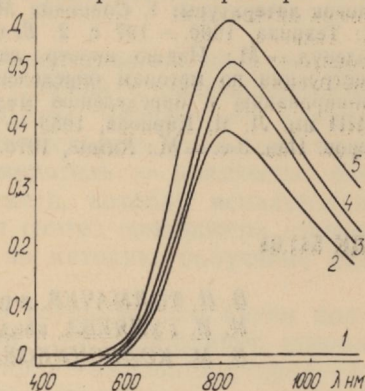


Рис. 2. Электронные спектры поглощения (толщина слоя 1 см); 1 — 1,2%-ный водный р-р ПАА; 2 — 0,04 моль/л водный р-р CuCl₂; 3 — 0,5% ПАА + CuCl₂; 4 — 1,2% ПАА + CuCl₂; 5 — 3,2% ПАА + CuCl₂

щения свидетельствуют о наличии взаимодействия между ионами Si(II) и ПАА.

Для дальнейшего изучения комплекса ПАА с Si(II) продукт взаимодействия выделен в твердом виде осаждением его из водного раствора в десятикратный избыток ацетона. Высушенный осадок представляет собой твердое вещество ярко-зеленого цвета.

Сравнение ИК-спектра продукта взаимодействия со спектром ПАА (рис. 1, в) показывает, что в основном строение полимера не претерпевает существенных изменений, однако некоторое смещение полос поглощения произошло. Так максимумы полос валентных колебаний NH_2 -группы имеют значения 3350 и 3150 см^{-1} , т. е. сместились в сторону меньших частот на 50 см^{-1} . Меньшее смещение — 1650 см^{-1} (амид I) и 1660 см^{-1} (амид II) на 10 см^{-1} и 5 см^{-1} соответственно произошло у валентных и деформационных колебаний карбонильной и амидной группировок. Имеются различия в более низкочастотной области, где находятся полосы поглощения амид III и амид IV. Кроме того спектр поглощения комплекса имеет более размытый характер.

Такие изменения в спектре свидетельствуют о том, что происходит взаимодействие ионов меди с гетероатомами амидной группы полимера. Хорошая растворимость комплекса в воде дает основания предположить, что во взаимодействии с металлоионами принимают участие амидные группы, принадлежащие в основном одной макромолекуле [4].

Список литературы: 1. Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид. — К.: Техника, 1969. — 187 с. 2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 590 с. 3. Шатеништейн А. Н. Инструкция по методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-вещного распределения. — М.: НИИ им. Л. Я. Карпова, 1983. — 248 с. 4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. Изд. 3-е. — М.: Химия, 1978. — 543 с.

Поступила в редколлегию 07.12.82.

УДК 541.64

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

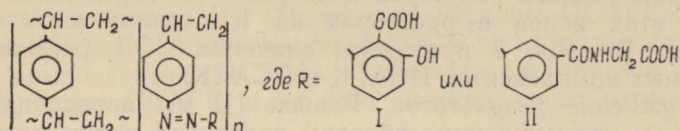
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛАЗОГИППУРОВОЙ КИСЛОТЫ МАКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ. СООБЩ. 3

Исследование реакции ионов некоторых металлов комплексами, содержащими группировки азосалициловой кислоты (ПСАСК) или азо-*п*-крезола (ПСАК) в сополимерах стирола

с дивинилбензолом макропористой структуры, показало, что макропористые образцы полимеров в кинетическом отношении активнее своих аналогов гелевой структуры [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования нового комплексита — полистиролазогиппуровой кислоты (ПСАГК). Гиппуровая кислота в качестве функционально-аналитической группировки была введена в сополимер стирола и дивинилбензола по тем соображениям, что в литературе есть указания о том, что карбоксиамиды бензойной кислоты и их производные, введенные в полимерные молекулы, сообщают комплекситу селективные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов [3].

Нами синтезированы комплекситы ПСАГК [1] различного состава с использованием сополимера стирола с дивинилбензолом промышленного производства, а также лабораторного образца, полученного в лаборатории на основе стирола и *n*-дивинилбензола с использованием очищенных исходных продуктов синтеза в соответствии с указаниями литературы о преимуществе такого рода комплекситов [2]. С целью определения влияния природы функциональных групп на поглотительную способность комплекситов для сравнения приведены аналогичные сведения для ПСАСК, синтезированных на основе того же полимерного каркаса, как и у ПСАГК.



Экспериментальная часть. Для исследования выбраны промышленные образцы сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры производства Черкасского химкомбината состава 12/80 и 15/100, где числитель указывает количество дивинилбензола (г), а знаменатель — количество бензина (г) на 100 г мономерной смеси, которая использована в синтезе. Для сравнения проведен синтез сополимера стирола с дивинилбензолом состава 15/100 по методике получения макропористых полимеров [2].

Синтез указанных комплексов осуществляли путем полимераналогичных превращений [1] по схеме: сополимер стирола с дивинилбензолом → нитрополистирол → аминополстирол → полистиродиазонийхлорид → полистиролазогинпуровая кислота (ПСАГК) или полистиролазосалициловая кислота (ПСАСК). Оба комплекса в целях сравнения их способности поглощать ионы металлов синтезированы из одной партии диазопродукта. Контроль на стадии нитрования осуществляли определением содержания на азот, на стадии восстановления — измерением полной обменной емкости по 0,1 н. соляной кислоте, на стадии

Таблица 1

Сополимер	Нитрование		Восста- новление	Азосочетание	
	%	Степень превра- щения	ПОЕ по HCl, мг/экв/г	ПОЕ по NaOH, мг/экв/г	
				ГСАГК	ПСАСК
12/80 промышленный	8,2	0,8	1,6	3,4	2,2
15/100 лабораторный	12,5	1,6	4,5	4,2	4,0
153/100 промышленный	10,12	1,1	4,1	3,5	3,0

азосочетания — измерением полной обменной емкости по 0,1 щелочи, что показано в табл. 1.

Предварительные эксперименты по изучению обмена ионов водорода на ионы некоторых металлов (Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) проведены в щелочной среде по ранее применяемой методике [1], согласно которой навески вещества (по 0,1 г) в водородной форме заливали 25 мл 0,1 н. раствора солей металлов. Щелочная среда создавалась применением аммиачных растворов солей с концентрацией аммиака в системе 2 моль/л, $\text{pH} \sim 11-12$. Во всех исследованиях исследовались фракции полимеров с величиной зерен 0,25—1 мм. Через сутки, иногда трое, трилонометрически определяли количество ионов металлов в равновесных растворах и по разности определяли поглощение этих ионов в растворах на 1 г комплексита (СОЕ, мг/экв.). В табл. 2 приведены значения СОЕ (мг/экв) для изучаемых комплекситов ПСАГК и ПСАСК.

Обсуждение результатов. Раньше [1] мы определили, что изучаемые промышленные образцы полимеров являются макропористыми. В процессе полимераналогичных превращений на пути сополимер→комплексит образец 12/80, для которого в исходном сополимере определялась не большая величина удельной поверхности [1], сформировал структуру, удельная поверхность которой приближается к обычным величинам удельной поверхности макропористых комплекситов. Из табл. 1 следует, что активность комплекситов, как и активность всех промежуточных продуктов на стадиях синтеза зависит от величины пористости образцов. Наиболее определяющей, очевидно, явилась стадия нитрования, а дальше превращения проходили с измеримыми скоростями.

Способность полученной ПСАГК к поглощению ионов металлов из растворов нам казалось интересным сравнить с таким же свойством ПСАСК, которые, как уже отмечалось, из одной партии полистиролдиазонийхлорида. Из табл. 2 можно сделать вывод о том, что группировка азогиппуровой кислоты в реакциях азосочетания проявила себя активнее в сравнении с группировкой азосалициловой кислоты. Здесь уместно вспомнить о том, что в общем объеме пор могут быть так называемые активные

поры и полости [2], в нашем случае, возможно, их величина в большей мере соответствует размерам группировки гиппуровой кислоты, чем салициловой. Последнее отразилось на степени превращений функциональных групп в процессе синтеза для образца 12/80.

Таблица 2

Комплекситы	Na+	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺
ПСАГК						
15/100 промышленный	3,5	2,2	1,5	1,7	3,0	1,2
15/100 лабораторный	4,2	3,7	3,0	2,7	4,0	3,4
12/80 промышленный	3,4	1,9	1,4	1,4	1,8	1,9
ПСАСК						
15/100 промышленный	3,0	1,7	1,5	1,7	2,9	1,2
15/100 лабораторный	4,0	3,5	2,7	2,5	3,7	2,5
12/80 промышленный	2,2	1,5	0,9	1,1	1,1	0,8

Из табл. 2 следует и то, что комплекситы ПСАГК и ПСАСК независимо от величины пористости имеют сравнительно небольшую емкость по изученным металлам. В щелочной среде для всех ионов металлов нет большого различия в поглощении на макропористых образцах, только ионы меди, как и раньше, поглощаются больше [1]. Однако все образцы ПСАГК характеризуются более высоким значением СОЕ по металлам в сравнении с комплекситом ПСАСК. Лабораторный образец и для ПСАСК, и для ПСАГК ведет себя активнее своих промышленных аналогов.

Список литературы: 1. *Изучение физико-химических свойств сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры и синтез на их основе комплекситов, содержащих группировки азосалициловой кислоты и азо-п-крезола*/В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Н. И. Гуляева и др. — Вестн. Харьк. ун-та, № 202. Вопросы физхимии, 1980, вып. 11, с. 55—57. 2. *Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С.* Ионнообменные высокомолекулярные соединения. — М.: Госхимиздат, 1960. — 357 с. 3. *Накаяма Хироки, Тенисути Хироко, Тани Хагаси*, [Канэбо к. к.]. Япон. заявка. кл. 13/9/2, (ВОИД 15/00), № 53—23890, заявл. 19.8.76, № 51—99298. Оpubл. 04.03.78.

Поступила в редколлегию 12.10.82.

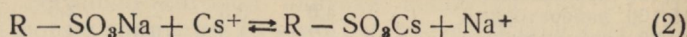
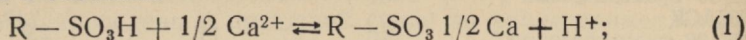
УДК 543.253.8

Д. С. БИДНАЯ, канд. хим. наук,
Ю. И. ИГНАТОВ

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Несмотря на хорошую устойчивость и набухаемость большинства ионитов в диметилсульфоксиде данные о свойствах ионитов в этом растворителе немногочисленны.

Термографические исследования показали, что набухший сорбент содержит растворитель в свободном и «связанном» состоянии. Доля последнего составляет ~15—20% общего поглощенного растворителя. Связь ионогенных групп сорбента с молекулами диметилсульфоксида прочнее, чем с молекулами воды. Однако общее содержание поглощенного диметилсульфоксида в сорбенте не более 3 ммоль/г, что позволяет предположить повышенную ассоциацию сорбируемых ионов с ионогенными группами сорбента. Высокая степень ассоциации в фазе сорбента должна повышать его избирательность к ионам большего заряда и к ионам, проявляющим склонность к ассоциации. Результаты исследования обмена ионов в статических условиях в системах



при Т 298 К находятся в соответствии с данным предположением (табл. 1).

Таблица 1

Навеска ионита КУ-2, г	Система 1		Система 2	
	Н ₂ O	ДМСО	Н ₂ O	ДМСО
0,2	3,75	4,63	1,46	1,12
0,4	4,22	5,48	1,23	0,92
0,6	6,01	7,42	0,89	0,54
0,8	7,68	10,10	0,69	0,54
1,0	9,62	13,42	0,56	0,41

Ход изменения сорбционных и сольватационных параметров ионита Н-КУ-2 в смесях воды с диметилсульфоксидом свидетельствует, что состав смешанного растворителя и его структура существенно не влияют на свойства ионита* (см. табл. 2). Аналогичные результаты были получены при исследовании

Таблица 2

Молярная доля Н ₂ O	0,0	0,10	0,35	0,45	0,55	0,65	0,84	1,00
Емкость по Са ²⁺ м·экв/г	4,00	4,18	4,23	4,46	5,51	4,20	4,30	4,76
Набухание Н-КУ-2, %	55,9	60,1	69,1	65,9	64,9	67,3	69,7	74,4

* Глазкова Е. И. Термодинамические характеристики сольватации НС1 в ДМСО и его смесях с водой. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Харьков, 1975. — 23 с.

Таблица 3

Мольная доля ДМСО в жидкой фазе	АВ-16-С1			Na-КБ-4		
	Сорбировано, м·моль/г			Сорбировано, м·моль/г		
	Ni ²⁺	H ₂ O	ДМСО	Ni ²⁺	H ₂ O	ДМСО
0,0	2,06	60,1	—	6,62	10,2	—
0,15	3,44	52,3	14,4	7,07	9,8	4,4
0,35	2,13	40,5	19,3	1,74	9,4	1,2
0,50	1,27	21,1	18,5	1,08	5,6	2,0
0,65	0,80	8,8	17,4	0,68	5,4	1,4
0,80	0,54	1,3	8,0	0,39	1,2	4,2

сорбционных свойств ионита по отношению к другим ионам щелочных и щелочно-земельных металлов, ионов аммония и анилина.

Добавки диметилсульфоксида к воде должны снижать донорно-акцепторное взаимодействие в фазе карбоксильных катионитов и слабоосновных анионитов с ионами *d*-элементов и тем самым отрицательно влиять на их сорбцию. Результаты экспериментов (см. табл. 3) находятся в соответствии с данным предположением. Снижение сорбционных параметров исследуемых ионитов согласуется с увеличением содержания диметилсульфоксида в фазе сорбента, который более избирательно сорбирует этот растворитель при его больших содержаниях в водно-органической смеси. Объяснение некоторого повышения сорбционных параметров ионита АВ-16-С1 в области содержания диметилсульфоксида в смеси в диапазоне 0,15—0,50 мольной доли последнего требует дальнейших исследований.

Полученные результаты не позволяют дать окончательного заключения о перспективах использования исследуемого растворителя в сорбционной практике. Можно предположить, что он найдет применение при десорбции ионов *d*-элементов, сорбируемых комплексообразующими ионитами из водных растворов.

Поступила в редколлегию 20.12.81.

УДК 532

Г. Б. ЛИТИНСКИЙ

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПОТЕНЦИАЛОМ «ТВЕРДЫЙ ОСТОВ»

В работе [1], с помощью вероятностной интерпретации фактора сжимаемости (ФС) одномерного газа точечных частиц с потенциалом «прямоугольная яма», получено точное уравне-

ние состояния в (парноаддитивном) приближении взаимодействия ближайших соседей. В этом сообщении предлагаемый подход распространяется на жидкости и твердые тела из частиц с потенциалом «твердый остов»:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (1)$$

Выражение для ΦC имеет вид (обозначения как и в [1]):

$$Z(T, V, N) = N^*(T, V, N)/N \quad (2)$$

Однако, в отличие от притягивающего потенциала, эффективное число частиц $N^*(T, V, N) \geq N$, т. е. отталкивательный потенциал приводит к «рождению» частиц и ΦC из (2) следует интерпретировать как удельное (отнесенное к одной частице) среднее число «свободных» частиц газа. Эта величина просто связана с вероятностью $P(c)$ того, что «пробная» — $(N+1)$ -я молекула не провзаимодействует ни с одной из N частиц газа [2]:

$$Z(\sigma) = 1/P(c) = (1 - P(B))^{-1}, \quad (3)$$

где $Z(\sigma)$ — ΦC газа частиц диаметра σ , $P(B) = 1 - P(c)$ — полная вероятность взаимодействия пробной молекулы.

Специфический вид потенциала (1), обеспечивающий одинаковость взаимодействия пробной молекулы как с одной, так и с любым числом молекул, позволяет и в этом случае применить представления о «химической реакции» (изотерма Ленгмюра (7) из [1]), что приводит к уравнению для $P(c)$:

$$P(c) = 1 - P(c) K_2 p_2 = 1 - N P(c) p_2, \quad (4)$$

где $p_2 = K_2/V$ — вероятность двухчастичного взаимодействия пробной молекулы с одной из N частиц газа. Подставляя (4) в (3), получим

$$Z(\sigma) = (1 - N p_2 / Z(\sigma))^{-1}. \quad (5)$$

Для вычисления p_2 (или, что эквивалентно, K_2) можно было бы провести рассуждения аналогичные тем, которые использовались в [1] при выводе формулы (13). При этом, так как мы более не используем предположение о взаимодействии ближайших соседей, а рассматриваем общий случай, следовало бы учесть не прямые корреляции между двумя частицами. Проще, однако, получить общее выражение для p_2 при произвольном отталкивательном потенциале $\varphi(r)$, сравнивая (5) с известным вириальным уравнением состояния [3] m -мерного газа:

$$Z(T, V, N) = 1 - N (2m V kT)^{-1} \int_0^\infty r \varphi'(r) g_2(r, \rho) d^{(m)}r, \quad (6)$$

откуда

$$p_2 = (2m V k T)^{-1} \left| \int_0^\infty r \varphi'(r) g_2(r, \rho) d^{(m)}r \right|, \quad (7)$$

где V — m -мерный объем системы, $r' \varphi'(r)$ — вириал двухчастичных сил, $g_2(r, \rho)$ — парная корреляционная функция (ПКФ)

$$g_2(r, \rho) = \exp(-\varphi(r)/kT) y_2(r, \rho), \quad (8)$$

$y_2(r, \rho)$ — множитель, учитывающий не прямые корреляции двух частиц.

Подстановка в (7) потенциала (1) дает (v_0 — объем молекулы)

$$p_2 = 2^{m-1} (v_0/V) y_2(\sigma, \rho). \quad (9)$$

Для одномерного газа $y_2(\sigma, \rho) = (1-\rho)^{-1}$. В случае 2- и 3-мерных газов для $y_2(\sigma, \rho)$ имеются достаточно точные аппроксимации [3].

Таким образом, предлагаемая вероятностная интерпретация ФС позволяет получить уравнение состояния (5) с p_2 из (7), являющееся точным решением парноаддитивной задачи.

Представляет интерес обобщить этот подход на общий случай неаддитивных взаимодействий. С этой целью запишем выражение для $P(B)$ входящее в (5) в виде:

$$P(B) = N p_2 / Z(\sigma) = N_0 p_2, \quad (10)$$

где N_0 — эффективное число частиц, с которыми (с вероятностью p_2) может взаимодействовать пробная молекула. Неравенство $N_0 \leq N$ означает, что в системе с отталкивательным взаимодействием имеется эффективная экранировка частиц аналогичная таковой в кулоновских системах. Естественным обобщением (10) на случай многочастичных взаимодействий является формула полной вероятности [2]

$$P(B) = N_0 p_2 - N_0^2 p_3 / 2! + N_0^3 p_4 / 3! - \dots, \quad (11)$$

где p_n — вероятность n -частичного взаимодействия пробной молекулы. Вероятности p_n связаны с наличием n -частичных неаддитивных сил, действующих между молекулами и выражаются через n -частичные потенциалы и корреляционные функции. Если предположить, что вероятности p_n попарно независимы (что является простейшим предположением относительно вида p_n), т. е.

$$p_n = p_2^{n-1}, \quad (12)$$

то из (11) получим

$$P(B) = 1 - \exp(-N_0 p_2) = 1 - \exp(-N p_2 / Z(\sigma)). \quad (13)$$

Подставляя последнее выражение в (3), получим

$$Z(\sigma) = \exp(Np_2/Z(\sigma)) \quad (14)$$

— точное (в рамках предположения (12)) уравнение состояния, учитывающее все многочастичные взаимодействия.

К сожалению, сравнение уравнения (14) с какими-либо теоретическими или экспериментальными результатами не представляется возможным ввиду отсутствия последних. Тем не менее существуют косвенные данные, указывающие на то, что при больших плотностях, когда существенными оказываются силы отталкивания, реальные газы и жидкости описываются уравнениями экспоненциального типа [4, 5].

Интересной особенностью предлагаемого подхода является возможность получения уравнения состояния твердого тела из частиц с потенциалом (1). Рассмотрим твердое тело (для определенности будем считать, что $m=3$) из твердых сфер. В рамках ячеечной теории предположим, что частица движется в ячейке, образованной соседними молекулами. Объем ячейки $v = V/N = \pi L^3/6$, $v_0 = \pi \sigma^3/6$ — объем ячейки при плотной упаковке. Частица совершает колебательное движение при этом внутри ячейки она движется как свободная ($\varphi(r)=0$). Состоянию взаимодействия отвечает шаровой слой толщиной σ вблизи границы ячейки ($\varphi(r)=\infty$). Пусть $\tau(\sigma) = \sigma/C$ — время, в течение которого центр частицы находится в «запретной» области около границы ячейки, C — ее скорость, $\tau(L) = L/C$ — период одного колебания частицы. Тогда $P(B)$ можно определить как отношение этих времен:

$$P(B) = \tau(\sigma)/\tau(L) = \sigma/L = (\rho/\rho_0)^{1/3}, \quad (15)$$

где $\rho_0 = v_0^{-1}$ — плотность, соответствующая плотной упаковке.

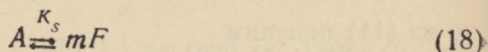
Подставляя выражение (15) в (3), получим уравнение состояния ячеечной теории Гиршфельдера [6]:

$$Z_s(\sigma) = (1 - (\rho/\rho_0)^{1/3})^{-1}. \quad (16)$$

Для твердого тела размерности m имеем:

$$Z_s(\sigma) = (1 - (\rho/\rho_0)^{1/m})^{-1}. \quad (17)$$

Это же уравнение можно получить, рассматривая, как и в [1], «химическое» равновесие между идеальным газом «свободных» частиц A с плотностью ρ и газом «фононов» F с «концентрацией» $P(B)$. При этом каждая частица A , попадая в «фононное» состояние (состояние взаимодействия с ячейкой) «диссоциирует» на m «фононов» (т. е. «рождает» m нормальных колебаний решетки):



где K_s — константа равновесия. Используя закон действия масс, получим

$$P(B) = (K_s \rho)^{1/m}. \quad (19)$$

Очевидно, при $\rho = \rho_0$, $P(B) = 1$ и, следовательно, $K_s = \rho_0^{-1}$.

Подставляя (19) в (3), снова приходим к известному результату (17). Отметим, кстати, что вывод, основанный на рассмотрении «химического» равновесия (18), позволяет избежать неопределенности, имеющейся в ячейчных теориях, связанной с произвольностью выбора геометрии элементарной ячейки [6].

Список литературы: 1. Литинский Г. Б. Уравнение состояния одномерного газа. — Вестн. Харьк. ун-та, № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных и смешанных средах, 1983, с. 70—73. 2. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. — М.: Мир, 1967. — 498 с. 3. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. — 400 с. 4. Sraib J. An equation for the critical isotherm of real gases. Physica, 1973, 63, № 3, p. 492—498. 5. Сысоев В. М., Чалый А. В. Об уравнении состояния конденсированной среды. Изв. вузов. Физика, 1981, 24, № 12, с. 43—47. 6. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П. Ландсберга. — М.: Мир, 1974. — 640 с.

Поступила в редколлегию 14.12.82.

УДК 547.194

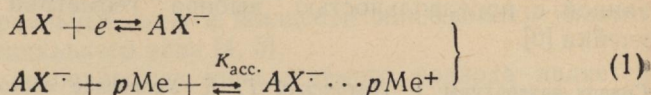
В. Д. БЕЗУГЛЫЙ, д-р хим. наук,
Л. В. ШКОДИНА,
Т. А. АЛЕКСЕЕВА, канд. хим. наук

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ,
ОБРАЗОВАННЫХ КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
С АНИОН-РАДИКАЛОМ И ДИАНИОНОМ
9, 10-АНТРАХИНОНА, И ЕГО β -ПРОИЗВОДНЫХ**

Антрахинон и его производные синтезированы известными методами, очищены хроматографированием на окиси алюминия или силикагеле и 2—3 раза перекристаллизованы. Температуры плавления соответствуют литературным данным. В качестве проводящих электролитов использовали перхлораты калия, натрия, лития (для сравнения — тетраэтиламмония, исходные реактивы классификации ч. д. а), дважды перекристаллизованные и высушенные в вакуум-эксикаторе. Диметилформамид очищали по методике [1]. Чистоту растворителя и фоновых электролитов контролировали полярографически. Полярографические кривые зарегистрированы на полярографе LP-60. Характеристики капающего ртутного электрода приводились ранее [2]. Измерения выполнены при 25°C. В качестве электрода сравнения применяли каломельный электрод, соединенный с ячейкой солевым мостиком.

9,10 Антрахинон, как и другие хиноны, в апротонных средах при восстановлении образует две обратимые одноэлектронные волны, соответствующие восстановлению до анион-радикала ($AX^{\cdot-}$) и далее до дианиона (AX^{2-}) [3]. Это обстоятельство позволило изучить влияние природы катионов щелочных металлов, а также их концентраций на значение потенциалов полуволн обеих волн восстановления антрахинона и его β -производных полярографическим методом.

Для реакционной схемы



сдвиг потенциала, ответственный за ассоциацию, может, в соответствии с методом Де Форда и Юма [4], быть описан уравнением типа уравнения Нернста

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{F} - \ln(1 + K_{\text{асс.}} [Me^+]^p), \quad (2)$$

где $[Me^+]$ — концентрация катиона, с которым идет комплексообразование, а $\Delta E_{1/2} = E_{1/2} - E_{1/2}^{\circ}$, т. е. разности потенциалов полуволн восстановления деполяризатора при наличии ассоциации и в ее отсутствие. В качестве $E_{1/2}^{\circ}$ нами принят потенциал полуволны восстановления антрахинона, определенный в присутствии 0,1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$, катион которого неспособен к ассоциации в неводных растворителях, благодаря специфическим короткодействующим силам [5].

Преобразуя уравнение (2) к виду, удобному для расчета $K_{\text{асс.}}$, получим уравнение

$$\ln \left(\exp \frac{\Delta E_{1/2} \cdot F}{RT} - 1 \right) = \ln K_{\text{асс.}} + p \ln [Me^+], \quad (3)$$

которое легко может быть использовано для расчета соответствующих $K_{\text{асс.}}$ в растворах, содержащих один тип ассоциатов.

Более того, в случае оценочных расчетов можно считать [6], что 1 в уравнении (2) пренебрежимо малая величина по сравнению с $K_{\text{асс.}} [Me^+]^p$. Тогда график зависимости левой части уравнения от логарифма концентрации комплексообразующего реагента (катиона щелочного металла) представляет собой прямую, по точке пересечения которой можно рассчитать $K_{\text{асс.}}$.

Значения $K_{\text{асс.}}$ для изученных нами систем, рассчитанные по уравнению (3) с применением вычислительной техники, представлены в таблице.

Сравнивая полученные значения $K_{\text{асс.}}$, можно заметить, что природа фонового электролита, как и природа реакционно-способных частиц, существенно влияет на величину $K_{\text{асс.}}$ в ди-

Анион	Катион	K_{acc}	Коэффициент корреляции зависимости (2)
AX ⁻	K ⁺	$(2,61 \pm 0,22) \cdot 10$	0,99
	Na ⁺	$(3,16 \pm 0,26) \cdot 10^2$	0,99
	Li ⁺	$(4,89 \pm 0,29) \cdot 10^3$	0,99
AX ²⁻	K ⁺	$(1,54 \pm 0,11) \cdot 10^3$	0,98
	Na ⁺	$(4,97 \pm 0,35) \cdot 10^4$	0,99
	Li ⁺	$(6,63 \pm 0,47) \cdot 10^6$	0,99
$(\beta\text{-CH}_3\text{-AX})^-$	K ⁺	$(7,67 \pm 0,59) \cdot 10$	0,98
	Na ⁺	$(8,48 \pm 0,31) \cdot 10^2$	0,98
	Li ⁺	$(4,95 \pm 0,34) \cdot 10^3$	0,98
$(\beta\text{-CH}_3\text{-AX})^{2-}$	K ⁺	$(5,96 \pm 0,45) \cdot 10^6$	0,99
	Na ⁺	$(6,78 \pm 0,91) \cdot 10^6$	0,99
	Li ⁺	$(6,88 \pm 0,40) \cdot 10^7$	0,99
$(\beta\text{-Cl-AX})^-$	K ⁺	$(2,17 \pm 0,17) \cdot 10^2$	0,99
	Na ⁺	$(4,15 \pm 0,25) \cdot 10^3$	0,98
	Li ⁺	$(5,07 \pm 0,31) \cdot 10^4$	0,99
$(\beta\text{-Cl-AX})^{2-}$	K ⁺	$(6,11 \pm 0,47) \cdot 10^6$	0,99
	Na ⁺	$(6,56 \pm 0,43) \cdot 10^6$	0,97
	Li ⁺	$(7,13 \pm 0,56) \cdot 10^7$	0,99

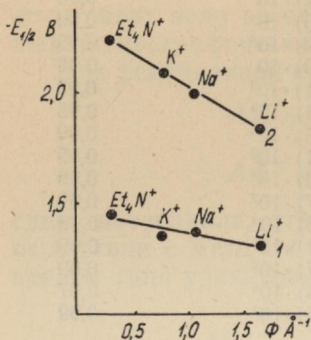
метилформамидных растворах. С уменьшением радиуса катиона (от K⁺ к Na⁺, Li⁺), участвующего в комплексообразовании, прочность комплекса-ассоциата закономерно растет, причем наиболее устойчивые ассоциаты образуются с Li⁺.

Введение в молекулу деполаризатора заместителя в β-положение согласуется с общей тенденцией образования ассоциатов продуктами катодного восстановления незамещенного антрахинона. В случае анион-радикалов β-Cl- и β-CH₃-антрахинонов с уменьшением радиуса катиона в том же ряду (K⁺, Na⁺, Li⁺) прочность ассоциатов также возрастает.

Из таблицы видно, что анион-радикалы изученных β-производных антрахинона образуют с катионами щелочных металлов более устойчивые ассоциаты, чем незамещенный антрахинон. Этот факт объясняется повышенной электроотрицательностью ароматической системы, которая обеспечивается электронодонорными свойствами введенных в β-положение заместителей. Как индуктивный эффект метильной группы, так и мезомерный эффект атома хлора, обусловленный наличием неподеленной пары электронов на атоме галогена, способной вступать во взаимодействие с π-орбиталями ароматической системы, приводят к возрастанию электроотрицательности последней, а, значит, и повышению ее реакционной способности в реакциях с участием электрофильных реагентов.

Экспериментальные данные показывают, что устойчивость ионных пар существенно зависит и от величины заряда аниона. Как у антрахинона, так и у его β-производных, прочность ассоциатов, образованных дианионами, выше таковой для анион-радикалов.

Сдвиг потенциала $E_{1/2}$ для обеих волн восстановления антрахинона, β -хлорантрахинона и β -метилантрахинона в диметилформамиде определяется ионным потенциалом катиона фона [7] в соответствии с эмпирическим уравнением $\Delta E_{1/2} = \mu\Phi$ (4), где μ — фактор пропорциональности, а Φ — ионный потенциал катиона (определяется отношением величины заряда катиона



Зависимость потенциала восстановления β -метилантрахинона от ионного потенциала катиона фона: 1 — для первой волны восстановления, 2 — для второй

к несольватированному, т. е. паулинговскому, радиусу). На рисунке в качестве примера показана такая зависимость для β -метилантрахинона. Линейный характер зависимости для антрахинона и его β -производных свидетельствует об образовании катионами щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) с продуктами электрохимического восстановления указанных выше соединений в диметилформамидных растворах контактных ионных пар.

Таким образом, изучение взаимодействия катионов щелочных металлов с продуктами катодного восстановления антрахинона и некоторых его β -производных методом классической полярографии показало, что в изученных нами системах имеет место процесс образования ионных пар, который зависит от природы катиона фонового электролита и от природы анионной частицы, а именно от величины ее заряда и заместителей, влияющих на ее нуклеофильную реакционную способность.

Список литературы: 1. *Органические растворители*/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Тупс О. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — с. 283. 2. В. Д. Безуглый, Л. В. Шкодина, В. А. Шаповалов и др. Журн. орган. химии. 1978, 48, № 9, с. 2086—2091. 3. Peover M. E., Davies J. D. — Journ. Electroanal. Chem., 1963, № 6, р. 46. 4. De Ford D. D., Hume D. N. — Journ. Am. Chem. Soc., 1951, 73, р. 5321. 5. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов — М.: Мир, 1979. — с. 302. 6. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: Мир, 1979. — с. 134. 7.

Поступила в редколлегию 14.12.82.

УДК 548.2+532.64

С. В. ДУКАРОВ, С. В. СТЕПАНОВА

СМАЧИВАНИЕ ОСТРОВКОВЫМИ КОНДЕНСАТАМИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования размерного эффекта смачивания в сис-

темах «малые жидкие частицы — тонкая пленка переменной толщины — твердая подложка». Постановка такой задачи вызвана следующим. Ранее [1] было установлено, что краевой угол смачивания (θ) уменьшается с уменьшением размера капли, что обусловлено размерной зависимостью поверхностной энергии малых частиц. Так как, в соответствии с выводами работы [2] поверхностная энергия тонкой пленки зависит от ее толщины, то следует ожидать, что исследование смачивания жидкими металлами тонкой пленки переменной толщины позволит получить данные о размерной зависимости поверхностной энергии тонкой пленки.

Для решения этой задачи были выбраны контактные системы, различающиеся характером взаимодействия компонентов. Исследовалось смачивание свинцом пленок никеля на монокристаллах Si и NaCl и оловом пленок углерода на KCl. В системах Pb/Ni/NaCl и Pb/Ni/Si имеет место растворение пленки в жидком металле и возможно образование соединений, а для системы Sn/C/KCl характерно полное отсутствие растворения и химического взаимодействия компонентов.

Образцы для исследования препарировались конденсацией в вакууме $10^{-8} \div 10^{-6}$ мм рт. ст. следующим образом. На монокристаллическую подложку наносилась пленка никеля или углерода переменной толщины, а затем по механизму пар—жидкость конденсировался исследуемый металл. Температура подложки во время эксперимента поддерживалась равной 380 °C для Pb/Ni и 250 °C для Sn/C. Толщина пленок контролировалась в процессе испарения с помощью кварцевого резонатора.

Измерения краевых углов проводились в оптическом микроскопе на закристаллизовавшихся каплях. При этом использовались различные модификации метода покоящейся капли, основанного на измерении параметров профиля капли. Для малых частиц размером $R < 100$ мкм, когда влиянием силы тяжести можно пренебречь, форма капли представляет сферический сегмент и краевой угол определяется следующим соотношением:

$$\theta = 2 \arctg \frac{2h}{d} = \arccos \left(1 - \frac{h}{R} \right) = \begin{cases} \arcsin \frac{d}{2R}, & \text{при } \theta < 90^\circ, \\ 180^\circ - \arcsin \frac{d}{2R} & \text{при } \theta > 90^\circ, \end{cases} \quad (1),$$

где R — радиус кривизны капли, d — диаметр ее основания и h — высота.

Для измерения параметров R , d и h были разработаны 2 метода, основанные на использовании оптической микроскопии, позволяющие определять θ , как при $\theta < 90^\circ$, так и для $\theta > 90^\circ$.

1. В методе наклонного наблюдения подложка с частицами располагается под углом к оптической оси микроскопа. При

этом капли имеют вид, представленный на рис. 1. Для определения θ необходимо измерить «кажущуюся» высоту частицы H и ее радиус кривизны R (или d в случае $\theta < 90^\circ$). Угол смачивания определяется при этом из соотношения

$$H = R(1 + \sin(\theta - \alpha)) = \frac{d}{2} \frac{1 + \sin(\theta - \alpha)}{\sin \theta}, \quad (2)$$

где α — угол между нормалью к подложке и оптической осью микроскопа.

Зависимость θ от d , H и α имеет громоздкий вид, и поэтому для вычисления θ в случае $\theta < 90^\circ$ удобно использовать номо-

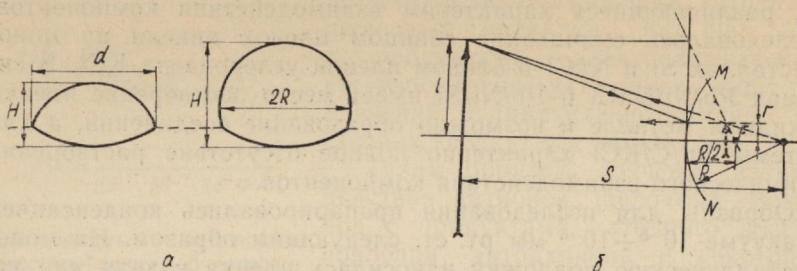


Рис. 1. К методам определения углов смачивания

грамму, на которой в координатах $H/d - \theta$ нанесено семейство кривых, соответствующих различным значениям α . Изложенный метод позволяет находить краевые углы смачивания для частиц размером более нескольких микрон. При выборе угла наклона следует учитывать увеличение погрешности определения θ с уменьшением α , а также то, что $\alpha > |\theta - 90^\circ|$ (в противном случае невозможно измерить H).

2. Метод зеркального отражения применим для частиц с $\theta < 90^\circ$. В этом методе краевой угол определяется через радиус кривизны (R) и диаметр основания частицы (d). Величина d измеряется непосредственно при наблюдении частиц в оптическом микроскопе, а R находится по измерению изображения удаленного предмета, которое формируется зеркальной сферической поверхностью капли [3]. Из геометрической оптики следует, что радиус кривизны зеркала (капли) R , расстояние до удаленного предмета S , размер предмета $2l$ и его изображения $2r$ (рис. 1) связаны соотношением

$$R = \frac{2Sr}{l}, \quad \text{при } S \gg R. \quad (3)$$

Этот метод применим для определения угла смачивания при $\theta < 90^\circ$, как на прозрачных подложках [3] в проходящем и отраженном свете, так и на непрозрачных подложках в отражен-

ном свете. В настоящей работе метод зеркального отражения реализован на металлографическом микроскопе МИМ-8. В качестве удаленного предмета использовалась апертурная диафрагма осветительной системы микроскопа. В этом случае, учитывая (1), можно записать

$$\theta = \arcsin \left(\frac{d}{2r} \cdot \frac{AL}{2F} \right), \quad (4)$$

где F — фокусное расстояние объектива; L — диаметр апертурной диафрагмы; A — постоянная.

Для нахождения постоянной A выполнены измерения величин R и r для частиц с $\theta > 90^\circ$ (при этом в формуле (4) $\theta = 90^\circ$, а $d = 2R$) при различных значениях диафрагмы (L) и с различными объективами (F). Полученные результаты в координатах $2rF/R - L$ дают прямую с коэффициентом наклона $A = 0,53$. Метод дает возможность измерять θ для капель размером $2 \div 100$ мкм в интервале углов $40^\circ < \theta < 70^\circ$. Нижний предел обусловлен несферичностью частиц при хорошем смачивании, верхний — увеличением погрешности при приближении θ к 90° .

Результаты измерений углов смачивания, выполненные с помощью изложенных методов и метода скола [4], представлены на рис. 2. Во всех исследованных системах краевой угол изменяется с толщиной промежуточного слоя t следующим образом. При малой толщине пленки θ стремится к значению, соответствующему смачиванию чистой подложки, а при большой толщине промежуточного слоя краевой угол соответствует смачиванию жидким металлом материала пленки. При этом зависимость $\theta(t)$ в разных системах наблюдается при различных толщинах промежуточного слоя. Так, в системах Pb/Ni/NaCl и Pb/Ni/Si изменение θ происходит в интервале толщин $10 \text{ нм} < t < 40 \text{ нм}$, а в системе Sn/C/KCl при толщине углеродной пленки $2,5 \div 7 \text{ нм}$.

Анализ результатов показывает, что зависимости могут быть обусловлены следующими причинами: несплошностью пленки промежуточного слоя [5], изменением ее поверхностной энергии [2], растворением пленки в жидком металле и образованием химических соединений на границе пленка—подложка, которые приводят к изменению контактного взаимодействия. Поскольку, в соответствии с данными работы [1], размерная зависимость поверхностной энергии становится заметной при размерах менее 10 нм, то можно предположить, что основной причиной, вызвавшей изменение θ в системах Pb/Ni/Si и Pb/Ni/NaCl является несплошность пленки никеля, возникшая вследствие растворения ее в жидком свинце. В системе Pb/Ni/Si также должно проявляться влияние факторов, связанных с химическим взаимодействием никеля с кремниевой подложкой [6]. Электронографические исследования двухслойных пленок Ni/Si

(толщина пленок $20 \div 80$ нм), сконденсированных на NaCl подложке при различных температурах, показали, что характер взаимодействия зависит от температуры следующим образом. При температуре $T < 160^\circ\text{C}$ взаимодействие отсутствует: на электронограммах наблюдаются линии исходных веществ.

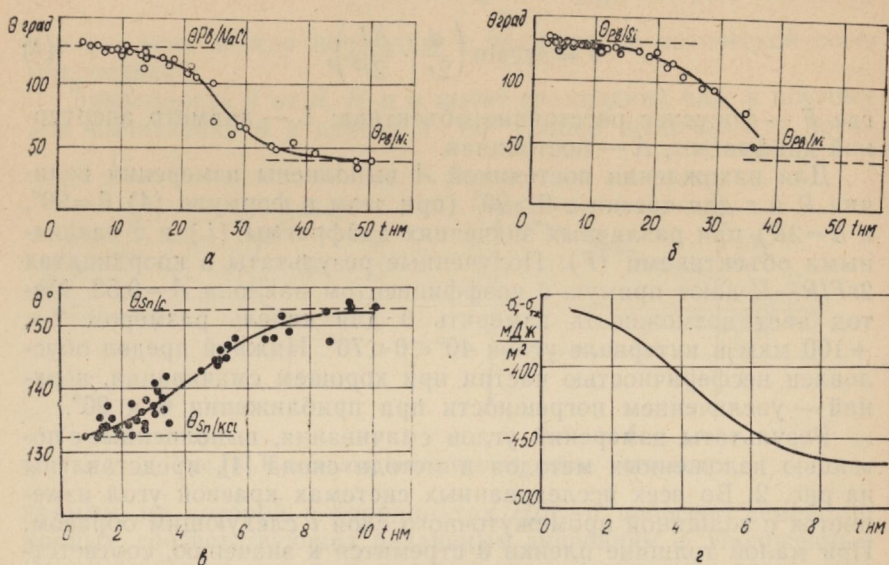


Рис. 2. Зависимость угла смачивания и адгезионного натяжения от толщины промежуточного слоя

В интервале $160^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ образуется мелкодисперсная фаза, природа которой окончательно не выяснена. При температуре подложки $300^\circ\text{C} < T < 380^\circ\text{C}$ появляется NiSi_2 , и выше 380°C взаимодействие приводит к образованию кроме NiSi_2 также и NiSi . Полученные результаты показывают, что характер контактного взаимодействия зависит от температуры.

В соответствии с диаграммой состояния растворение и химическое взаимодействие в системе Sn/C при 250°C отсутствуют. Поскольку электронно-микроскопические исследования пленок углерода показывают, что они являются сплошными до толщины ~ 3 нм, то фактор гетерогенности для данной системы не проявляется. Это дает основание предположить, что изменение θ с толщиной пленки углерода обусловлено размерной зависимостью поверхностной энергии собственно пленки. Так как, согласно [1], с уменьшением размера должна изменяться не только поверхностная энергия пленки (σ_t), но и межфазная энергия границы олово—углерод ($\sigma_{\text{тж}}$), то зависимость $\theta(t)$ в системе $\text{Sn}/\text{C}/\text{KCl}$ отражает изменение адгезионного натяжения $\sigma_t - \sigma_{\text{тж}}$ с уменьшением толщины углеродной пленки, на-

ходящейся на KCl. На рис. 2 приведен график зависимости адгезионного натяжения в системе Sn/C/KCl от толщины углеродной пленки. Если принять, что поверхностная энергия микрообъективов уменьшается с размером [1, 2], то увеличение $\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}$ свидетельствует о том, что межфазная энергия границы частицы олова—пленка зависит от толщины пленки сильнее, чем поверхностная энергия углеродной пленки.

Таким образом, полученные результаты показывают, что изменение краевого угла смачивания в трехкомпонентных системах происходит из-за растворения, образования химических соединений или вследствие изменения поверхностной энергии промежуточного слоя при значительно меньших толщинах пленки, если растворение и взаимодействие отсутствуют.

Список литературы: 1. *Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек*/С. П. Чирик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1981, № 4, с. 73—79. 2. *Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б.* Поверхностная энергия тонких металлических пленок. — ФММ, 1962, 13, № 5, с. 698—703. 3. *Анкилов А. Н., Бородин А. И.* Измерение размеров капель жидких туманов методом сферического зеркала. — Коллоидный журнал, 1978, № 40, с. 195—201. 4. *Определение смачиваемости подложек островковыми конденсатами*/Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких, М. Н. Набока, Н. К. Мишнева. Зав. лаборатория, 1973, 39, № 9, с. 1098—1100. 5. *Костюк Б. Д., Колесниченко Г. А., Шайкевич С. С.* Смачивание расплавом олова пленок углерода и окиси алюминия, нанесенных на металлические поверхности. — Адгезия расплавов и пайка материалов, Киев: Наук. думка, 1980, вып. № 2, с. 37—39. 6. *Ottaviani G.* Review of binary alloy formation by thin film interactions. — Journ. Vac. Sci. Technol. 1979, 16, № 5, p. 1112—1119.

Поступила в редколлегию 18.01.83.

УДК 539.234

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук, *В. Н. СУХОВ*

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ ОСТРОВКОВЫХ КОНДЕНСАТОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Физико-химические и структурные свойства материалов, получаемых выращиванием из жидкого расплава, существенно зависят от кинетики процесса кристаллизации, в частности, от величин переохлаждения. Поэтому при разработке технологии получения новых материалов необходимо четкое представление о механизме кристаллизации, в особенности при больших степенях переохлаждения. Современная теория кристаллизации, основанная на термодинамических представлениях о зарождении центров кристаллизации и законах кинетики, предсказывает возможность гомогенного зарождения флуктуационным путем при больших степенях переохлаждения. Это следствие теории до сих пор не получило надежного экспериментального подтверждения, так как не решен вопрос об экспериментальных крите-

риях гомогенной кристаллизации и величинах максимальных переохлаждений, достижимых при этом.

В настоящее время известно несколько методов исследования кинетики кристаллизации переохлажденных расплавов, среди которых наибольшее распространение получили метод дезактивации активных примесей путем переплавов и перегревов расплава, предложенный в работах В. И. Данилова [1] и метод микрообъемов, предложенный Д. Тернбаллом [2].

При помощи метода микрообъемов были получены переохлаждения $\sim 0,2T_s$ (T_s — температура плавления), которые длительное время считались предельными и соответствующими гомогенной кристаллизации [2]. Позже были получены значительно большие переохлаждения, достигающие $(0,24-0,28) T_s$ [3—5]. Однако, анализ работ различных авторов [3—5] показывает, что эти величины переохлаждений также не отвечают условиям гомогенной кристаллизации, поскольку нет корреляции результатов даже для одних и тех же металлов и наблюдается зависимость величины переохлаждения от размера капли, что прямо указывает на влияние примесей.

В работе [6] предложен новый метод исследования кристаллизации металлических расплавов и определения величин переохлаждения, основанный на изучении механизма конденсации островковых пленок металлов в вакууме на подложке с градиентом температур. Анализ результатов, приведенных в работе [6] для большой группы металлов, показывает, что метод вакуумной конденсации позволяет получать переохлаждения до $0,33 T_s$ и, кроме того, результаты для различных металлов хорошо согласуются между собой. Следовательно, при помощи метода вакуумной конденсации можно приблизить условия кристаллизации островковых пленок к гомогенному зародышеобразованию и экспериментально определить величины переохлаждений, близких к максимальным.

Физическая основа метода состоит в следующем. При конденсации металла в вакууме, в зависимости от температуры подложки, могут реализовываться различные механизмы конденсации: пар—кристалл (ПК) при $T < T_g$ или пар—жидкость (ПЖ) при $T_g < T < T_k$ (здесь T_k — критическая температура конденсации, T_g — температура смены механизма конденсации от ПК к ПЖ при повышении температуры подложки). На основании систематических исследований [6] было установлено, что граничная температура T_g представляет собой температуру, соответствующую переохлаждению $\Delta T = T_s - T_g$, необходимому для кристаллизации жидких островков на подложке. Таким образом, исследуя механизм конденсации и определив T_g , можно найти величину переохлаждения ΔT . Эта методика дает возможность определять зависимость степени переохлаждения от различных физико-технологических параметров (состава и парциального давления остаточных газов, материала подложки)

и, следовательно, изучать их влияние на процесс кристаллизации.

В работе [6] было показано, что при конденсации металлов на аморфной нейтральной подложке с малой степенью смачивания и в условиях высокого вакуума (10^{-8} — 10^{-7} мм рт. ст.), когда влияние газовых примесей сведено к минимуму, величина переохлаждения при кристаллизации островков составляет мак-

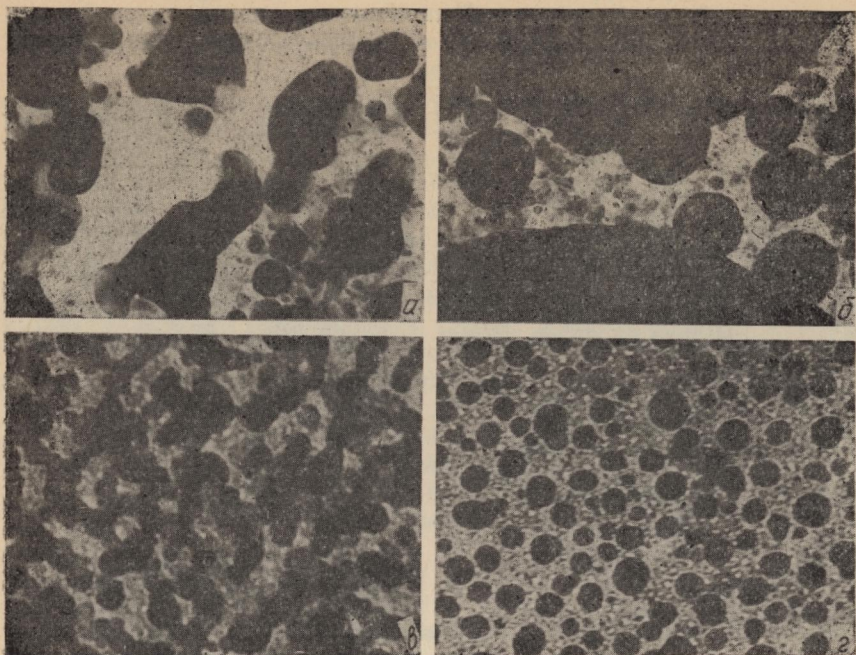


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки островковых пленок Со, полученных по механизму ПК и ПЖ: а — на Al_2O_3 подложках ($\times 2 \cdot 10^5$); б — на ZrO_2 подложках ($\times 3 \cdot 10^5$)

симальное значение, равное $\Delta T_{\max} = 1/3 T_s$. Последнее соотношение хорошо выполняется для различных металлов и его универсальность может быть объяснена в рамках теории гомогенной кристаллизации.

В настоящей работе поставлена задача определения величин переохлаждений для тугоплавких металлов семейства железа в условиях, приближающихся к гомогенным. Исследован механизм конденсации Со на различных подложках (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Та) и Fe, Ni на Al_2O_3 подложках. Для приготовления пленок использовалась прогреваемая сверхвысоковакуумная установка с безмасляной системой откачки. Металлы Fe, Со и Ni испарялись электронной бомбардировкой в вакууме 10^{-8} —

10^{-7} мм рт. ст. и конденсировались на указанные подложки которые также получались конденсацией в вакууме на танталовую подложку — основание. После конденсации соответствующего окисла вдоль подложки создавался необходимый температурный градиент и конденсировался исследуемый металл.

Температура смены механизмов конденсации T_g и соответствующая ей величина ΔT определялись по изменению морфологической структуры конденсата с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Микроснимки конденсатов Со на различных подложках (рис. 1) иллюстрируют отличие в струк-

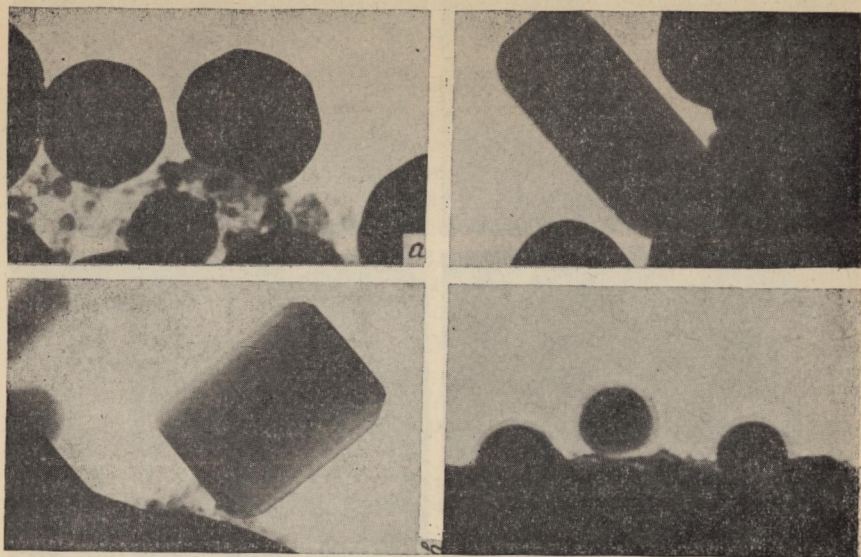


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки «сверток» Со на Al_2O_3 подложках: а — ПЖ; б, в — ПК ($\times 2 \cdot 10^5$); з — ZrO_2 ПЖ ($\times 3 \cdot 10^5$)

туре пленок в зависимости от механизма конденсации. Для установления степени влияния материала подложки проведены измерения краевых углов смачивания микрочастицами конденсата материала подложек методами «сверток» и фотометрирования [7]. Было получено, что микрочастицы Со на оксидных подложках имеют краевые углы смачивания $\theta = 140-145^\circ$. Для конденсатов Fe и Ni на A_2O_3 подложках θ составляет $135-140^\circ$. Соответствующие микроснимки сверток пленок Со приведены на рис. 2. Установлено, что величина T_g не зависит от размера островков в пленках и составляет 1140 К для Fe, 1150 К для Ni. Для конденсатов Со граничная температура T_g оказалась на исследованных подложках равной 1170 К. Полученные величины T_g отвечают переохлаждениям ΔT , которые равны 670, 595 и 598 К для Fe, Ni и Со соответственно. Эти значения ΔT

удовлетворяют соотношению $\Delta T/T_s = 1/3$, и поэтому, в соответствии с результатами работы [6], можно предположить, что для конденсатов Fe, Co и Ni на изученных подложках в вакууме 10^{-8} — 10^{-7} мм рт. ст. реализуются условия, приближающиеся к гомогенным, а соответствующие величины близки к максимальным переохлаждениям при гомогенной кристаллизации. Следует отметить, что при конденсации Co на танталовой подложке величина переохлаждения уменьшается и составляет 450 К.

Таким образом, в результате исследований механизма конденсации островковых пленок Fe, Co и Ni на оксидные аморфные подложки в вакууме 10^{-8} — 10^{-7} мм рт. ст. определены величины максимальных переохлаждений, которые соответствуют условиям гомогенной кристаллизации.

Полученные в настоящей работе результаты по переохлаждению для Fe, Co и Ni и данные исследований [6] для In, Bi, Sn, Pb, Au, Ag, Cu хорошо согласуются между собой и показывают, что для островковых пленок указанных металлов, препарированных конденсацией в высоком вакууме на аморфные нейтральные подложки с низкой степенью смачивания ($\theta = 140$ — 150°), выполняются условия, соответствующие гомогенной кристаллизации. Наблюдаемая зависимость величины переохлаждения от степени смачивания дает возможность целенаправленно управлять процессом кристаллизации островковых пленок. Кроме того, данные настоящей работы и результаты, полученные ранее [6], позволяют предположить, что соотношение $\Delta T_{\max}/T_s = 1/3$ должно выполняться и для других металлов.

Список литературы: 1. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. — Киев: Наук. думка, 1956. — 69 с. 2. Холломон И. К., Тернбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях. — Усп. физики металлов. — М.: Металлургиздат, 1956, 1, с. 304—328. 3. Овсиенко Д. Е. Зарождение центров кристаллизации в переохлажденных жидких металлах. — Проблемы современной кристаллографии. — М.: Наука, 1975, с. 127—149. 4. Буторин Г. Т., Скрипов В. П. Кристаллизация ртути и висмута в малых объемах. — Физика металлов и металловедение, 1972, 33, № 6, с. 1255—1259. 5. Духин А. И. Проблемы металловедения и физики металлов. — М.: Металлургиздат, 1959. — 69 с. 6. *Переохлаждение* при кристаллизации островковых пленок/Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 5, с. 196—212. 7. *Размерный эффект* при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек/С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1981, № 4, с. 73—79.

Поступила в редколлегию 28.12.82.

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук, Л. Ю. ВОРОНКО,
Н. С. ОПАЛЕВА

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДА СВИНЦА НА ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Результаты исследования кинетики электролитического восстановления тонких слоев сульфида свинца методом потенциодинамических (ПД) поляризационных кривых на эквипотенциальном электроде важны при решении вопросов повышения электрической проводимости PbS-слоев, используемых в качестве подслоев при электроосаждении металлов на диэлектрики [1, 2].

Эквипотенциальный пленочный PbS-электрод готовили путем химического осаждения PbS на стеклянный стержень [3]

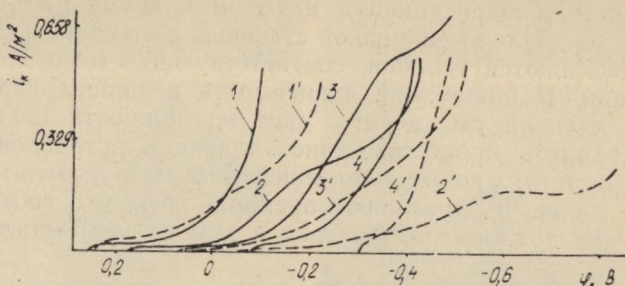


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые в 0,5 М растворах: 1 — H_2SO_4 ; 2 — Na_2SO_4 ; 3 — NaCl ; 4 — NaOH ; 1' — 4' — растворы с добавкой 0,39 М $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

по Au-подслою. Значения стационарного потенциала такого электрода в 0,5 М растворах Na_2SO_4 совпадают с данными работы [4] и подтверждаются нашими контрольными измерениями

для PbS-пленок, осажденных непосредственно на стекло.

Как видно из потенциодинамических кривых, представленных на рис. 1 и 2, скорость процесса электролитического восстановления определяется природой аниона, pH раство-

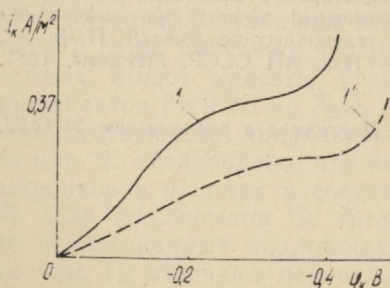


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в 0,5 М растворах: 1 — $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 1' — $(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0,39 \text{ М } (\text{NH}_2)_2\text{CS})$

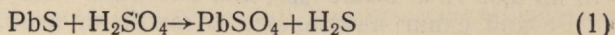
ра и наличием добавок ПАВ. При анализе ПД-кривых использовали также данные работы [5] о стандартных потенциалах электрохимических реакций для свинца и некоторых его соединений (табл. 1).

Таблица 1

Электродная реакция	$E^\circ В$
$PbS + 2e \rightleftharpoons Pb + S^{2-}$	-0,980
$PbO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0,578
$PbS + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + OH^- + SH^-$	-0,560
$HPbO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 3OH^-$	-0,540
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$PbO_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons Pb + 4OH^-$	-0,160
$PbS + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb + H_2S$	0,007
$PbO_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons PbO + 2OH^-$	0,248
$Pb_3O_4 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3PbO + 2OH^-$	0,250

Сульфид свинца в растворах H_2SO_4 и Na_2SO_4 (кривые 1 и 2, рис. 1) восстанавливается с перенапряжением около $0,2 \div 0,3$ В при потенциалах 0,0 В и $-0,1 \div -0,2$ В (поз. 7, табл. 1). Малые предельные токи восстановления в области начальных значений потенциалов $+0,27 \div +0,17$ В связаны, по-видимому, с восстановлением адсорбированного на поверхности кислорода или окислов — Pb_3O_4 , PbO_2 (поз. 8, 9, табл. 1), образующихся в поверхностном слое при контакте PbS с кислородом воздуха или водных растворов кислоты или соли.

В растворах Na_2SO_4 $i-\varphi_K$ — кривая имеет участок предельного диффузионного тока. В случае H_2SO_4 , вследствие протекания химического взаимодействия на границе раздела:



и восстановления одновременно с PbS продуктов этого взаимодействия участок предельного тока в интервале изученных плотностей тока отсутствует. При введении в раствор тиомочевины (ТМ) в результате адсорбции ее молекул на поверхности электрода наблюдается торможение скоростей процесса (1) и электровосстановления PbS , поэтому на кривой $i-\varphi_K$ появляется площадка предельного тока (кривая 1', рис. 1). В растворе $Na_2SO_4 + (NH_2)_2CS$ скорость восстановления PbS по типу реакции (поз. 7, табл. 1) снижается в несколько раз, при этом механизм восстановления последовательно изменяется от позиции 7 к 3 и 1 (табл. 1).

Повышение более чем в два раза величины предельного тока в растворах $NaCl$ (кривая 3, рис. 1) по сравнению со случаем раствора Na_2SO_4 объяснено одновременным восстановлением с PbS и $PbCl_2$, образующегося в приэлектродном слое по реакции:

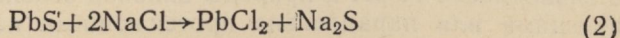


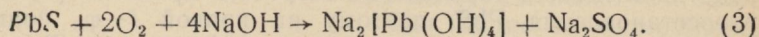
Таблица 2

Состав раствора	$pH_{нач}$	$i_{пред},$ А/м ²	$\varphi_{стап}$ В	$i^\circ \cdot 10^5$ А/см ²	α
0,50M H ₂ SO ₄	1,92	—	0,231	0,213	0,113
0,50M H ₂ SO ₄ + 0,39M(NH ₂) ₂ CS	1,47	0,16	0,240	0,245	0,105
0,50M Na ₂ SO ₄	7,10	0,24	0,194	0,053	0,143
0,50M Na ₂ SO ₄ + 0,39M(NH ₂) ₂ CS	5,63	0,06	0,144	0,037	0,105
0,50M NaCl	7,92	0,56	0,072	0,021	0,173
0,50M NaCl + 0,39M(NH ₂) ₂ CS	6,45	0,16	0,091	0,021	0,140
0,50M K ₄ P ₂ O ₇	10,28	0,33	0,034	0,275	0,160
0,50M K ₄ P ₂ O ₇ + 0,39M(NH ₂) ₂ CS	10,31	0,23	0,003	0,251	0,149
0,50M NaOH	13,05	—	—0,070	0,210	0,160
0,50M NaOH + 0,39M(NH ₂) ₂ CS	13,10	—	—0,286	0,234	0,216

поэтому электровосстановление осуществляется при компромиссных потенциалах двух процессов (поз. 7 и 5, табл. 1). Повышение предельного тока в растворе NaCl связано с протеканием химической реакции (2), а не с некоторым повышением pH раствора ($pH_{нач}$. 0,5M NaCl—7,29; $pH_{нач}$. 0,5M Na₂SO₄—7,10). Это подтверждается данными табл. 2, в которой приведены значения $i_{пред}$. Существенное превышение $i_{пред}$ в случае растворов NaCl по сравнению с K₄P₂O₇ однозначно указывает на решающую роль Cl⁻-ионов в осуществлении обменной реакции (2).

В растворах K₄P₂O₇ (рис. 2) при $pH \approx 10,31$ протекают химические реакции с образованием смешанных гидроксо-пирофосфатных или гидроксо соединений свинца, которые восстанавливаются параллельно с PbS в области потенциалов: +0,01, —0,20В, и поэтому предельный ток равен 0,33 А/м² (табл. 2), что на 0,09 А/м² выше $i_{пред}$ для раствора Na₂SO₄.

Резкий сдвиг начального потенциала в область отрицательных значений в растворах щелочи (рис. 1, кривая 4) связан с участием в установлении стационарного состояния PbS-электрода гидроксо соединений свинца, в частности, Pb(OH)₄²⁻-ионов, которые появляются в приэлектродном слое в результате протекания химической реакции:



Разряд их происходит при потенциалах —0,07 —0,40 В, и предельный ток в изученном интервале φ_k не достигается. Низкие значения предельного тока в области стационарного потенциала $\approx 0,024$ А/м² связаны с восстановлением PbS через слой гидроксо соединений. В присутствии ТМ скорость образования гидроксо соединений свинца согласно (3) снижается, поэтому предельный ток восстановления PbS возрастает до 0,04 А/м².

Электровосстановление сульфида свинца в твердой фазе в зависимости от pH и природы анионов осложняется предшествующими или параллельно протекающими на границе катод/

раствор химическими реакциями. Последнее проявляется в изменении величин $\Phi_{\text{стац}}$, $i_{\text{пред}}$, а также некоторых кинетических параметров тока обмена и коэффициента переноса α .

В растворах, не содержащих ТМ, $\Phi_{\text{стац}}$ смещается в область отрицательных значений более чем на 0,30 В, а в растворах с ТМ — до 0,53 В. Сдвиг $\Phi_{\text{стац}}$ с ростом рН указывает на образование в пограничном слое частиц иной химической природы, которые, обладая более высокой, чем PbS прочностью, участвуют в установлении стационарного состояния на электроде. В растворе с $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ разряд этих частиц тормозится как вследствие адсорбции на поверхности слоя PbS молекул ТМ, так и из-за возможного координирования молекул ТМ с продуктами взаимодействия PbS со средой.

В области рН нейтральных растворов значения i^0 в несколько раз ниже, чем в кислых или щелочных средах (табл. 2). Это подтверждает наш вывод о существенном снижении скорости взаимодействия PbS со средой или его полном отсутствии в нейтральных растворах.

Коэффициент переноса монотонно возрастает в изученном диапазоне значений рН при переходе от кислых к щелочным растворам. При введении добавок ТМ в кислых и нейтральных растворах α снижается и неожиданно возрастает в растворе щелочи, что свидетельствует об увеличении обратимости электродной системы вследствие повышения скорости химического взаимодействия PbS-фазы с раствором.

Таким образом, изучение характера изменения параметров — $\Phi_{\text{стац}}$, $i_{\text{пред}}$, i^0 и α в растворах с различными рН и анионами является объективным критерием выявления химических процессов на поверхности PbS-электрода. Если параллельные химические реакции отсутствуют, наблюдается твердофазный маршрут восстановления. В случае химического взаимодействия PbS с растворами в восстановлении работают ионный и твердофазный механизмы.

Список литературы: 1. Пат. 514196 (Итал.) Procedimento per la metallizzazione di oggetti in materia plastica/О. Coppini. 2. Лундин А. Б., Булатов Н. К., Саранов Е. И. Использование химически осажденных слоев сернистого свинца для гальванической металлизации диэлектриков. — Нанесение металлопокрытий на неметаллические материалы хим. и электрохим. методами, 1970, № 2, с. 72—74. 3. Китаев Г. А., Фофанов Г. М., Лундин А. Б. Условия химического осаждения зеркальных пленок сульфида свинца. — Неорганич. материалы, 1967, 3, № 3, с. 473—478. 4. Левин А. И., Назаров В. А. О строении межфазной границы сульфид свинца — электролит и ее электрохимических характеристик. Электроосаждение, анодное растворение и коррозия металлов. Свердловск; Б. и., 1975, с. 87—90. 5. Добош Д. Электрохимические константы. (Пер. с англ.). Под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Мир, 1980. — 365 с.

Поступила в редколлегию 17.12.82.

СОДЕРЖАНИЕ

Александров В. В., Зудочкина А. И. Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси 90% метилэтилкетона — 10% пропанола-2	3
Хименко М. Т., Гриценко Н. Н. Связь поляризуемости молекул с их эффективными радиусами	5
Черный А. В., Александров В. В., Вайль Е. И., Петренко Г. Л. Вискозиметрическое изучение системы вода—метилпирролидон—ε-капролактam	8
Вьюник И. Н., Калугин О. Н. Исследование влияния температуры на электропроводность и диссоциацию NaI в этиленгликоле	13
Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Колесников В. Н., Правда А. А. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 3	16
Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Замалетдинова Р. Р. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщ. 4	22
Грицан Д. Н., Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Горобец С. Д. Растворение меди в растворах хлоридов железа (III), меди (II), алюминия и натрия	25
Гершунс А. Л., Вerezубова А. А., Птягина Л. М. Синтез новых производных 5,6-бензо-2,2-дихинолила и исследование их Cu(I)-комплексов	27
Мельник В. В., Юрченко О. И. Исследование растворимости ацетил-ацетоната магния	30
Мельник В. В., Юрченко О. И. Влияние нитрата калия на равновесие теноилтрифторацетона	32
Медлов-Петросян Н. О. О концентрационной деформации спектров эритрозина и влияние растворителей на его спектр поглощения в видимой области	34
Вовк С. И. Иод как единый рабочий эталон для установки концентрации сильных кислот и оснований	38
Логинова Л. П., Клещевникова В. Н., Тисленко А. И. Исследование селективности Na ⁺ -селективных электродов ЭСЛ-51-07 в водных растворах	41
Перьков И. Г., Дрозд А. В., Гребенюк Л. Ф. Совместное фотометрическое определение кобальта и никеля в 1-(2-пиридилazo)-резорцином	45
Каминская В. А., Кравченко В. А., Науменко В. А. Исследование условий увеличения P ₂ O ₅ при контроле качества кормовых фосфатов	54
Солодарь С. Л., Орлов В. Д., Диденко С. И., Суров Ю. Н. Превращение полициклических кетонов. XXV. О влиянии бензаннелирования на относительную основность полициклических ароматических кетонов	57
Ляшенко Л. А., Трусевич Н. Д., Пивненко Н. С., Суров Ю. Н. Кислотно-основное взаимодействие 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов с CF ₃ COOH	61
Юшко В. К., Кравченко Т. И. Вискозиметрическое исследование растворов поли-α(N-ацетиламино)акриловой кислоты	65
Ищенко И. К., Ткач Л. П., Пивоваревич Л. П., Чиркова И. В. Исследование продуктов полимеризации акриламида и изучение их свойств	69
Толмачев В. Н., Гуляева Н. И., Колесникова Б. М., Гриценко Н. И. Синтез и исследование физико-химических свойств полистиролазотпупуровой кислоты макропористой структуры. Сообщение 3.	72

Бидная Д. С., Игнатов Ю. И. Влияние диметилсульфоксида на физико-химические свойства ионов	75
Литинский Г. Б. Уравнения состояния классических систем с потенциалом «твердый сплав»	77
Безуглый В. Д., Шкодина Л. В., Алексеева Т. А. Электрохимическое изучение комплексов, образованных катионами щелочных металлов с анион-радикалом и дианионом 9,10-антрахинона и его β -производными	81
Дукаров С. В., Степанова С. В. Смачивание островковыми конденсатами тонких пленок	84
Ларин В. И., Сухов В. Н. Переохлаждение при кристаллизации малых частиц островковых конденсаторов железа, кобальта и никеля	89
Калугин В. Д., Воронко Л. Ю., Опалева Н. С. Кинетика электролитического восстановления сульфида свинца на аквипотенциальном электроде в растворах различного состава	94

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 260

Химия комплексных соединений

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

Сдано в набор 09.04.84. Подп. в печать 01.08.84.
БЦ 09260. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типогр. № 2. Лит.
гарн. Выс. печать. 6,5 печ. л. 6,75 кр.-отт. 7 уч.-изд. л.
Тираж 500 экз. Изд. № 1186. Зак. 627. Цена 1 р.

Издательство при Харьковском государственном университете издательского объединения «Вища школа»
310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

Харьковская городская типография № 16,
310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.13

Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси 90% метилэтилкетона — 10% пропанола-2. Александров В. В., Зудочкина А. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 3—5.

Исследована диссоциация салициловой кислоты методом э. д. с. в цепях с переносом и определены константы диссоциации салициловой кислоты по предполагаемым и обоснованным равновесиям $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ (I) и $\text{HA}_2 \rightleftharpoons \text{HA} + \text{A}^-$ (II) в виде pK_1 и pK_2 соответственно.

Библиогр.: 5 назв.

УДК 539.171

Связь поляризуемости молекул с их эффективными радиусами. Хименко М. Т., Гриценко Н. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 5—8.

Разными методами рассчитаны эффективные радиусы молекул 23 жидкостей и сопоставлены с литературными данными. Методом регрессионного анализа получены уравнения связи поляризуемости с их эффективными радиусами и кубами радиусов.

Табл. 1. Библиогр.: 17 назв.

УДК 541.8+541.13

Вискозиметрическое изучение системы вода—*N*-метилпирролидон— ϵ -капролактam. Черный А. В., Александров В. В., Вайль Е. И., Петренко Г. Л. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 8—13.

Изучены вязкость и плотность 19 тройных систем вода—*N*-метилпирролидон— ϵ -капролактam в интервале температур 5—70°C, найдены эмпирические зависимости плотности и вязкости от температуры. Рассчитаны свободные энергии Гиббса, энтальпии и энтропии активации вязкого течения исследованных трехкомпонентных систем.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 543.241.5

Исследование влияния температуры на электропроводность и диссоциацию NaI в этиленгликоле. Вьюнник И. Н., Калугин О. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 13—16.

В интервале 5—185°C изучена концентрационная зависимость молярной электропроводности растворов NaI в этиленгликоле. Кондуктометрические данные обработаны по методам Шедловского и Фуосса—Онзагера—Скинера. Установлено, что до температуры 65°C включительно NaI в этиленгликоле является полностью диссоциированным; с ростом температуры сила электролита падает.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 621.357+669.387

Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 3. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 16—22.

Изучено влияние природы и концентрации анионов на электровосстановление Cu^{2+} и NO_3^- -ионов при электролизе растворов нитрата.

Показано, что, вводя добавки некоторых анионов, можно достигнуть ВТк $\text{Cu} \approx 100\%$ и практически полностью элиминировать реакцию катодного восстановления NO_3^- -ионов.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 3 назв.

УДК 621.357+669.387

Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 4. Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Замалетдинова Р. Р. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 22—25.

Изучено влияние концентрации NO_2^- и NH_4^+ -ионов на восстановление Cu^{2+} и NO_3^- -ионов в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—HNO}_3\text{—MeA}$ при электролизе. Накопление ионов аммония в растворах нитрата не влияет на кинетику электродных осадков процессов и свойства образующихся осадков меди.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 2 назв.

УДК 546.56:621.794.42

Растворение меди в растворах хлоридов железа (III), меди (II), алюминия и натрия. Грицан Д. Н., Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Горобец С. Д. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 25—27.

Изучено влияние задаваемого потенциала, температуры и скорости вращения электрода на кинетику растворения меди в растворах хлоридов железа (III), меди (II), алюминия и натрия.

Ил. 2.

УДК 547.831:541—49

Синтез новых производных 5,6-бензо-2,2'-дихинолила и исследование их Cu (I)-комплексов. Гершунс А. Л., Вerezубова А. А., Птягина Л. М. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 27—30.

Конденсацией хинолиден- или 4-фенилхинолиден- β -нафтиламина с *n*-ацетилбензойной кислотой или ее этиловым эфиром получены новые производные 5,6-бензо-2,2'-дихинолила: 4-(*n*-карбоксифенил) — (I), 4-(*n*-карбоксифенил)-4'-фенил — (II), 4-(*n*-карбэтоксифенил) — (III) и 4-(*n*-карбэтоксифенил)-4'-фенил-5,6-бензо-2,2'-дихинолил — (IV). Исследованы новые соединения в УФ-части спектра и показано, что они обладают полосами поглощения в области 265—275, 325—330 и 365—370 нм, обусловленными $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами.

Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

УДК 543.70

Исследование растворимости ацетилацетоната магния. Мельник В. В., Юрченко О. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 30—32.

Изучено влияние хлоридов и нитратов натрия и калия на растворимость ацетилацетоната магния (MgA_2) в воде при $25 \pm 0,1^\circ C$.

Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДК 543.70

Влияние нитрата калия на равновесие теноилтрифторацетона. Мельник В. В., Юрченко О. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 32—34.

Изучено влияние нитрата калия на протонизацию теноилтрифторацетоната иона (ТТА). Рассчитаны термодинамическая и смешанные константы протонизации при 18 значениях ионных сил ($0,1 \leq I \leq 3,0$). Определена растворимость теноилтрифторацетона (НТТА) в воде и растворах нитрата калия, при $25 \pm 0,1^\circ C$.

Библиогр.: 5 назв.

УДК 543.4:547.633.6

О концентрационной деформации спектров эритрозина и влиянии растворителей на его спектр поглощения в видимой области. Мчедлов-Петросян Н. О. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 34—38.

Изучены спектры поглощения эритрозина в этаноле, ацетоне, их смесях с водой, а также в смесях этанола с ацетоном и гексаном.

Установлено, что в изученных системах при переходе от растворителя к растворителю наблюдаемый суммарный эффект может быть вызван одновременно несколькими причинами: ионизацией красителя, сдвигом таутомерного равновесия и сольватохромными эффектами.

Ил. 3. Библиогр.: 15 назв.

УДК 546.15:543.24

Иод как единый рабочий эталон для установки концентрации сильных кислот и оснований. Вовк С. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 38—41.

Показана возможность передачи иодной единицы атомной массы в кислотно-основные методы титриметрии. Предложены методики иодометрического измерения содержания кислот и оснований.

Табл. 4. Библиогр.: 6 назв.

УДК 543.257.1

Исследование селективности Na^+ -селективных электродов ЭСЛ-51-07 в водных растворах. Логинова Л. П., Клещевникова В. Н., Тисленко А. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 41—45.

При постоянной ионной силе определены коэффициенты селективности Na^+ -селективных электродов по отношению к ионам K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} .

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр.: 7 назв.

УДК 543.422.5

Совместное фотометрическое определение кобальта и никеля с 1-(2-пиридилазо)-резорцином. Перьков И. Г., Дрозд А. В., Гребенюк Л. Ф. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 45—53.

Показано, что вариант совокупного определения концентраций кобальта и никеля, уступаая по точности общепринятым методикам раздельного определения этих элементов, более экономичен и менее продолжителен.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр.: 8 назв.

УДК 543.056:661.842.455

Исследование условий извлечения P_2O_5 при контроле качества кормовых фосфатов. Каминская В. А., Кравченко В. А., Науменко В. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 54—57.

Изучено влияние на степень извлечения фосфата, растворимого в HCl с массовой долей 0,4%, времени встряхивания пробы, количества и продолжительности растираний. Определены оптимальные условия извлечения фосфора.

Табл. 4. Библиогр.: 3 назв.

УДК 547.689

Превращения полициклических кетонов. XXV. О влиянии бензаннелирования на относительную основность полициклических ароматических кетонов. Солодарь С. Л., Орлов В. Д., Диденко С. И., Суров Ю. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 57—61.

Определена частота колебаний карбонильной группы (ν_{CO}) и относительная основность ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) ряда полициклических ароматических кетонов. Бензаннелированные фенолены, в которых можно выделить еноновый фрагмент и которые можно рассматривать как α , β -ненасыщенные карбонильные соединения, сохраняют высокую относительную основность, характерную для фенолена.

Табл. 1. Библиогр.: 9 назв.

УДК 678.02

Кислотно-основное взаимодействие 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов с CF_3COOH . Ляшенко Л. А., Трусевич Н. Д., Пивненко Н. С., Суров Ю. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 61—65.

Совокупностью методов ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии исследовано кислотно-основное взаимодействие 1-арил-3-метил-4-арилиден-5-пиразолонов, содержащих электронодонорные заместители в p -положениях бензольных колец, с трифторуксусной кислотой.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр.: 6 назв.

УДК 678.02:66.095.26

Вискозиметрическое исследование растворов поли- α (*N*-ацетиламино)акриловой кислоты. Юшко В. К., Кравченко Т. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 65—69.

Приведены данные по вязкостным свойствам полимерного электролита поли- α (*N*-ацетиламино) акриловой кислоты, а также от растворителя и времени. Изучен «полиэлектролитный эффект».

Ил. 5. Библиогр.: 9 назв.

УДК 678.745.842

Исследование продуктов полимеризации акриламида и изучение их свойств. Ищенко И. К., Ткач Л. П., Пивоваревич Л. П., Чиркова И. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 69—72.

Получен методом радикальной полимеризации полиакриламид (ПАА), не содержащий неорганических примесей и гидроксильных групп акриловой кислоты. Измерена молекулярная масса всех образцов ПАА, определена зависимость молекулярной массы от условий полимеризации.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр.: 4 назв.

УДК 541.64

Синтез и исследование физико-химических свойств полистиролазогиппуровой кислоты макропористой структуры. Сообщение III. Толмачев В. Н., Гуляева Н. И., Колесникова Б. М., Гриценко А. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 72—75.

Представлен синтез полистиролазогиппуровой кислоты методом полимер-аналогичных превращений из полистирола макропористого строения и приведены значения полной обменной емкости полученного комплексита по щелочи и ионам некоторых металлов в сравнении с комплекситом полистиролазосалициловой кислотой.

Табл. 2. Библиогр.: 3 назв.

УДК 543.253.8

Влияние диметилсульфоксида на физико-химические свойства ионитов. Бидная Д. С., Игнатов Ю. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 75—77.

Исследовано влияние диметилсульфоксида (ДМСО) на сорбционные и сольватационные параметры ионита Н-КУ-2 по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов и ионитов АВ-16-С1, Na-КБ-4 по отношению к ионам никеля. При обмене ионов щелочных и щелочноземельных металлов влияние ДМСО на сорбционные параметры ионита подобно влиянию алифатических спиртов и кетонов в одинаковых условиях. Добавки ДМСО к воде снижают сорбцию ионов никеля на ионитах АВ-16-С1 и Na-КБ-4.

Табл. 3.

УДК 532

Уравнения состояния классических систем с потенциалом «твердый остов». Литинский Г. Б. — Вестн. Харьк. ун-та, № 260. Химия комплексных соединений, с. 77—81.

Вероятностная интерполяция фактора сжимаемости распространена на классические системы твердых сфер, дисков и отрезков. При этом для газов в парноаддитивном приближении полученные уравнения совпадают с известными вириальными выражениями, связывающими ФС с парной корреляционной функцией. В приближении попарной независимости многочастичных (неаддитивных) взаимодействий получены уравнения состояния экспоненциального типа. Библиогр.: 6 назв.

УДК 547.194

Электрохимическое изучение комплексов, образованных катионами щелочных металлов с анион-радикалом и дианионом 9,10-антрахинона, и его β -производных. Безуглый В. Д., Шкодина Л. В., Алексеева Т. А. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 81—84.

Методом классической полярографии изучено взаимодействие катионов щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) с продуктами электрохимического восстановления антрахинона, β -хлорантрахинона и β -метилантрахинона.

Показано, что зависимость потенциалов восстановления антрахинона и его β -производных от ионных потенциалов катионов фона носит линейный характер, что свидетельствует об образовании контактных ионных пар.

Ил. 1. Табл. 1. Библиогр.: 11 назв.

УДК 548.2+532.64

Смачивание островковыми конденсатами тонких пленок. Дукаров С. В., Степанова С. В. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 84—89.

Экспериментальное исследование смачивания в трехкомпонентных системах «малые жидкие частицы — тонкая пленка переменной толщины — монокристалл» $Pb/Ni/Si$, $Pb/Ni/NaCl$ и $Sn/C/KCl$, различающихся характером взаимодействия компонентов показало, что краевой угол смачивания изменяется с толщиной промежуточной пленки. Ил. 2. Библиогр.: 6 назв.

УДК 539.234

Переохлаждение при кристаллизации малых частиц островковых конденсатов железа, кобальта и никеля. Ларин В. И., Сухов В. Н. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 89—93.

Приведены экспериментальные результаты исследования переохлаждения в островковых пленках Co на различных подложках (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Ta) и Fe , Ni на Al_2O_3 подложках. Переохлаждение ΔT определяли методом вакуумной конденсации исследуемого металла на подложку с градиентом температуры.

Ил. 2. Библиогр.: 7 назв.

УДК 541.13

Кинетика электролитического восстановления сульфида свинца на эквипотенциальном электроде в растворах различного состава. Калугин В. Д., Воронько Л. Ю., Опалева Н. С. — Вестн. Харьк. ун-та, 1984, № 260. Химия комплексных соединений, с. 94—97.

Методом потенциодинамических поляризационных кривых на эквипотенциальном пленочном $PbS(Au)$ -электроде изучено влияние pH и природы анона раствора на скорость электролитического восстановления сульфида свинца. Установлено влияние процесса химического взаимодействия PbS с растворами электролитов на величину стационарного потенциала, предельный ток электровосстановления и некоторые кинетические параметры (ток обмена, коэффициент переноса) электродной системы.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр.: 5 назв.

УДБ-14