

УДК 541.12.013.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖФАЗОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 1998 И.И.Фокина*, Л.П.Экспериандова*, А.Б.Бланк*

Показано, что при направленной кристаллизации водных растворов равновесные коэффициенты распределения растворенных веществ (атмосферные газы, растворенные соли, микропримеси различной природы) практически равны нулю, но при относительно высоких скоростях кристаллизации процесс становится неравновесным, и характеристические коэффициенты распределения скачкообразно возрастают до единицы. Поэтому один и тот же слиток может содержать чистый лед и концентрат, включающий макрокомпонент и обогащенный микропримесью.

Поведение растворенных веществ при кристаллизации воды и слабоминерализованных растворов представляет значительный интерес, в частности, для понимания закономерностей сезонного замерзания воды и таяния льда в природных и искусственных водоемах, а также концентрирования продуктов вымораживанием растворов или глубокой очистки веществ кристаллизационными методами.

Очистка воды при превращении ее в лед известна очень давно. Но закономерности этого процесса до последнего времени остаются окончательно неустановленными. Данные о способности разных химических соединений образовывать со льдом твердые растворы противоречивы. Из работ Киргинцева [1] по направленной кристаллизации систем вода - соль следует, что такие твердые растворы может образовывать только фторид аммония. Но это противоречит результатам работы [2] по направленной кристаллизации водных растворов нитрата и сульфата натрия, а также данным Кобаяши и Ли [3] для растворов некоторых органических соединений. До сих пор неизвестно, влияет ли минеральный состав воды, а также химическая форма элементов (например, образование комплексов элементов с природными лигандами) на их равновесные коэффициенты распределения между льдом и водой. Неизвестны также закономерности образования метастабильных твердых растворов льда и разных химических соединений в неравновесной области кристаллизации.

Моделью указанных выше природных и технологических процессов в настоящей работе послужила реализуемая в лабораторных условиях низкотемпературная направленная кристаллизация водных растворов различного состава. Опыты выполняли на установке, которая имела механизмы вертикального перемещения и реверсивного вращения цилиндрического стеклянного контейнера емкостью 100 мл, а также холодильную камеру, заполненную жидким антифризом — смесью этиленгликоля и воды с объемным отношением 1:1. Тепло из камеры, в которой поддерживали температуру -15°C , отводилось при помощи испарителя холодильного агрегата компрессионного типа, датчиком температуры служил контактный термометр. Осуществлялось принудительное перемешивание раствора над

* Институт Монокристаллов НАН Украины

растущим слитком реверсивным вращением контейнера вокруг собственной вертикальной оси (скорость вращения 5 с^{-1} ; период вращения в одну сторону 3 с, период остановки 1 с).

Изменение концентрации растворенного вещества в незакристаллизованной части слитка (C_L), независимо от того, выполняются ли в данной системе «пфанновские приближения», удобно описывать с помощью характеристического коэффициента распределения k_L [4]:

$$C_L = C_0 (1-g)^{k_L-1}, \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация примеси; g — степень кристаллизации.

Поскольку вода всегда содержит растворенные атмосферные газы, а природная вода содержит также и растворенные соли, было исследовано влияние указанных сопутствующих макрокомпонентов на состояние фронта кристаллизации и на сегрегацию микропримесей при направленной кристаллизации воды. Модельными примесями служили красители арсеназо I или родамин С, которые оказались удобными для визуализации процесса направленной кристаллизации. В качестве солей-макрокомпонентов вводили CsI, NaCl или MgSO_4 .

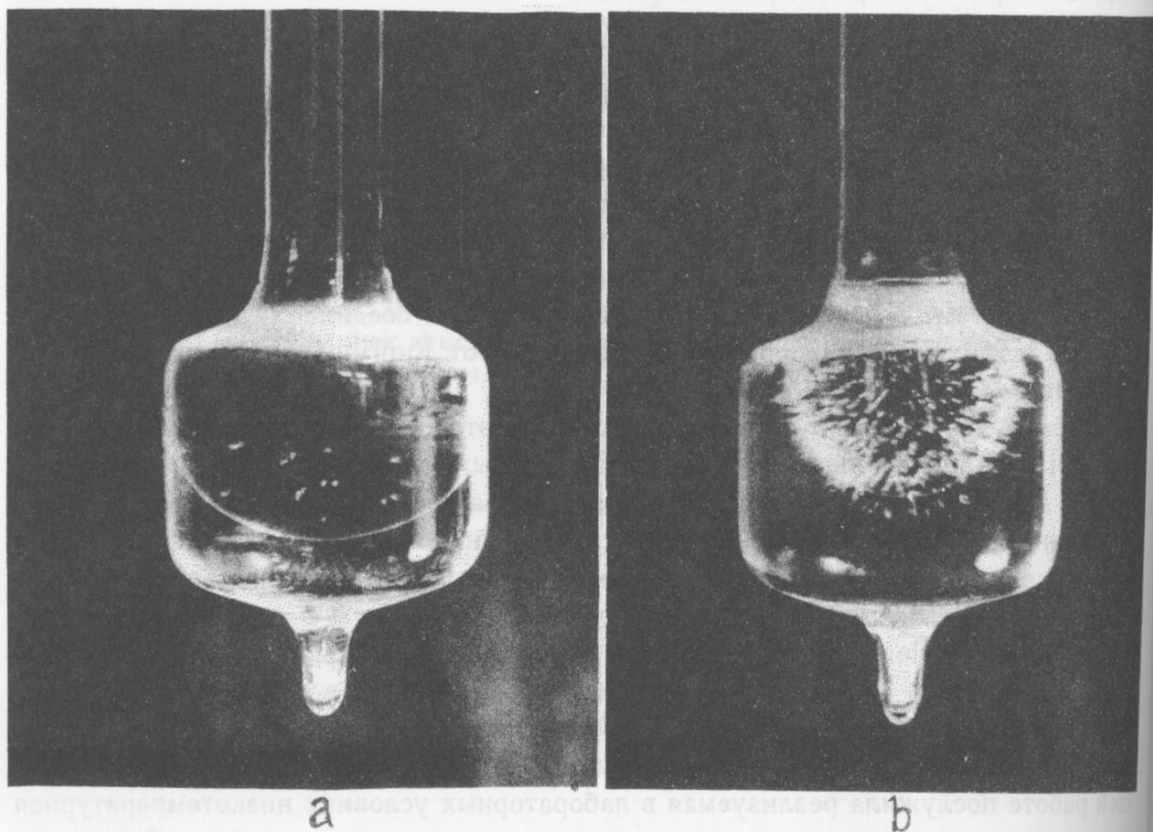


Рис. 1. Вид слитка при направленной кристаллизации чистой воды; $f=50 \text{ мм/ч}$; g равна 0.3 (а), 0.8 (б).

Изменение положения и формы фронта кристаллизации при сравнительно большой скорости протекания процесса (50 мм/ч) показано на рис. 1. Можно видеть, что при сравнительно больших степенях кристаллизации газообразные примеси перестают оттесняться фронтом кристаллизации и захватываются растущим слитком. Иначе говоря, наступает явление концентрационного переохлаждения, которое заключается в том, что фронт кристаллизации перестает быть плоским, рост слитка становится ячеисто-дендритным и слиток захватывает находящиеся перед ним примеси. Поскольку растворимость газов во льду ничтожно мала, это приводит к появлению большого числа газовых включений в верхней части слит-

ка. Указанное явление неизбежно имеет место, так как в воде всегда растворены газы (N_2 , O_2 , CO_2), которые полностью удалить не удастся.

При существенно меньших скоростях кристаллизации (5-10 мм/ч) газообразные примеси успевают оттесняться фронтом кристаллизации и уходят в атмосферу, а слиток до конца остается прозрачным. В этом случае процесс кристаллизации на всем его протяжении является равновесным.

Выяснилось, что подобным образом ведут себя и такие макрокомпоненты, как растворенные соли при концентрациях 10^{-3} - 10^{-2} моль/л, сравнимых с растворимостью атмосферных газов в воде. При направленной кристаллизации слабонерализованной воды, наряду с сегрегацией растворимых газов, вблизи критической степени кристаллизации g_c происходит формирование непрозрачной поликристаллической области, содержащей эвтектику соль-лед. Типичные зависимости k_L для солей-макрокомпонентов от их концентрации (C_0) и скорости кристаллизации (f) при $g=0.95$ - 1.0 представлены на рис.2. Заметим, что в указанном интервале g характеристический коэффициент распределения от степени кристаллизации практически не зависит.

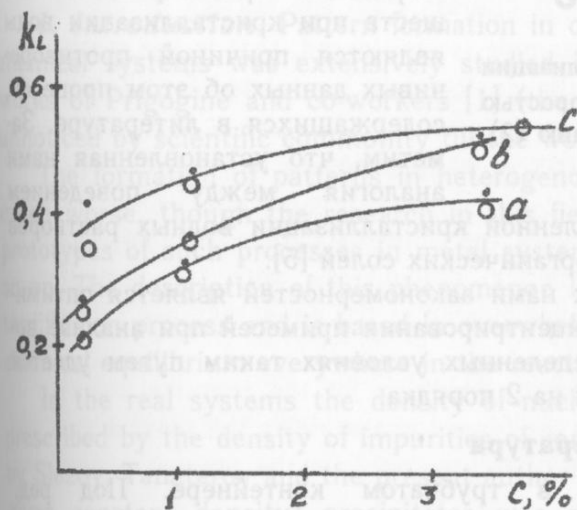


Рис.2. Зависимости коэффициентов распределения для соли-макрокомпонента NaCl (светлые точки) и для микропримеси арсеназо I (темные точки) от концентрации макрокомпонента при скоростях кристаллизации, мм/ч, 6.5 (а), 11.5 (б), 34.5 (с)

увеличении концентрации макрокомпонента кристаллизация является неравновесной с самого начала и краситель равномерно распределяется по всему слитку.

По-видимому, равновесные коэффициенты распределения веществ, растворенных в воде, равны нулю. Однако при сравнительно больших скоростях кристаллизации происходит неравновесный захват макро- и микропримеси слитком на конечной стадии процесса. Поэтому один и тот же слиток может содержать чистый лед и концентрат, включающий макрокомпонент и обогащенный микропримесью, в котором концентрация последней практически постоянна.

Из полученных экспериментальных данных следует, что при $g < g_c$ $k_L = 0$. При $g > g_c$ примесь перестает оттесняться фронтом кристаллизации, откуда

$$k_L = 1 - \frac{\lg(1 - g_c)}{\lg(1 - g)} \quad (2)$$

Полученные экспериментальные данные согласуются с уравнением (2), что подтверждает правильность предложенной модели (рис.3).

Поведение микропримесей (10^{-5} - 10^{-6} моль/л) повторяет поведение макрокомпонентов. Начиная с g_c , характерной для данных концентрации макрокомпонента и скорости кристаллизации, коэффициенты распределения близки к тем, которые характеризуют сегрегацию макрокомпонента (рис.2). При малых скоростях кристаллизации характеристические коэффициенты распределения растворенных газов и микропримеси на всем диапазоне изменения g равны нулю; при этом газы уходят в атмосферу, а вся примесь локализуется на верхнем торце слитка.

При большой скорости кристаллизации и повышенном содержании макрокомпонента (CO_2) неравновесная кристаллизация начинается раньше (при меньшем значении g_c); при дальнейшем

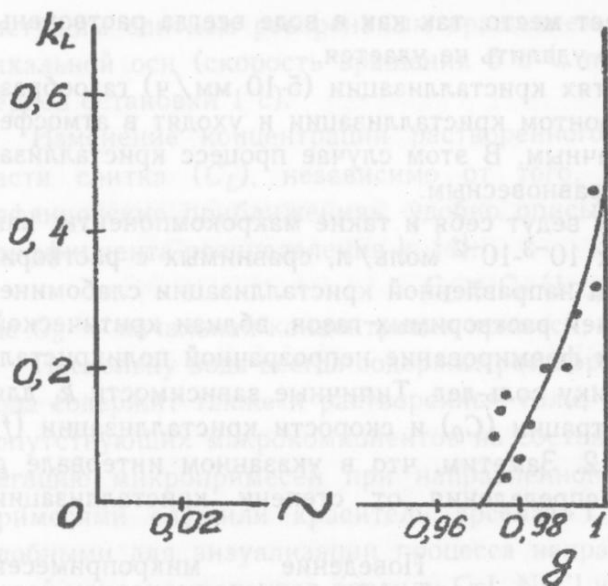


Рис.3. Зависимость k_L от g при кристаллизации раствора арсената I ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) со скоростью 34.5 мм/ч. Кривая рассчитана по уравнению (2), точки — экспериментальные.

макро- и микрокомпонента при направленной кристаллизации водных растворов ранее была обнаружена в расплавах неорганических солей [5].

Одним из применений исследуемых нами закономерностей является оптимизация условий кристаллизационного концентрирования примесей при анализе воды и водно-солевых растворов. В определенных условиях таким путем удастся снизить пределы обнаружения примесей на 2 порядка.

Литература

1. Управляемая кристаллизация в трубчатом контейнере. Под ред. А.Н.Киргинцева. 1978. Новосибирск: Наука. С.227-247.
2. Алисейчик В.В., Бланк А.Б., Васецкая Л.В., Химия и технология воды. 1982. Т.14. №9. С.674-677.
3. Kobayashi L. and Li G. Anal. Chem. 1964. V.36. №11. P.2197-2198.
4. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. М.: Химия. 1986. С.46.
5. Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации. Новосибирск: Наука. 1977. С.103.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. I.I.Fokina, L.P.Eksperiandova, A.B.Blank. Peculiarities of solute interphase distribution under directed crystallisation of water and water solutions.

It is shown that equilibrium distribution coefficients of solute (atmospheric gases, dissolved salts, microimpurities of different nature) are zero under directed crystallisation of water solutions. However, at comparatively high growth rates process becomes unequilibrium, and characteristic coefficient of distribution takes a jump to a unit. As a consequence, the same ingot can contain pure ice and a concentrate enriched with a microimpurity and a macrocomponent.

УДК 539.219.3

HETEROGENEOUS DIFFUSION-LIMITED CHEMICAL REACTIONS OF INITIALLY SEPARATED SPECIES

© 1998 P.O.Mchedlov-Petrosyan*

The precipitate growth due to heterogeneous chemical reaction in solid solutions in the presence of macroscopic external concentration gradient is studied. The general formulation for manifold of problems of the heterogeneous reactions in the presence of macroscopic gradients may be given in terms of a "forcing function" F which is expressed through the equilibrium concentrations and plays a role of the source in the equation of precipitate growth. The "singular asymptotic expansion" - solutions for F are given.

1. Introduction. Pattern formation in one-phase, homogeneous multicomponent chemical systems was extensively studied in the last decades, especially after the works of Prigogine and co-workers [1] (the pioneering work of Turing [2] remained unnoticed by scientific community till the work of Prigogine et al, see [1]).

The formation of patterns in heterogenous, multiphase solid systems is studied much worse, though the research in this field has begun much earlier [3]. The real prototypes of such processes in metal systems are internal oxidation, nitridation and so on. The description of this phenomenon is done usually in a frame of reactive interdiffusion process and is based in overwhelming majority on the ansatz of the local chemical equilibrium everywhere in the reaction zone.

In the real systems the density of nucleating new-phase particles is practically prescribed by the density of impurities of some or other kind. Therefore in the works by Slezov, Tanatarov and the present author the growth of randomly distributed (with given constant density) precipitates was considered [4-10]. In this approach the growth of precipitates resulting from a chemical reaction in presence of macroscopic gradients has been studied without the assumption of the local chemical equilibrium everywhere in the reaction zone; the local equilibrium has been assumed to sustain only at the precipitate surfaces.

Recently, it was discovered, that the general formulation for manifold of problems of the precipitate growth in the presence of macroscopic gradients may be given in terms of "forcing functions" F which are expressed through the equilibrium concentrations and play a role of the source in the equations of precipitate growth. This formulation can be used in the multicomponent, multireaction problems as well. The solution of these problems is rather complicated due to the nonlinear character of the F function. The method of singular asymptotic expansions is used that allows to obtain a self-consistent solution to the problem.

The brief presentation of this formalism is the main purpose of the present communication.

2. Setting of the basic problem. In this section the problem is formulated for the precipitation of a two-component phase in a three-component solid system. This

* National Science Centre 'Kharkov Institute of Physics and Technology', Kharkov, 310108, Ukraine

problem may be considered as "basic" one for the present formalism. The description of much more complex systems may be developed as a straightforward generalization of this basic problem.

Now, on the basis of previous consideration [4-9] we conjecture that for a theory to be adequate it must:

- 1) take into account the mutual influence of the growing precipitates and overall (macroscopic) concentrations distribution;
- 2) take into account the deviations of the overall (macroscopic) concentrations from the equilibrium (at the precipitates surface) concentrations in the reaction domain;
- 3) explicitly take into account the nonstationary-heterogeneous and multiphase nature of a system, that is the growth law of a separate precipitate (or precipitates of different new phases).

Let us consider the formation of a chemical compound A_mB_n , totally insoluble in the solid matrix M . The component A is present as a solute in matrix M with concentration u_∞ before reaction; component B diffuses from the surface of the sample into the bulk. Here only the semi-infinite sample is considered, that is the matrix fills the $x>0$ domain. The problem may be quite analogously formulated for the different domain geometry.

The solubility of species B in the matrix M is supposed to be enough large. The matrix M is considered as chemically inert.

As mentioned above, in the present work the previously introduced [4] model of fixed number of randomly distributed spherical precipitates, with the same radius $R(x,t)$ for all precipitates (of the same phase) located at the equal distance x from the sample surface is accepted.

It is well known [11] that the equilibrium condition for the chemical reaction in weak solution with participation of a pure condensed phase yields the mass action law (MAL), which contains the concentrations of solutes only (in the present case A and B)

$$\tilde{u}^m \tilde{v}^n = K, \quad (1)$$

where $\tilde{u}$ and $\tilde{v}$ are the equilibrium concentrations of A and B , respectively.

If $R \ll l = N^{-1/3}$ (where N is the number of precipitates per unit volume) the following equations for the macroscopic concentration $u(x,t)$, $v(x,t)$ of A, B respectively and for $R(x,t)$ are obtained

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 4\pi N R(x,t) D_u (u - \tilde{u}), \quad (2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - 4\pi N R(x,t) D_v (v - \tilde{v}), \quad (3)$$

$$\frac{R}{\eta} \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{D_u}{m} (u - \tilde{u}) = \frac{D_v}{n} (v - \tilde{v}), \quad (4)$$

where D_u , D_v are diffusion coefficients. The last equation accounts for stoichiometry;

$$\eta = \omega_0^{-1} [m\omega_u + n\omega_v],$$

where ω_0 is the atomic volume of M -atoms, ω_u and ω_v are the atomic volumes of species A and B respectively in the new phase.

The B -atoms are distributed in the matrix with initial concentration u_∞ . The B -atoms concentration in the matrix near the surface (at $x=0$) is maintained constant for $t>0$: $u(0,t)=u_0$. The equilibrium concentration of A in the matrix at the surface is $v(0,t)=v_0$. If at the sample surface the local chemical equilibrium exists, then

$$u_0^m v_0^n = K. \quad (5)$$

For the boundary condition (5) the necessary condition of reaction is [4]

$$\eta = \frac{u_0^m v_0^n}{K[1+n/\theta m]} > 1, \quad (6)$$

where $\theta^2 \equiv D_v/D_n$. Two different types of the process development were shown to exist, corresponding to low and high initial relative supersaturations.

The smallness of the initial supersaturations

$$\frac{v-\tilde{v}}{\tilde{v}} \ll 1; \quad \frac{u-\tilde{u}}{\tilde{u}} \ll 1 \quad (7)$$

means that the boundary conditions are near the reaction threshold, that is

$$\eta - 1 \ll 1. \quad (8)$$

The precipitation process can be considered as a small perturbation of the diffusional saturation without reaction [4,6,8].

The opposite case of high initial relative supersaturation [5,7,9,10], corresponding to large amount of precipitated phase, is physically much more interesting and important. The new " F (forcing)-function" formalism is especially suited for this last case.

3. F -function formalism: one binary chemical reaction. Now, the basic, or "minimal", system introduced in the previous Section is cast in a different form, more suited for further analysis. The single (for one binary reaction) F (forcing)-function is introduced as [12]:

$$F \equiv \theta^2 \frac{m^2}{\tilde{u}} \left(\frac{n^2}{\tilde{v}} + \theta^2 \frac{m^2}{\tilde{u}} \right)^{-1}. \quad (9)$$

This function F (and its generalizations, corresponding to more complex systems) plays the central role in the present theory. Using the definition Eq.(9) the system Eq.(1)-(4) is reduced to

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial}{\partial t} R^2 - D_v \frac{\partial^2}{\partial x^2} R^2 + \frac{8\pi N}{3} D_v R^3 \right] = 2\eta \frac{D_v}{\theta} \left[F \frac{\partial \psi}{\partial t} - D_v \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} - D_v F \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right], \quad (10)$$

$$\theta(\theta^2 - 1) \frac{\partial \varphi}{\partial t} + [\theta^2(1-F) + F] \frac{\partial \psi}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (11)$$

where

$$\psi \equiv \frac{u}{\theta m} - \theta \frac{v}{n} = \frac{\tilde{u}}{\theta m} - \theta \frac{\tilde{v}}{n}, \quad (12)$$

$$\varphi \equiv \frac{u-\tilde{u}}{\theta^2 m} = \frac{v-\tilde{v}}{n}. \quad (13)$$

Equations (10) and (11) were introduced as early as 1988 in the present author's Ph.D. Thesis [12], but the possibilities and generalizations inherent in the F -function formulation were not realized in their whole range.

Now, using the MAL Eq.(1) and definition of F Eq.(9) the $\tilde{u}$, $\tilde{v}$ (and, consequently, ψ) can be expressed as functions of F . This finally yields (taking into account the smallness of $\partial\phi/\partial t$)

$$\left[\theta^2(1-F)+F\right]\frac{\partial F}{\partial t}=D_v\left[\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}+\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2\frac{3(F-F_0)}{(1-F)F}\right], \quad (14)$$

$$F_0 \equiv \frac{2n+m}{3(m+n)}. \quad (15)$$

That is, the problem is reduced to a single nonlinear diffusion equation (14) for the function F . To obtain the solution, the boundary conditions for F are also needed. Here we suppose, that K in some sense is small.

Introducing the small parameters ε_1 , ε_2 :

$$\frac{n^2}{\theta^2 m^2} \left(\frac{K}{v_0^{m+n}} \right)^{1/m} \equiv \varepsilon_1 \ll 1; \quad \frac{\theta^2 m^2}{n^2} \left(\frac{K}{u_\infty^{m+n}} \right)^{1/n} \equiv \varepsilon_2 \ll 1, \quad (16)$$

the boundary conditions may be written as

$$F|_{x=0} = \frac{1}{1+\varepsilon_1}; \quad F|_{x \rightarrow \infty} = \frac{\varepsilon_2}{1+\varepsilon_2}. \quad (17)$$

Now, if ε_1 and ε_2 are both small, but finite, F -function differs very little from unity on the left-hand side, and from zero on the right-hand side of the point x_0 , respectively. In a narrow region in the vicinity of x_0 F changes drastically — there is a "boundary layer".

Applying the standard procedure [13], the following solution may be obtained

$$F = 1 - \varepsilon_1 \left[1 - \frac{\operatorname{erf} \lambda}{\operatorname{erf} \lambda_0} \right]^{-\frac{m+n}{m}}, \quad \lambda < \lambda_0 - \varepsilon, \quad (18)$$

$$\frac{1}{n} \left(\frac{1-F}{F} \right)^{\frac{n}{m+n}} - \frac{1}{m} \left(\frac{F}{1-F} \right)^{\frac{m}{m+n}} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\varepsilon} + \frac{2(m^2 - n^2)}{mn(2m+n)^{m/(m+n)}(2m+n)^{n/(m+n)}}, \quad (19)$$

$$\lambda_0 - \varepsilon < \lambda < \lambda_0 + \varepsilon, \quad F = \varepsilon_2 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc} \theta \lambda}{\operatorname{erfc} \theta \lambda_0} \right]^{-\frac{m+n}{n}}. \quad (20)$$

Here λ_0 is determined by the formula for the reaction front position of standard Wagner theory [3], and ε may be expressed through ε_1 or, equivalently, through ε_2 . Eqs.(18), (19) and (20) give together the full solution of the problem Eqs.(14), (15) for small but finite ε_1 , ε_2 . Substituting this solutions into the right-hand side of Eq.(10) allows to calculate systematically the corresponding corrections to the amount of the precipitate phase, calculated previously [3, 5, 7, 10] using different special approximation schemes. However in the present work we concentrate on finding the F , postponing the evaluation of $R(x,t)$ till the later communications.

References

1. Nicolis G. and Prigogine J. Self-organization in non-equilibrium systems. John Wiley & Sons, N-Y, 1977.

2. Turing A. M. Phil. Trans. Roy. Soc (London), B237, 37, 1952.
3. Mchedlov-Petrosyan P. O. Diffusion and growth of phases in heterogeneous systems (Review). Moscow, TSNIAtominform, 1989.
4. Slezov V.V., Mchedlov-Petrosyan P. O., Tanatarov L. V. Metallofizika. 1981. V. 3. №4. P. 8-17.
5. Mchedlov-Petrosyan P. O., Tanatarov L. V. Jurnal Technich. Fiziki. 1981. V. 51. №7. P. 1345- 1355.
6. Slezov V. V., Mchedlov-Petrosyan P. O., Tanatarov L. V. Metallofizika. 1982. V. 4. №2. P. 10-17.
7. Mchedlov-Petrosyan P. O., Tanatarov L. V. Ukr. Fiz. Zhurnal 1982. V. 27. №1. P. 117-126.
8. Slezov V. V., Mchedlov-Petrosyan P. O. Fizika Metall. Metalloved. 1982. V. 53. №2. P. 411-413.
9. Slezov V. V., Mchedlov-Petrosyan P. O., Tanatarov L. V. Fizika Metall. Metalloved. 1982. V. 54. №3. P.430-438.
10. Slezov V. V. J. of Physics and Chemistry of Solids. 1983. Vol. 44. №1. P.13-21.
11. Landau L. D., Lifshiz E. M. Statistical Physics. Moscow, Nauka. 1975.
12. Mchedlov-Petrosyan P. O. Ph.D. Thesis, Kharkov, 1988.
13. Nayfeh A. H. Perturbation methods. John Wiley & Sons, N-Y, 1973.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. P.O.Mchedlov-Petrosyan. Heterogeneous diffusion-limited chemical reactions of initially separated species.

Вестник Харьковского Университета. 1998. Химия. № 2. П.О.Мчедлов-Петросян. Гетерогенные диффузионно-лимитированные химические реакции первоначально разделенных веществ.

Изучается рост частиц новой фазы в результате гетерогенной химической реакции в присутствии внешних макроскопических градиентов концентраций. Для многообразия проблем гетерогенных реакций в присутствии макроскопических градиентов может быть дана единая формулировка в терминах F -("forcing" – вынуждающей) функции. Последняя выражается через равновесные концентрации и играет роль источника в уравнении роста выделений. Приведены решения для F , полученные методом "сингулярных асимптотических разложений".

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК: 5543.544.25; 543.381

**СИСТЕМАТИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ. РАЗРАБОТКА
ЭКСПРЕССНОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ
СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 1998 В.А.Науменко, А.Ю.Куликов

Разработана и оптимизирована газохроматографическая методика определения общего органического углерода (ТОС) в природных водах. Показано, что использование Ni-катализатора в реакционной газовой хроматографии для данных определений может приводить к систематической погрешности результата анализа. Обосновано применение Ni-Pt-катализатора. Показано мешающее влияние CO_2 и HCO_3^- -ионов и разработана методика устранения этого влияния. Предел обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для ТОС, относительная среднеквадратическая погрешность результата анализа не превышает 8%. Методика использована для измерения ТОС в реальных пробах воды.

Прикладные химико-аналитические задачи связаны с решением проблем контроля среды обитания, в частности, природных вод питьевого и хозяйственно-бытового назначения. Органические вещества, встречающиеся в водах, имеют естественное или антропогенное происхождение. Общее количество органических веществ характеризуют показателем окисляемости (перманганатной, бихроматной, иодатной и др.) и суммой массовых концентраций всех определяемых в воде индивидуальных органических соединений в пересчете на количество органического углерода ($C_{\text{орг}}$) [1]. Значение $C_{\text{орг}}$ должно отражать все формы, виды и состояния органических веществ-загрязнителей. Поэтому при оценке их содержания важно знать, что используемая методика анализа не вносит систематической погрешности, обусловленной различной структурой органических веществ.

Известные химико-аналитические методики предусматривают длительную трудоемкую пробоподготовку, как правило, с газовой или жидкостной экстракцией [2]. Поэтому актуальной является разработка экспрессной методики, позволяющей с достаточной точностью определять сумму органических загрязнителей в воде на нормируемом уровне.

Цель настоящего исследования – разработать экспрессную, метрологически обоснованную методику газохроматографического определения в воде суммарного содержания органических веществ различной природы (в пересчете на $C_{\text{орг}}$).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При каталитической деструкции органических веществ с последующим гидрированием в токе водорода (гидрогенолизе) количество вещества образовавшегося метана пропорционально количеству атомов углерода в органических соединениях. Если избыток водорода в анализируемой смеси составляет 20-60 об.%, то по [4] побочные реакции маловероятны. Кроме того, избыток водорода способствует самоочищению катализатора и сохранению его селективности. Растворенный в воде углекислый газ и гидрокарбонаты могут вносить вклад в аналитический сигнал и

приводить к завышенным результатам, поэтому нужно от них предварительно извлекаться.

Для деструктивного гидрирования углеводородов применяют никелевые катализаторы на носителях [5], а также никелевые катализаторы с платиной в качестве промотирующей добавки [6]. При этом по данным [7] никелевые катализаторы преимущественно атакуют концы углеводородных цепей, а платиновые — разрывают $-C-C$ связи. Влияние материала носителя на скорость деструкции невелико.

При анализе водных проб в контакте с катализатором оказываются также неорганические вещества, в микроколичествах содержащиеся в анализируемом объекте. Некоторые из них, например, ионы металлов, до определенной их концентрации могут служить промоторами или же придавать катализатору другую функцию. Иные же приводят к отравлению катализатора — обратимому или необратимому [8]. Описанные катализаторы исследованы и рекомендованы в основном для технологических целей. Мы применили их для аналитических целей, проведя соответствующие дополнительные исследования. Образование метана при конверсии органических соединений позволяет использовать газохроматографический метод для получения аналитического сигнала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор готовили по описанной методике [9]: соосаждали гидроксиды никеля и алюминия из растворов их солей с последующим высушиванием и прокаливанием при температуре 500°C в течение 4 часов.

Все измерения проводили на хроматографе "Цвет-550" с пламенно-ионизационным детектором. К его испарителю присоединяли реактор, в котором в токе водорода происходила каталитическая деструкция органических веществ и их гидрирование до метана.

Реактор представляет собой трубку из нержавеющей стали длиной 130 мм и диаметром 6 мм, заполненную катализатором и помещенную в цилиндрический термостат с регулируемой температурой, задаваемой с помощью дополнительного блока РТИ-36: для реакции необходима температура $(230 \pm 5)^\circ\text{C}$, а для регенерации катализатора — около 550°C .

Использовали стеклянную аналитическую колонку длиной 1 м, диаметром 6 мм, заполненную γ -оксидом алюминия (фракция 0.5-0.25 мм). Условия хроматографирования: температура колонки 50°C , объемная скорость газа-носителя (водорода) 12.5 мл/мин, температура испарителя и детектора 160°C , объем вводимой пробы 5 мкл. На хроматограммах искусственных смесей, снятых при этих условиях, наблюдали хорошее разделение отрицательного пика воды, пиков метана и его ближайших гомологов.

Для обработки хроматограмм применяли микропроцессор САА-05-01.

Исследуемые органические вещества выбирали как из одного и того же гомологического ряда, так и из различных гомологических рядов. Критерий их выбора — различное количество атомов углерода в молекуле, а также различный характер связей атомов углерода.

Нормальные алканы от C_6 до C_{14} , а также нормальные спирты от C_1 до C_5 использовали квалификации "для хроматографии". Уксусноэтиловый эфир (C_6), бензиловый спирт (C_7), гидроксид тетраэтиламмония (C_8) использовали реактивные, с известным паспортным содержанием основного вещества. В качестве водорастворимых органических веществ с большим содержанием атомов углерода ис-

пользовали без дополнительной очистки лекарственные препараты квалификации "фарм": хинидин, $C_{20}H_{24}O_2N_2$; папаверин, $C_{20}H_{21}O_2N$; платифиллина битартрат, $C_{22}H_{33}O_{11}N$.

Для модельных опытов каждый из исходных растворов с молярной концентрацией 0.1 моль/л готовили 3 - 5 раз из независимых навесок водорастворимых веществ. Рабочие "модельные" растворы с молярными концентрациями органических веществ от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили разбавлением исходных. Для труднорастворимых в воде нормальных алканов сначала готовили их метанольные растворы с известной массовой концентрацией, а затем навеску метанольного раствора растворяли в известном объеме воды. При последующих хроматографических измерениях и расчетах учитывали введенное количество вещества (моль) как исследуемого органического соединения, так и метанола-растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В анализе вод методом реакционной газовой хроматографии необходима проверка полноты конверсии (метанирования) растворенных в воде органических соединений, имеющих различное строение.

На основании газохроматографических измерений при использовании никелевого катализатора ($Ni-\gamma-Al_2O_3$) для метанирования органических веществ (A_j) построены градуировочные зависимости площадей пиков

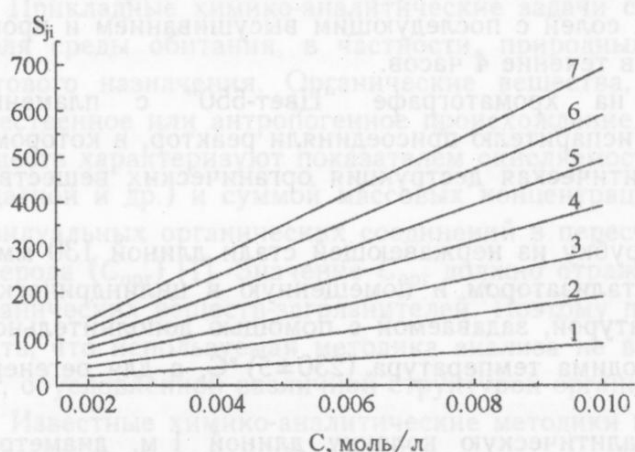


Рис.1. Зависимости $S_{ji} - c(A_j)_i$ для спиртов. Номер линии соответствует количеству атомов углерода в молекуле.

зависимости площадей пиков S_{ji} от $c(A_j)_i$ молярных концентраций спиртов с числом атомов углерода от C_1 до C_5 (рис.1). Характер внутримолекулярных связей атомов углерода в уксусноэтиловом эфире (C_6) такой же, как и в алифатических спиртах; в бензиловом спирте (C_7) связи атомов углерода непредельные циклические, но они также полностью подвергаются конверсии. Для каждого j -го растворенного вещества

получены линейные регрессионные зависимости вида $S_i = a + bc_i$. Коэффициенты корреляции близки к единице, а значение a совпадает со средним значением S для "холостых опытов", при хроматографировании пробы объемом 5 мкл свежей дважды перегнанной воды, которую использовали для приготовления данной серии модельных растворов. Величина "холостого" обусловлена конверсией растворенного в воде углекислого газа и гидрокарбонатов.

Для устранения мешающего влияния CO_2 и HCO_3^- при анализе природных подземных и поверхностных вод мы исследовали возможность их осаждения в виде труднорастворимого карбоната никеля при pH, где преобладает частица CO_3^{2-} . Осадок отделяли центрифугированием.

На рис.2 представлены зависимости исправленных ($S_{изм} - S_{хол}$) площадей пиков метана от общего количества атомов углерода z_j в молекулах j -го органического вещества при его фиксированных молярных концентрациях $c(A_j)_i$. Зависи-

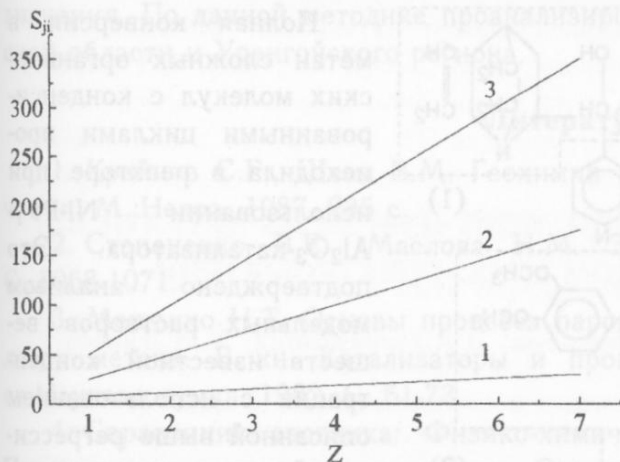


Рис.2. Зависимость площадей пиков метана S_{ji} от количества атомов углерода в молекуле органического соединения z_j для различных концентраций $c(A_j)_i$: 1 — 0.001 моль/л; 2 — 0.005 моль/л; 3 — 0.010 моль/л.

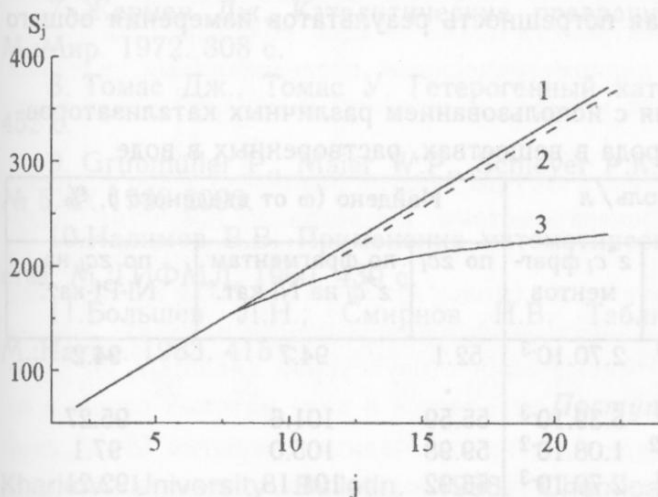


Рис.3. Зависимость площадей пиков метана S_j от общего числа атомов углерода в растворенном органическом веществе $z_j \cdot c_j$: 1 — градуировочная зависимость, построенная по растворам спиртов; 2 — зависимость для фрагментов молекул; 3 — неполнота метанирования на никелевом катализаторе.

сти $\alpha=0.05$ и числах степеней свободы $f_1 = 14$, $f_2 = 87$.

$$F = s_o^2 / s_{cx}^2 = 1.1 < F(\alpha = 0.05, f_1 = 14, f_2 = 87) = 1.9$$

Значения площадей пиков, полученные при конверсии растворов органических соединений с C_{20} и C_{22} , содержащих конденсированные циклы (рис.3, прямая 3), оказались ниже данной линейной зависимости. Мы предположили, что на никелевом катализаторе разрушают с образованием метана все фрагменты молекул, кроме конденсированных циклов (рис.4). Это предположение подтверждают расчеты, в которых значение $z_j^* \cdot c_i$ вычислено без учета атомов углерода в конденсированных циклах: точки, соответствующие рассчитанным $z_j^* \cdot c_i$, близки к линии регрессии (рис.3, прямая 2).

мость площади пика метана от общего числа атомов углерода $z_j \cdot c_i$ в различных соединениях, подвергшихся метанированию, представлена на рис.3, прямая 1. Для этой зависимости вычислены по МНК параметры уравнения регрессии вида $S_{ji} = a' + b'(z_j \cdot c_i)$: $a' = -3$; $S_{a'} = 1$; $b' = 4630$; $S_{b'} = 40$; $s_o^2 = 39$, где $S_{a'}$ и $S_{b'}$ — стандартные отклонения параметров a' и b' , а s_o^2 — остаточная дисперсия, характеризующая разброс экспериментальных точек вокруг линии регрессии.

Площади пиков метана, полученного при конверсии растворов нормальных алканов C_{13} и C_{14} различных концентраций, попадают на соответствующие прямые, что подтверждается опытами по схеме "введено — найдено" с использованием параметров градуировочного графика a' и b' .

Из результатов параллельных измерений площадей пиков вычислены значения s_{jcx}^2 для n_k значений $z_j \cdot c_{ji}$. Сравнение s_j^2 по Бартлету показало их однородность на 5%-ом уровне. Дисперсию сходимости нашли объединением однородных дисперсий.

Гипотеза линейности проверена по F-критерию сравнением дисперсионного отношения s_o^2 / s_{cx}^2 с табулированным значением F при уровне значимо-

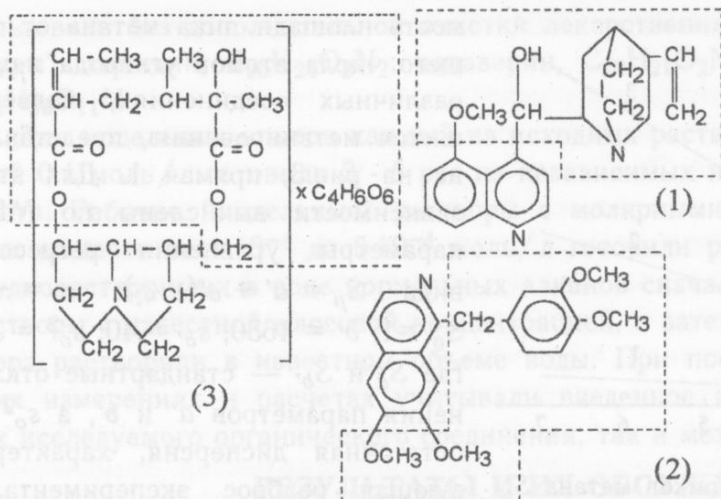


Рис.4. Фрагменты молекул органических соединений, предположительно подвергшихся конверсии на никелевом катализаторе: 1 – хинидин, 2 – папаверин, 3 – платифиллина битартрат.

Полная конверсия в метан сложных органических молекул с конденсированными циклами происходила в реакторе при использовании Ni-Pt- γ - Al_2O_3 -катализатора. Это подтверждено анализом модельных растворов веществ известной концентрации с использованием описанной выше регрессионной зависимости в качестве градуировочной. Сравнение введенных и найденных значений $z_i c_i$ представлено в таблице 1.

Относительная среднеквадратическая погрешность результатов измерения общего углерода $s_r = 0.08$.

Таблица 1. Результаты измерения с использованием различных катализаторов общего органического углерода в веществах, растворенных в воде

Вещества в воде	n	Введено, c_i , моль/л			Найдено (ω от введенного), %		
		c вещества, моль/л	$z^* c_i$	$z^* c_i$ фрагментов	по $z c_i$	по фрагментам $z^* c_i$ на Ni-кат.	по $z c_i$ на Ni-Pt-кат.
Хинидин $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$	7	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$	52.1	94.7	94.2
	7	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$5.39 \cdot 10^{-3}$	55.59	101.6	95.27
	6	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$	59.98	105.0	97.1
Папаверин $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4$	5	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$	56.92	101.18	92.21
	5	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$5.39 \cdot 10^{-3}$	66.10	106.1	94.04
	4	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$	70.89	109.6	95.68
Платифиллина битартрат $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_{11}\text{N}$	4	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	59.7	92.6	94.8

n - число измерений, c_i - концентрация i -го вещества в моль/л,

z - число атомов углерода в молекуле вещества,

ω - доля от введенного,

z - число атомов углерода в фрагменте молекулы.

Мы приготовили модельные смеси, имитирующие состав природных вод Уренгойского региона, а также поверхностных водоемов Харьковской области с заданным значением общей массовой концентрации $C_{\text{орг}}$, введенного как в виде алифатических углеводородов, так и водорастворимых гетероциклических соединений. Результаты анализа подтвердили пригодность Ni-Pt- γ - Al_2O_3 -катализатора для полного метанирования органического углерода.

Таким образом, на основании данных исследований разработана методика газохроматографического определения общего органического углерода в природных поверхностных и подземных водах, а также в водах хозяйственно-питьевого на-

значения. По данной методике проанализированы образцы вод водоемов Харьковской области и Уренгойского региона.

Литература

1. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственного назначения. М.:Недра. 1987. 235 с.
2. Степаненко В.Е., Маслова Н.М. Зав. лаборатория. 1978. Т.44. №9. С. 1068-1071.
3. Мешенко Н.Т. Основы процесса паровой очистки природного газа от гомологов метана. В кн. Катализаторы и процессы конверсии углеводородов. Киев:Наукова думка. 1982. С. 61-73.
4. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. М.:Химия. 1986. С. 333-341.
5. Каталитические свойства веществ. Справочник. Под ред. В.А.Ройтера. Т.2. Кн.2. Киев:Наукова думка. 1975. 1537 с.
6. Франц. патент №1386009. РЖХим. 1966. 7П147П.
7. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. Пер. с англ. М.:Мир. 1972. 308 с.
8. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. Пер. с англ. М.:Мир. 1969. 452 с.
9. Grubmüller P., Maier W.P., Schleyer P.K. Chemische Berichte. 1980. V. 113. № 5. P. 1989-2006.
10. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.:ГИФМЛ. 1960. 430 с.
11. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.:Наука. 1983. 415 с.

Поступила в редакцию 16 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. V.A.Naumenko, A.Yu.Kulikov. Systematization of analytical measurements. Development of express method for analysis of multicomponent system by gas chromatography.

Gas chromatography methods for the determination of total organic carbon (TOC) in natural waters have been worked out and optimized. It has been shown that the use of Ni-catalyst in reactionary gas chromatography for the given determinations may lead to the systematic errors. The use of Ni-Pt-catalyst for the measurement of general organic carbon has been substantiated. The interfering influence of CO_2 and HCO_3^- -ions on the determination of TOC has been shown and the methods for the determination of this influence have been worked out. The limit of detection equals to $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l for general organic carbon, the relative standard error does not exceed 8%. The methods have been used for the determination of TOC in real water samples.

УДК 541.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА, МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 1998 А.А.Правда, А.П.Радченкова, Л.А.Гамаюнова, В.И.Ларин

Получена качественно новая информация о составе матовых и блестящих покрытий электролитической меди и о связи состава со структурой и физико-химическими свойствами последних.

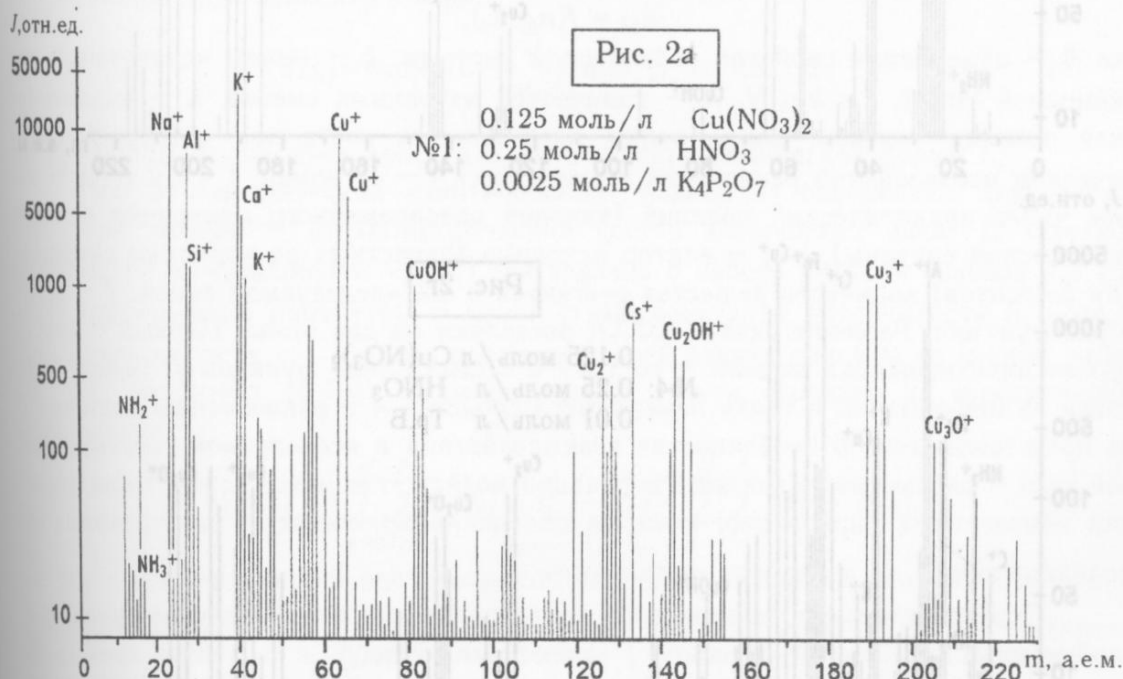
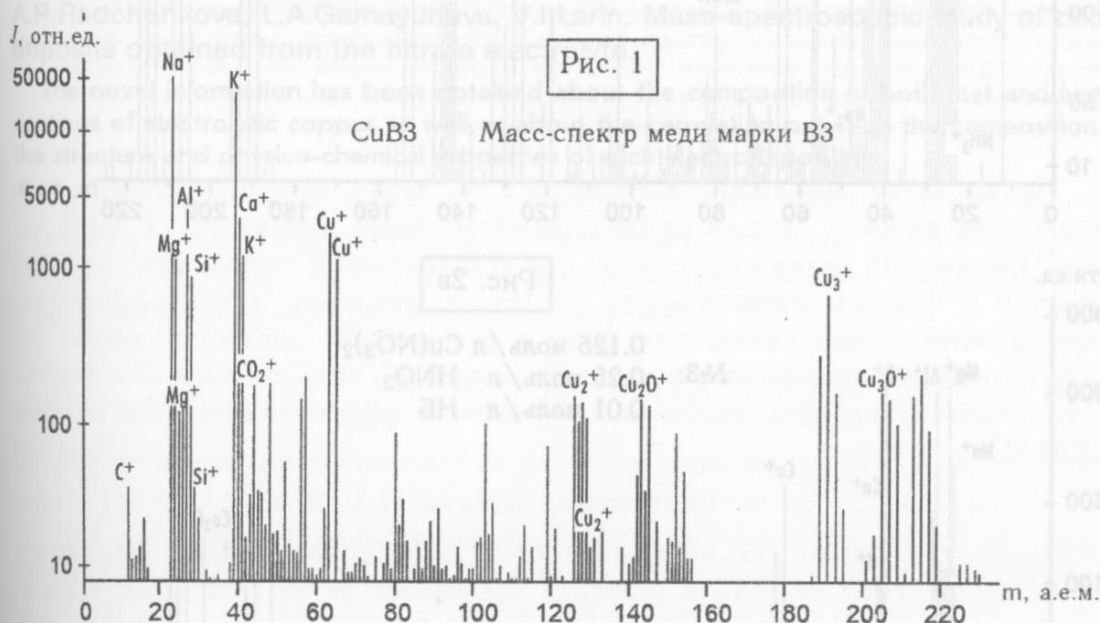
Электролит на основе нитрата меди интересен тем, что в зависимости от вводимой в его состав добавки, элиминирующей катодные процессы восстановления NO_3^- -ионов, можно получать различные по структуре и физико-химическим свойствам медные покрытия [1]. Вследствие непосредственного участия комплексов меди в катодном процессе электролитические осадки содержат включения комплексантов, что подтверждено радиометрическими исследованиями, а также включения NH_4^+ -ионов, извлеченных методом экстракции и обнаруженных спектрофотометрически [2].

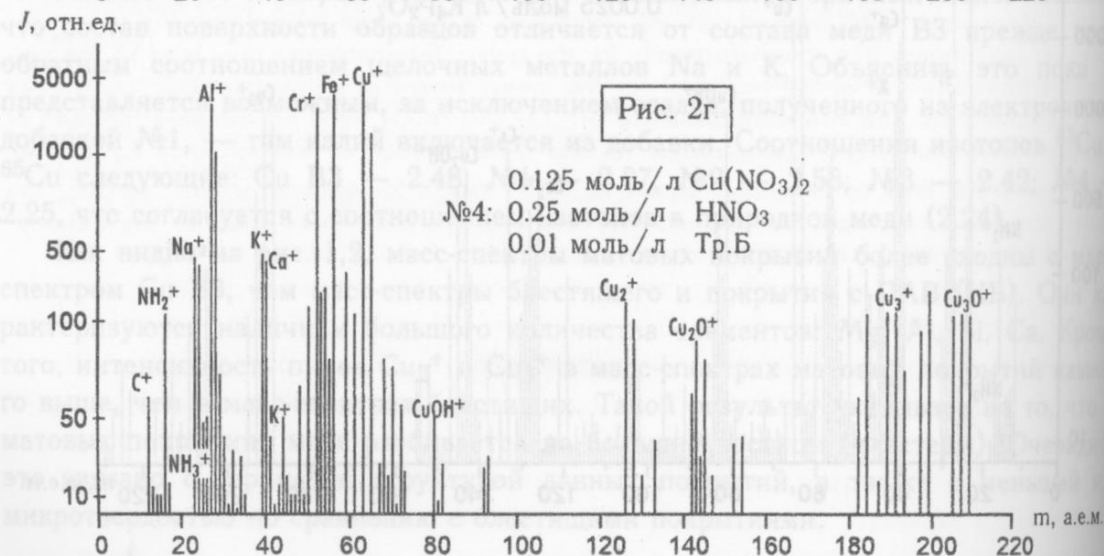
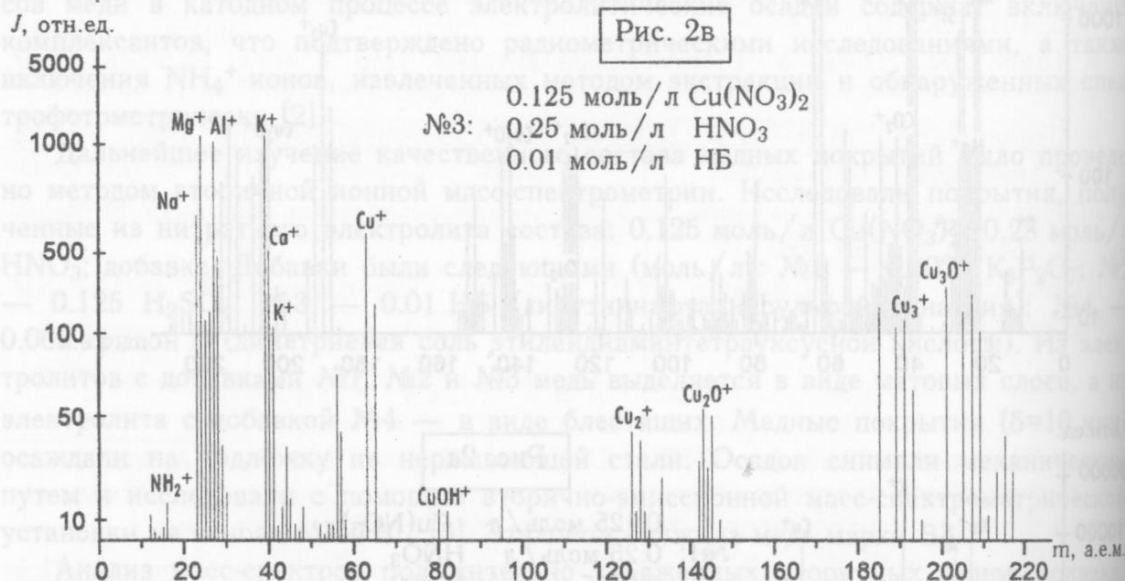
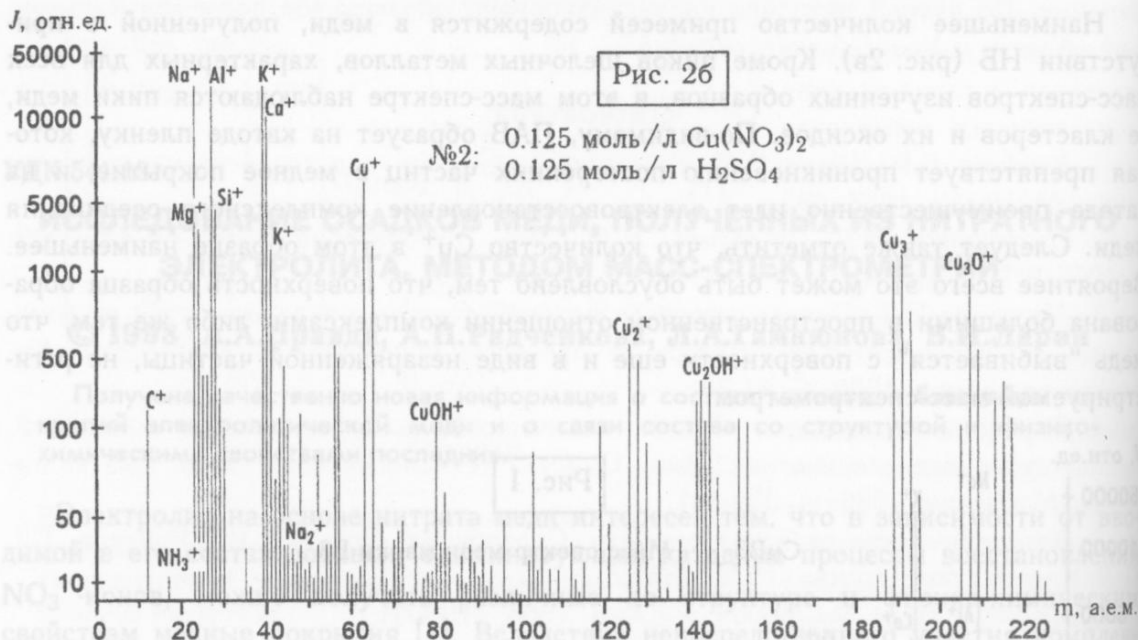
Дальнейшее изучение качественного состава медных покрытий было проведено методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Исследовали покрытия, полученные из нитратного электролита состава: 0.125 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 0.25 моль/л HNO_3 ; добавка. Добавки были следующими (моль/л): №1 — 0.0025 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; №2 — 0.125 H_2SO_4 ; №3 — 0.01 НБ (дибутилнафталинсульфонат натрия); №4 — 0.005 трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Из электролитов с добавками №1, №2 и №3 медь выделяется в виде матовых слоев, а из электролита с добавкой №4 — в виде блестящих. Медные покрытия ($\delta=10$ мкм) осаждали на подложку из нержавеющей стали. Осадок снимали механическим путем и исследовали с помощью вторично-эмиссионной масс-спектрометрической установки на основе МИ-1201 [3]. Эталонем служила медь марки ВЗ.

Анализ масс-спектров положительно заряженных вторичных ионов показал, что состав поверхности образцов отличается от состава меди ВЗ прежде всего обратным соотношением щелочных металлов Na и K. Объяснить это пока не представляется возможным, за исключением осадка, полученного из электролита с добавкой №1, — там калий включается из добавки. Соотношения изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu следующие: Cu ВЗ — 2.48; №1 — 2.37; №2 — 2.58; №3 — 2.42; №4 — 2.25, что согласуется с соотношением изотопов в природной меди (2.24).

Как видно из рис. 1,2, масс-спектры матовых покрытий более сходны с масс-спектром Cu ВЗ, чем масс-спектры блестящего и покрытия с ПАВ (НБ). Они характеризуются наличием большого количества элементов: Mg, Al, Si, Ca. Кроме того, интенсивность пиков Cu_2^+ и Cu_3^+ в масс-спектрах матовых покрытий намного выше, чем в масс-спектрах блестящих. Такой результат указывает на то, что в матовых покрытиях медь разбивается на большие частицы (кластеры). Очевидно, это связано с зернистой структурой данных покрытий, а также с меньшей их микротвердостью по сравнению с блестящими покрытиями.

Наименьшее количество примесей содержится в меди, полученной в присутствии НБ (рис. 2в). Кроме пиков щелочных металлов, характерных для всех масс-спектров изученных образцов, в этом масс-спектре наблюдаются пики меди, ее кластеров и их оксидов. По-видимому, ПАВ образует на катоде пленку, которая препятствует проникновению посторонних частиц в медное покрытие, и на катоде преимущественно идет электровосстановление комплексного соединения меди. Следует также отметить, что количество Cu^+ в этом образце наименьшее. Вероятнее всего это может быть обусловлено тем, что поверхность образца образована большими в пространственном отношении комплексами, либо же тем, что медь "выбивается" с поверхности еще и в виде незаряженной частицы, не регистрируемой масс-спектрометром.





Литература

1. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Колесников В.Н., Правда А.А. Вестник Харьковского университета. 1984. №260. С. 16-22.
2. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А. Журнал прикладной химии. 1989. №1. С. 33-37.
3. Коппе В.Т., Гамаюнова Л.А., Коваль А.Г. Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия. Харьков: ХГУ. 1988. Ч. 2. С. 144-146.

Поступила в редакцию 2 июня 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.A.Prawda, A.P.Radchenkova, L.A.Gamayunova, V.I.Larin. Mass-spectroscopic study of copper deposits obtained from the nitrate electrolyte.

The novel information has been obtained about the composition of both mat and lustrous coatings of electrolytic copper as well as about the correlation between the composition and the structure and physico-chemical properties of such electrodeposits.

УДК 541:51-73

РОБАСТНОЕ ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ В ЗАДАЧАХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 1998 С.А.Мерный, Д.С.Коняев, Ю.В.Холин

Для повышения устойчивости оценок параметров, находимых в задачах количественного физико-химического анализа, к изменению типа критериальной функции, предложено использовать робастный метод М-оценивания Хьюбера. Разработан основанный на методе Ньютона алгоритм расчета констант равновесия и факторов интенсивности реагентов и реализующая его компьютерная программа. М-оценки Хьюбера сопоставлены с результатами применения методов наименьших квадратов и наименьших модулей.

Исследование химических равновесий в растворах, экстракционных и сорбционных равновесий – одна из распространенных задач, возникающих перед химиками. Определить количество сортов, стехиометрический состав, константы устойчивости и факторы интенсивности [1] (такие, например, как коэффициенты молярного поглощения) химических форм в равновесной системе – значит построить содержательную физико-химическую модель [2] этой системы. Построение моделей основано на применении количественного физико-химического анализа (КФХА) [3].

Постановка задачи

Исходными данными для КФХА являются зависимости величин некоторого свойства исследуемой системы в условиях равновесия от ее начального состава (зависимости состав – свойство)

$$A_{kl} = f(n_k, \lambda_l), \quad (1)$$

где A – измеряемое свойство равновесной системы, k – номер исследуемой реакционной смеси, $1 \leq k \leq N$, N – количество изученных смесей, λ – аналитическая позиция (скажем, длина волны поглощаемого света при спектрофотометрическом исследовании равновесий в растворах), l – ее номер, $1 \leq l \leq \Lambda$, Λ – общее число аналитических позиций (каналов одновременного измерения свойств равновесной системы), $n_{*,k}$ – вектор исходных (известных по условиям смешивания реагентов) количеств вещества реагентов в k -й исследуемой смеси, f – некоторая функция. Решение задачи КФХА разделяют на два этапа. Первый – структурная идентификация модели – состоит в задании вида функции f . Выбор f основан на информации о связи измеряемого свойства A с равновесным составом и на представлениях об особенностях взаимодействий в исследуемой системе. Вторым этапом – параметрическая идентификация модели, т.е. нахождение таких значений неизвестных параметров, которые обеспечивают согласие рассчитанных по модели величин $\hat{A}_{kl}$ с экспериментальными.

При исследовании равновесий в растворах, многих типов экстракционных и сорбционных равновесий функцию f задают как неявную с помощью трех групп уравнений: а) уравнений связи измеряемого свойства A с равновесным составом; б) уравнений материального баланса; в) уравнений закона действия масс (ЗДМ).

При изучении равновесий методами спектрофотометрии, растворимости, распределения компонента между фазами, ядерной магнитной релаксации, потенциометрии с селективными электродами, калориметрии, по результатам измерения коллигативных свойств и др. связь измеряемого свойства A с равновесным составом задает выражение

$$A_{kl} = \sum_{i=1}^Z \alpha_{il} [L_i]_k, \quad (2)$$

где L_i — реагенты, Z — их количество, α_{il} — известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_l , величины в квадратных скобках — равновесные концентрации.

Для записи условий материального баланса удобно воспользоваться канонической формой записи реакций [4]:

$$\sum_{j=1}^Y \nu_{ij} B_j = L_i, \quad (3)$$

где B_j — подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами, ν_{ij} — стехиометрические коэффициенты. Если реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами системы являются общие (аналитические) концентрации компонентов, моль/л [4]:

$$t_j = \sum_{i=1}^Z \nu_{ij} \cdot c(L_i) = \sum_{i=1}^Z \nu_{ij} \cdot [L_i], \quad j = 1, 2, \dots, Y, \quad (4)$$

где $c(L_i)$ — начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации L_i . Система уравнений (4) и задает условия материального баланса.

При исследовании комплексообразования в растворах пользуются методом постоянной ионной силы [5]. В этом методе концентрация фоновго электролита значительно превышает концентрацию других компонентов раствора, что позволяет уравнения ЗДМ записать в виде

$$[L_i] = \exp\{\ln \beta_i + \sum_{j=1}^Y \nu_{ij} \ln[B_j]\}, \quad i = 1, 2, \dots, Z, \quad (5)$$

где β_i — концентрационная константа устойчивости химической формы L_i .

При параметрической идентификации модели 1) определяют дискретные параметры модели — стехиометрический состав химических форм L_i (стехиометрические коэффициенты ν_{ij}); 2) для заданного набора реакций (набора ν_{ij}) находят непрерывные параметры — неизвестные константы устойчивости β_i и факторы интенсивности α_{il} . Методы решения первой задачи описаны во многих работах (см., например, [5-10]). Решение второй задачи основано на минимизации функционала

$$\min_{\beta, \alpha} U = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L F(w_{kl} \cdot (\hat{A}_{kl} - A_{kl})) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L F(w_{kl} \cdot \Delta_{kl}) \quad (6)$$

где w_{kl} — статистический вес измерения величины A для k -й реакционной смеси при аналитической позиции λ_l , F — некоторая функция, $\Delta_{kl} = \hat{A}_{kl} - A_{kl}$ — невязка между вычисленной ($\hat{A}_{kl}$) и измеренной (A_{kl}) величинами свойства равновесной системы. При заданном наборе химических реакций (известных коэффициентах

v_{ij}) неизвестные β_i и α_{il} находят как величины, обращающие функционал в минимум.

В настоящей работе представлен подход, обеспечивающий робастное оценивание непрерывных параметров модели.

К выбору вида минимизируемого функционала

Один из основных источников неопределенности в оценивании параметров модели связан с выбором функции F в уравнении (6): в зависимости от способа задания F значения параметров β_i и α_{il} , обращающих функционал U в минимум, могут отличаться весьма значительно [11].

Теоретической основой для задания вида функции F является метод максимума правдоподобия [12]. Считают, что измеряемое свойство A можно представить в виде $A^{\text{изм}} = E(A) + \varepsilon$, где $E(A)$ – математическое ожидание наблюдаемой величины A , и предполагают, что погрешности ε – независимые случайные величины. Если плотность вероятности ε описывает закон Гаусса, то функция F должна иметь вид

$$F(x) = x^2, \quad (7)$$

т.е., предположение о нормальности распределения случайных погрешностей ведет к определению неизвестных параметров β_i и α_{il} методом наименьших квадратов (МНК). Если распределение ε подчиняется закону Лапласа [13], то F имеет вид $F(x) = |x|$, а параметры β_i и α_{il} находят методом наименьших модулей (МНМ) [14]. В соответствии с центральной предельной теоремой закон распределения Гаусса является предельным. Однако, как показано в [15], в качестве предельного может выступать и закон Лапласа, причем условия, формирующие оба закона распределения, отличаются незначительно. В результате и МНК, и МНМ равно обоснованны, и ни один из этих методов не может выступать как универсальный.

Поскольку на практике закон распределения ε неизвестен, следует пользоваться робастными методами оценивания β_i и α_{il} , т.е. выбирать F таким образом, чтобы получаемые при минимизации функционала (6) оценки параметров были устойчивы к варьированию закона распределения ε (например, к нарушению обычного предположения о нормальном распределении ε).

М-оценки как метод робастного оценивания

В современной теории устойчивого оценивания разрабатывают три основных подхода к параметрической идентификации: М-оценки [16,17], L-оценки [15, 18] и R-оценки [15,18]. Эти оценки асимптотически эквивалентны [15]. Из них М-оценки, на наш взгляд, наиболее строго связаны с моделью экспериментальных погрешностей. М-оценками мы и воспользуемся для решения задачи параметрической идентификации моделей равновесий. До настоящего времени М-оценки использовали преимущественно для оценки параметров линейных или дробных рациональных функций [19].

Пусть погрешности измеряемых величин $A^{\text{изм}}$ являются независимыми случайными величинами с плотностью распределения, определяемой следующей моделью:

$$p(\varepsilon) = (1-\delta) \cdot \varphi(\varepsilon) + \delta \cdot h(\varepsilon), \quad (8)$$

где $\varphi(\varepsilon)$ – плотность нормального распределения с нулевым средним и дисперсией σ^2 , $h(\varepsilon)$ и δ – плотность вероятности распределения грубых ошибок (промахов) и

их интенсивность соответственно. Эту модель называют моделью грубых ошибок [15]. О функции $h(\epsilon)$ предполагается, что она симметрична относительно нуля и имеет длинные хвосты. Хьюбер показал [17], что в этом случае функция F имеет вид:

$$F(x) = \begin{cases} (1/2)x^2, & |x| \leq c; \\ c|x| - (1/2)c^2 & |x| > c. \end{cases} \quad (9)$$

где c — константа, значение которой зависит от принятой интенсивности грубых ошибок в соответствии с уравнением

$$\frac{1}{1-\delta} = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^c \exp(-x^2/2) dx + \frac{2}{c\sqrt{2\pi}} \exp(-c^2/2). \quad (10)$$

Таким образом, функция $F(x)$ представляет собой гибрид критериальных функций, определяющих задачи МНК и МНМ. При использовании М-оценок невязки Δ разбивают на две группы. Первая содержит те Δ , модуль которых не превышает c , вторая — остальные. Остатки, принадлежащие первой группе, можно рассматривать как результаты нормальных наблюдений, а относящиеся ко второй группе — как результаты грубых ошибок. Если отсутствуют невязки, превосходящие по абсолютной величине c , в результате минимизации (6) получаем обычные МНК-оценки. Если все $|\Delta| > c$, приходим к оценкам метода наименьших модулей.

Численное моделирование методом Монте-Карло показало [18] высокую устойчивость и эффективность М-оценок, которая сохраняется и при несимметричном распределении $h(\epsilon)$.

М-оценки не инвариантны относительно преобразования масштаба. Чтобы достигнуть такой инвариантности, переходят к другой минимизационной задаче [12, 17, 18]:

$$\min_{\beta, \alpha, \sigma} \tilde{U} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L F\left(\frac{w_{kl} \cdot \Delta_{kl}}{\sigma}\right) \cdot \sigma + \sigma \cdot a, \quad (11)$$

где одновременно с параметрами β_i и α_{il} оценивается и неизвестный масштабный параметр σ (оценка квадратического отклонения взвешенных невязок при их нормальном распределении), величина параметра a выбирается в соответствии с уравнением

$$a = (N \cdot L - D) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial F(x)}{\partial x} \right)^2 \varphi(x) dx, \quad (12)$$

где D — общее количество искоемых параметров β_i и α_{il} , $\varphi(x)$ — функция плотности нормального распределения с нулевым средним и единичной дисперсией.

Решение минимизационной задачи

С помощью численных методов минимизационную задачу (11) можно решать непосредственно. Однако удобнее переформулировать ее как задачу метода взвешенных наименьших квадратов [15]:

$$\min_{\beta, \alpha, \sigma} \tilde{U} = \Phi + Q, \quad (13)$$

где

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} \chi_{kl} (w_{kl} \cdot \Delta_{kl})^2, \quad (14)$$

$$\chi_{kl} = \begin{cases} \frac{1}{\sigma}, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} \leq c; \\ \frac{2c}{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} > c, \end{cases}$$

$$Q = \begin{cases} a \cdot \sigma, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} \leq c; \\ a \cdot \sigma - N \cdot \Lambda \cdot \sigma \cdot c^2 / 2, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} > c \end{cases}$$

Для минимизации (13) используем модифицированный метод Ньютона с аналитическим вычислением первых и вторых производных минимизируемой функции по искомым параметрам β_i и α_{il} . Следуя подходу [12, 15, 18], производные U по σ не рассматриваем, а значения σ уточняем итеративно по схеме Хьюбера:

$$(\sigma^{(m+1)})^2 = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} \left(F' \left(\frac{w_{kl} \cdot \Delta_{kl}^{(m)}}{\sigma^{(m)}} \right) \right)^2 \cdot (\sigma^{(m)})^2, \quad (15)$$

где индексом m отмечен номер итерации.

Алгоритм различным образом рассчитывает параметры β_i и α_{il} : первые уточняются итеративно, исходя из заданных начальных приближений; вторые оцениваются методом наименьших квадратов на каждой итерации как решение линейной по факторам интенсивности α_{il} задачи (1).

Глобальная сходимость алгоритма и высокая скорость его локальной сходимости обеспечены 1) коррекцией знаконеопределенной матрицы Гессе, основанной на ее спектральном разложении [20]; 2) движением в направлении отрицательной кривизны при обходе седловых точек [21-23]; 3) применением стратегии линейного поиска длины шага на каждой итерации при движении вне окрестностей седловых точек [20].

Алгоритм реализован в виде программы CLINP 2.1, интегрированный в среду пакета Microsoft Excel.

Входная информация для программы, результаты расчетов и оценка адекватности модели

Для работы программы требуется **обязательная информация**, включающая сведения о:

- матрице начальных концентраций реагентов, известных по условиям смешивания реагентов;
- матрице величин измеренных свойств равновесной системы для всех изученных смесей и всех аналитических позиций;
- стехиометрической матрице, логарифмах известных констант равновесия и известных факторах интенсивности реагентов;
- матрице статистических весов (предусмотрено формирование этой матрицы самой программой по задаваемой пользователем модели погрешностей экспериментальных данных).

Кроме указанной, программе может быть передана **дополнительная информация**. В случае, если для всех изученных смесей известны равновесные концентрации (активности) одного или нескольких независимых компонентов,

- следует эти компоненты пометить при формировании стехиометрической матрицы и отметить соответствующие величины равновесных концентраций (активностей) в матрице измеренных свойств.

Если равновесия изучены методом распределения, программе передается следующая информация:

- признаки принадлежности реагентов одной из фаз;
- отношение массы (при изучении сорбции) или объема (при исследовании экстракционных равновесий) фазы II к объему жидкой фазы (фазы I).

Как результат своей работы программа сообщает о найденной величине критериальной функции, величинах критериев, приводящих к остановке итерационного процесса, значениях искомых параметров, матрице их дисперсий-ковариаций, множественных коэффициентах корреляции параметров, матрице невязок, глобальных и локальных критериях адекватности модели и равновесных концентрациях реагентов во всех экспериментальных точках. В качестве глобальных критериев адекватности используются средняя взвешенная невязка (для адекватной модели близка к единице), среднее значение модулей невязок (для адекватной модели близко к нулю) и остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{N \cdot \Lambda - D} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} w_{kl} \Delta_{kl}^2. \quad (16)$$

Следует обратить внимание, что при минимизируемой функции, задаваемой выражением (13) (т.е. при отличном от Гауссовского распределении ошибок первичных данных), найденные значения параметров α_{il} и β_i могут не соответствовать минимуму остаточной дисперсии. Как результат, в стандартной процедуре проверки, предполагающей для адекватной модели соблюдение неравенства

$$s_0^2 \cdot f < \chi^2(f; 1 - \alpha), \quad (17)$$

где число степеней свободы $f = N \cdot \Lambda - D$, α – уровень значимости, $\chi^2(f; 1 - \alpha)$ – процентная точка распределения χ^2 , следует изменить f . Следуя [18], при отличном от нормального распределении с эксцессом γ_2 , примем

$$f = (N \cdot \Lambda - D) \cdot \{1 + 0.5 \cdot \gamma_2 \cdot (N \cdot \Lambda - D) / N \cdot \Lambda\}^{-1}. \quad (18)$$

Пример моделирования

Возможности М-оценок при параметрической идентификации моделей изучали с помощью имитационного моделирования. Результаты исследования системы Cu(II) – этилендиамин (En) – оксалат-ион (Ох) спектрофотометрическим методом описаны в книге [5]. Рассматривая приведенные в этой работе оценки констант устойчивости и коэффициентов молярного поглощения комплексов Cu(II) с указанными лигандами как точно известные величины, для плана эксперимента, описанного в [5] (21 раствор и 6 длин волн поглощаемого света), мы рассчитали величины светопоглощений растворов. В рассчитанные светопоглощения внесли погрешности ε , распределение которых отвечало формуле (8). В качестве распределения грубых ошибок выбрали логистическое с нулевым средним (симметричное распределение с длинными хвостами):

$$h(x) = \frac{\exp(x)}{1 + \exp(x)} \quad (19)$$

Получили 16 вариантов данных, погрешности которых соответствовали средним квадратическим отклонениям возмущающих погрешностей σ 0; 0.01, 0.05 и 0.1, причем доли грубых ошибок δ для каждого из σ составляли 0 %, 20 %, 50 % и 100%. По этим данным рассчитывали параметры логарифмы констант равновесия следующих реакций:

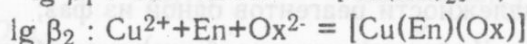
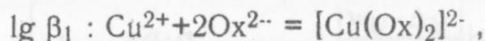


Таблица 1. Результаты расчета параметров $\lg \beta_1$ и $\lg \beta_2$ при различных σ и δ .
Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 0 % (метод наименьших квадратов)

σ	Внесенная доля грубых промахов, δ %			
	0	20	50	100
0.01	4.83	4.82	4.96	5.25
	10.82	10.84	10.92	11.15
0.05	5.13	5.03	5.03	5.25
	11.03	10.97	10.98	11.15
0.10	5.95	5.64	4.91	5.25
	11.30	11.24	10.92	11.15

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 20 %

σ	Внесенная доля грубых промахов, δ %			
	0	20	50	100
0.01	4.83	4.76	4.69	4.915
	10.84	10.79	10.76	10.92
0.05	4.96	4.96	4.92	4.915
	10.96	10.96	10.91	10.92
0.10	5.91	5.82	5.61	4.915
	11.32	11.35	11.30	10.92

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 50 %

σ	Внесенная доля грубых промахов, δ %			
	0	20	50	100
0.01	4.84	4.705	4.55	4.83
	10.85	10.75	10.63	10.89
0.05	4.97	5.01	4.84	4.83
	10.96	10.97	10.84	10.89
0.10	5.83	5.775	5.56	4.83
	11.29	11.31	11.33	10.89

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 100 % (метод наименьших модулей)

σ	Внесенная доля грубых промахов, %			
	0	20	50	100
0.01	4.84	4.69	4.48	4.46
	10.86	10.71	10.64	10.90
0.05	5.00	5.05	4.95	4.46
	10.98	11.00	10.85	10.90
0.10	5.60	5.705	5.46	4.46
	11.27	11.36	11.32	10.90

(точные значения $\lg \beta_1$ и $\lg \beta_2$ равны соответственно 4.96 и 10.91), а также молярные коэффициенты поглощения реагентов. При расчетах априорную интен-

сивность грубых ошибок задавали равной 0 (метод наименьших квадратов), 20 % (М-оценки) и 100 % (метод наименьших модулей). Легко убедиться (табл. 1, рис. 1), что М-оценки параметров $\lg \beta_1$ и $\lg \beta_2$ обладают значительно большей устойчивостью, чем оценки, полученные методами наименьших квадратов и наименьших модулей.

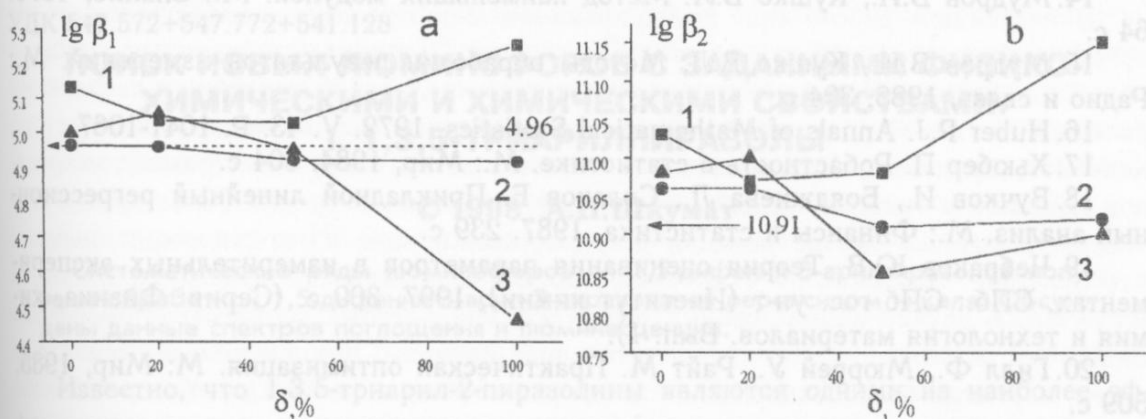


Рис. 1. Зависимость оценок $\lg \beta_1$ (a) и $\lg \beta_2$ (b) от доли грубых промахов (δ) в возмущающих погрешностях. Среднее квадратическое отклонение возмущающих погрешностей $\sigma = 0.05$. 1 – расчет параметров методом наименьших квадратов, 2 – М-оценки, полученные для априорной интенсивности грубых промахов 20 %, 3 – расчет методом наименьших модулей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международной Соросовской программы поддержки образования в области точных наук (гранты АРУ 063110, АРУ 073114), INTAS (грант 94-252) и Международной научно-образовательной программы (грант YSU 083061).

Литература

1. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1988. 192 с.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. Харьков: Око, 1997. 138 с.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. Гл. 26. С. 412-418.
4. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 20-36.
5. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
6. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
7. Meloun M., Havel J. Computation of Solution Equilibria. 1. Spectrophotometry. Brno: Univerzita J.E.Purkine – prirodovedecka fakulta, 1985. Tom XXV. Op. 7. 184 s. 2. Potentiometry. Ibid. Tom XXVI. Op. 9. 145 s.
8. Kostrowicki J., Liwo A. Comput. and Chemistry. 1987. V. 11. № 3. P. 195-210.
9. Gampp H., Maeder M., Meyer C.J., Zuberbuhler A.D. Talanta. 1986. V. 32. № 12. P. 943-951.
10. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Analyt. Chim. Acta. 1991. V. 241. P. 353-365.
11. Щербакова Э.С. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 113-119.

12. Смоляк С.А., Титаренко Б.П. Устойчивые методы оценивания: (Статистическая обработка неоднородных совокупностей). М.: Статистика, 1980. 208 с.
13. Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям. М.: Статистика, 1980. 96 с.
14. Мудров В.И., Кушко В.Л. Метод наименьших модулей. М.: Знание, 1971. 64 с.
15. Мудров В.И., Кушко В.Л. Методы обработки результатов измерений. М.: Радио и связь, 1983. 304 с.
16. Huber P.J. Annals of Mathematical Statistics. 1972. V. 43. P. 1041-1067.
17. Хьюбер П. Робастность в статистике. М.: Мир, 1984. 304 с.
18. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1987. 239 с.
19. Чебраков Ю.В. Теория оценивания параметров в измерительных экспериментах. СПб.: СПб гос. ун-т (Институт химии), 1997. 300 с. (Серия: Физика, химия и технология материалов. Вып. 1).
20. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. М: Мир, 1985. 509 с.
21. McCormick G.P. Mathematical programming. 1977. V. 13. P. 111-115.
22. More J.J. Ibid. 1979. V. 16. P. 1-20.
23. Goldfarb D. Ibid. 1980. V. 18. P. 31-40.

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No.2. S.A.Merny, D.S.Konyaev, Yu.V.Kholin. Robust estimates of parameters in the tasks of the quantitative physicochemical analysis.

To provide robust estimation of parameters in the tasks of the quantitative physicochemical analysis, the Huber's M-estimates were adopted for the non-linear optimization. A quasi-Newton's algorithm for the determination of stability constants and intensity factors of reagents and a corresponding software program were developed. Simulation was used to investigate the properties of Huber's M-estimates compared to those of least squares and least absolute values.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.572+547.772+541.128

ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.**I. 1,3,5-ТРИАРИЛПИРАЗОЛЫ**

© 1998 А.П.Шкумат

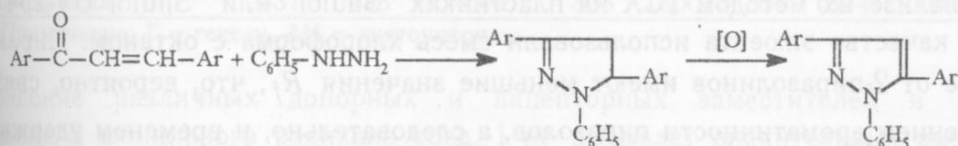
Систематические ряды люминофоров — 1,5-дифенил-3-арилпиразолов получены обработкой 1,5-дифенил-3-арил-2-пиразолинов пероксидом никеля. Обсуждены данные спектров поглощения и люминесценции.

Известно, что 1,3,5-триарил-2-пиразолины являются одними из наиболее эффективных и широко используемых люминофоров в основном синего и зеленого свечения [1,2]. Вместе с тем в экспериментальных исследованиях неоднократно отмечалась их фотохимическая и химическая нестабильность. Такая изменчивость люминофоров 2-пиразолинового ряда приводит к преждевременному старению технических люминесцентных композиций. Среди продуктов превращения 2-пиразолинов имеются малоизученные соединения — замещенные пиразолы [1-7]. 1,3,5-Триарилпиразолы представляют самостоятельный интерес, так как они должны быть фотохимически и химически более стабильными, чем соответствующие 2-пиразолины, и, что наиболее важно, для них должна наблюдаться флуоресценция в фиолетовой и синей области спектра.

Известно, что для 2-пиразолинов наиболее важным является замещение в положениях 1 и 3 цикла, а положение 5 не играет особой роли, так как этот заместитель не включается в общую систему сопряжения молекулы. В то же время для дегидрированной структуры — пиразола более важными, вероятно, будут положения 1 и 5. Таким образом, экспериментальное выявление перспективного строения пиразолов с целью создания более стабильных и столь же эффективных, как и 2-пиразолины, люминофоров, является актуальной задачей.

Целью работы также ставилось выяснение оптимальных условий превращения 2-пиразолинов в пиразолы. В соответствии с этим предстояло выяснить преимущество конкретных катализаторов, технологичность разработанных при выполнении работы химических процессов.

Синтез 1,3,5-триарил-2-пиразолинов и превращение их в пиразолы проводили в соответствии со схемой



Движущей силой дегидрогенизации является образование ароматической системы. Некоторые металлы в высших степенях окисления могут быть эффективными дегидрирующими агентами [3-7]. По литературным данным [3] наибольший интерес представляет пероксид никеля. Хотя использование пероксида никеля для

ароматизации не находит широкого применения, известно, что он превращает 2-пиразолины в пиразолы с прекрасными выходами. Сам термин "пероксид никеля" применяется для названия черных высших оксидов никеля, которые образуются при реакции между сильным окислителем (например, гипохлоритом) и свежевывапавшим гидроксидом никеля [5,6].

В настоящей работе при дегидрировании 2-пиразолинов положительные результаты были получены в случае использования хлоранила, диоксида марганца и пероксида никеля. Использование хинонов как окислителей неудобно в связи с их растворимостью в органических растворителях, что осложняет выделение чистого конечного продукта. Использование в качестве дегидратирующих реагентов оксидов металлов в высших степенях окисления с этой точки зрения более предпочтительно. В данном случае реакция дегидрирования идет в гетерогенной системе, что облегчает удаление по окончании реакции окислителя и выделение целевого продукта. В случае использования MnO_2 реакцию следует проводить в высококипящих растворителях в течении длительного времени. Как показывает опыт, диоксид марганца более "капризный" в приготовлении и не всегда обладает достаточной активностью. При использовании пероксида никеля в случае утраты со временем активности, его можно легко регенерировать и снова вводить в реакцию. В результате сравнения окислительных способностей пероксида никеля и диоксида марганца предпочтение было отдано первому (табл. 1).

Таблица 1. Синтез 1,5-дифенил-3-Аг-пиразолов окислением 1,5-дифенил-3-Аг-пиразолинов-2 пероксидом никеля

№	Аг	Условия реакции				$t_{пл},$ °C	Выход (%)
		2-пиразо- лин (г)	катализа- тора (г)	Растворитель * (объем, мл)	Время ре- акции (час)		
1.	Фенил	1.5	4.3	Б (50)	1.5	136	60
2.	1-Нафтил	1.0	2.5	Б (50)	1.8	118	80
3.	2-Нафтил	1.0	2.5	Б (50)	2.0	136	70
4.	5-(4-бромфенил)-2- тиенил	0.5	0.9	Т (50)	2.0	154	50
5.	4-Метоксифенил	1.0	2.5	Б (50)	2.0	111	80
6.	2-Тиенил	2.0	5.5	Б (80)	2.0	128	70
7.	4-Бифенил	0.6	1.3	Т (80)	2.0	164	80
8.	4-Бромфенил	0.5	1.1	Б (50)	2.5	155	80
9.	4-Терфенилил	1.0	2.0	К (50)	2.0	222	50
10.	4-Метилфенил	2.0	2.5	Б (50)	2.0	120	80
11.	4-Ацетиламинофенил	2.0	5.2	К (50)	2.0	180	50
12.	4-Хлорфенил	2.0	2.5	Б (50)	2.0	141	60

*) Примечание: Б – бензол, Т – толуол, К – о-ксилол.

О ходе реакции дегидрирования наблюдали по микропробам реакционной среды и анализе их методом ТСХ на пластинках "Silufol" или "Silufol UV-254". При этом в качестве элюента использовали смесь хлороформа с октаном. Пиразолы в отличие от 2-пиразолинов имеют меньшие значения R_f , что, вероятно, связано с увеличением ароматичности пиразолов, а следовательно, и временем удерживания их на силикагеле. Хроматографический контроль состава реакционной смеси показывает практически полное завершение реакции.

На ИК спектрограммах 2-пиразолинов отсутствуют полосы валентных колебаний N-H группы (кроме 1,5-дифенил-3-(4-ацетиламинофенил)-2-пиразолина), что подтверждает их циклическое строение. Поглощение в области $1580-1610\text{ см}^{-1}$

можно объяснить поглощением $C=N$ группы, хотя и неоднозначно, так как в этой области наблюдается поглощение, связанное с ароматическими и гетероароматическими циклами (фенил, замещенные фенилы и другие арилы, 2-тиенил и т.д.). Поглощение при 1460 см^{-1} , связанное с плоскостными деформационными колебаниями метиленовой группы 2-пиразолинов и при $1150\text{--}1120\text{ см}^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями $N-H$ связи, находятся в области "отпечатков пальцев" и, обычно, при рассмотрении ИК спектров 2-пиразолинов не принимаются во внимание, так как не могут служить достаточно надежным доказательством структуры рассматриваемых 2-пиразолинов. Кроме того, строение полученных 2-пиразолинов вполне надежно доказывается отсутствием поглощения групп $C=O$, OH и $N-H$, которые характерны для исходных и промежуточных соединений.

Для пиразолов в ИК спектрах поглощение в области $1580\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ аналогично таковому для 2-пиразолинов. В спектрах отсутствуют полосы, связанные с деформационными колебаниями метиленовой группы, которые были характерны для исходных соединений. В то же время появляются полосы в области $1580\text{--}1600$, $1500\text{--}1550$ и $1445\text{--}1480\text{ см}^{-1}$, которые характерны для пиразольного цикла.

Спектры поглощения и люминесценции синтезированных соединений в растворах изучены с использованием в качестве растворителей гексана и ацетонитрила. Гексан был выбран как неполярный растворитель, вносящий малые сольватохромные и сольватофлорные изменения в спектры поглощения и люминесценции соединений по сравнению с газовой фазой, а ацетонитрил — как полярный, но апротонный растворитель (табл. 2).

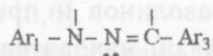
Таблица 2. Спектрально-люминесцентные характеристики
1,5-дифенил-3-Аг-пиразолинов-2 (I) и 1,5-дифенил-3-Аг-пиразолов (II)

№	Аг	Поглощ (I) в Г	Флуоресценция (I) в Г		Поглощение, (II) λ_{max} , нм		Флуоресценция (II) в Г (АН)	
		λ_{max} , нм	λ_{max} , нм	квантовый выход	в Г	в (АН)	λ_{max} , нм	квантовый выход
1.	Фенил	357	428	0.53	289	(253)	365 (365)	0.05 (0.1)
2.	1-Нафтил	382	460	0.50	294	—	341 —	0.30 —
3.	2-Нафтил	373	435	0.57	302	(293)	369 (359)	0.14 (0.40)
4.	5-(4-бромфенил)-2- тиенил	407	492	0.55	334	(407)	394 (492)	0.15 (0.55)
5.	4-Метоксифенил	352	423	0.52	293	(255)	338 (374)	0.06 (0.11)
6.	2-Тиенил	369	442	0.51	308	—	367 —	0.09 —
7.	4-Бифенил	374	424	0.60	287	(288)	352 (353)	0.21 (0.48)
8.	4-Бромфенил	368	436	0.59	299	(261)	386 (372)	0.06 (0.08)
9.	4-Терфенилил	331	438	0.40	298	(302)	352 (370)	0.02 (0.04)
10.	4-Метилфенил	354	425	0.54	295	(291)	367 (356)	0.10 (0.15)
11.	4-Ацетиламинофенил	—	432	0.40	307	(279)	368 (378)	0.13 (0.14)
12.	4-Хлорфенил	331	438	0.40	308	(300)	364 (374)	0.06 (0.10)

*) Примечание: Г — гексан, АН — ацетонитрил.

Введение различных донорных и акцепторных заместителей в паразолов 3 фенильного радикала соедин. I не вызывает значительных смещений максимумов поглощения. Однако заместители, заметно изменяющие цепь сопряжения (1- и 2-нафтил, бифенилил, терфенилил и гетероциклические радикалы), вызывают заметный батохромный сдвиг. Аналогичные закономерности наблюдаются и в спектрах флуоресценции.

При переходе от 2-пиразолинов к пиразолам наблюдается сильный гипсохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения. По современным представлениям хромофорной и флуорофорной системой 2-пиразолинов является арилгидразонный фрагмент молекулы:



Наличие арильного радикала в положении 5 2-пиразолинового цикла не оказывает существенного влияния на спектры поглощения и флуоресценции. При переходе от 2-пиразолинов к пиразолам теряется кросс-сопряженный характер хромофорной системы 2-пиразолина и арил в положении 5 пиразольного цикла оказывается сопряженным с пиразольным циклом. По всей видимости, новым основным хромофорным и флуороформным фрагментом синтезированных пиразолов является система 5-арилпиразол, т.е. система являющаяся гетероциклическим аналогом бифенила, где электронные переходы имеют другую локализацию. Можно предположить, что в арилпиразольном фрагменте электронные переходы $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_1^* \rightarrow S_0$ локализованы на фенилбутадиеновом фрагменте: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{Ar}$.

Как видно из данных табл. 2, среди полученных соединений обнаруживаются достаточно эффективные люминофоры, которые могут иметь самостоятельное практическое применение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Пиразолины получали исходя из соответствующих непредельных кетонов и фенилгидразина, в присутствии каталитических количеств едкого кали, едкого натра или гидроксида тетраалкиламмония.

Получение пиразолов, в основном, было основано на окислении соответствующих 2-пиразолинов пероксидом никеля.

Синтез пероксида никеля. 19 г гидроксида натрия растворяли в 30 мл воды, в раствор добавляли 120 г льда и при внешнем охлаждении реакционной смеси (лед + NaCl) проводили хлорирование до увеличения массы реакционной смеси на 17-18 г. К полученному раствору гипохлорита натрия добавляли насыщенный водный раствор гидроксида натрия, содержащий 42 г NaOH, и объем смеси довели до 300 мл. Полученный раствор по каплям добавляли к раствору 130 г кристаллогидрата ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 300 мл воды, реакционную смесь перемешивали 30 минут при комнатной температуре и выдерживали в течение нескольких часов. Суспензию, содержащую пероксид никеля, центрифугировали, многократно промывали водой и центрифугировали для удаления активного хлора и высушивали над оксидом фосфора при пониженном давлении.

Получение пиразолов дегидрированием 2-пиразолинов. Реакцию проводили в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. Навеску 2-пиразолина растворяли в апротонном растворителе (бензол, толуол или ксилолы), добавляли пероксид никеля и суспензию кипятили. О ходе реакции судили по результатам ТСХ микропроб реакционной смеси на пластинках "Silufol". После завершения реакции раствор отделяли от неорганической части; растворитель частично отгоняли под вакуумом. Выпавшие кристаллы пиразола отфильтровывали и перекристаллизовывали из подходящего растворителя.

ИК спектры поглощения 2-пиразолинов и пиразолов измеряли в таблетках KBr на ИК спектрометре IR-75. Электронные спектры поглощения 2-пиразолинов и со-

ответствующих им пиразолов измеряли в растворе гексана и ацетонитрила на УФ спектрометре "Specord M-40". Спектры флуоресценции 2-пиразолинов и соответствующих им пиразолов измеряли в гексановых и ацетонитрильных растворах на спектрофлуориметре "Hitachi U-3210".

Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия. 1984. 336 с.
2. Гетероциклические соединения /Под ред. Р.Эльдерфильда./Пер. с англ. М.: Иностранная литература. 1961. 602 с.
3. Хейнс А. Методы окисления органических соединений: алканы, алкены, алкины и арены: Пер. с англ. М.: Мир. 1988. 400 с.
4. Glagstone W.A.F., Norman R.O.C. J. Chem. Soc.(C). 1966. №17. P.1536-1539.
5. Balachandran K.S., Bhatnagar I., George M.V. J. Org. Chem. 1968. V.33. №10. P.3891-3895.
6. Nakagawa K., Konara R., Nakata T. J.Org.Chem. 1962. V. 27. №5. P.1597-1601.
7. Shah J.N., Shah C.K. J. Org. Chem. 1978. V.43. №6. P.1266-1267.

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.P.Shkumat. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. I. 1,3,5-Triarylpyrazoles.

The systematic series of luminophores 1,5-diphenyl-3-arylpyrazoles have been prepared by treatment of 1,5-diphenyl-3-aryl-2-pyrazolines with peroxide of nickel. The data of the absorption and luminescence spectra are discussed.

УДК 547.572+547.772+541.128

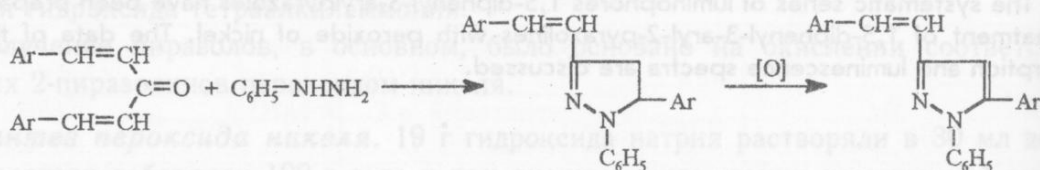
ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.**II. 1-ФЕНИЛ-5-АРИЛ-3-(2-АРИЛВИНИЛ)ПИРАЗОЛЫ**

© 1998 А.П.Шкумат

Систематические ряды люминофоров — 1-фенил-5-арил-3-(2-арилвинил)пиразолов получены обработкой 1-фенил-5-арил-3-(2-арилвинил)-2-пиразолинов пероксидом никеля. Измерены и обсуждены спектры поглощения и люминесценции. Выявлены эффективные люминофоры.

Настоящая работа, являясь продолжением сообщения I [1], посвящена синтезу и исследованию спектрально-люминесцентных свойств 1-фенил-5-арил-3-(2-арилвинил)-2-пиразолинов и продуктов их ароматизации пероксидом никеля — соответствующих пиразолов.

Рассмотренные 2-пиразолины — известные соединения [2], однако в ходе эксперимента оказалось, что при их синтезе самым лучшим катализатором взаимодействия 1,5-диарилпентадиен-3-онов с фенилгидразином является водный раствор тетраметиламмоний гидроксида, не использовавшийся ранее для этих реакций (условия синтеза приведены в экспериментальной части).



Ароматизацию синтезированных 2-пиразолинов проводили пероксидом никеля в среде бензола. В отличие от 1,3,5-триарил-2-пиразолинов реакция протекает при более низкой температуре и за более короткое время (табл. 1).

Таблица 1. Синтез 1-фенил-5-Ar-3-(2-Ar-винил)пиразолов

№	Ar	Условия реакции			Растворитель для перекристаллизации	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход (%)
		2-пиразолина (г)	пероксида (г)	бензол (мл)			
1.	4-Фторфенил *	0.3	1.0	50	этанол	113-114	66
2.	4-Фторфенил	1.5	3.2	50	изопропанол	124-125	86
3.	4-Хлорфенил	1.5	3.2	60	изопропанол	143-144	80
4.	4-Бромфенил	1.5	3.2	70	изопропанол	141-142	73
5.	Фенил	1.0	2.5	50	изопропанол (2-кратн.)	138-139	60
6.	4-Метоксифенил	1.5	3.2	50	изопропанол+диоксан	173-174	86
7.	4-Этоксифенил	0.5	1.2	25	ацетон+вода	118-119	60
8.	2-Нафтил	0.5	1.2	50	изопропанол	154-155	80
9.	4-Толил	0.5	1.2	25	хроматогр. на SiO ₂	122-123	80
10.	2-Метоксифенил	0.5	1.2	50	изопропанол	127-128	60
11.	Бифенил	1.0	3.0	50	изопропанол+ацетон	176-177	80

*1-Фенил-3-стирил-5-(4-фторфенил)-2-пиразолин.

Ход реакции контролировался методом ТСХ. Характерным является переход люминесценции от желто-зеленой у исходных 2-пиразолинов до глубоко-фиолетовой у пиразолов, а также уменьшение значения R_f пиразолов по сравнению со значением R_f 2-пиразолинов, что связано с увеличением ароматичности пиразолов, и, следовательно, временем удерживания на силикагеле. Полученные пиразолы представляют собой белые или желтоватые кристаллические вещества, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, ДМФА и диоксане. В твердом состоянии и в растворах они обладают фиолетовой люминесценцией. На ИК спектрограммах полученных соединений отмечается характерное поглощение в области $950-980\text{ см}^{-1}$, обусловленное внеплоскостными деформационными колебаниями транс-замещенной алифатической двойной связи. Следовательно, все полученные пиразолы, так же как и 2-пиразолины, являются транс-изомерами. Поглощение в области $1580-1610\text{ см}^{-1}$ можно связать как с поглощением $-C=N-$ связи, так и с поглощением арилов, поэтому поглощение в этой области мы не рассматривали. Подтверждением строения полученных пиразолов может служить отсутствие поглощения в области 1305 и 1250 см^{-1} , относящихся к веерным и крутильным колебаниям метиленовой группы и их наличие в ИК спектрах исходных 2-пиразолинов. Индивидуальность полученных соединений подтверждена методом ТСХ.

Спектры поглощения и флуоресценции синтезированных 2-пиразолинов и пиразолов изучены, как и в предыдущем сообщении, в гексановых и ацетонитрильных растворах (табл. 2).

Введение различных донорных и акцепторных заместителей в 5-фенильный и 3-стирильный радикалы как ряда I, так и II, не вызывает значительного смещения максимумов поглощения в какую-либо сторону. Однако заместители, удлиняющие цепь сопряжения (2-нафтил, бифенилил), вызывают заметный bathochromic сдвиг (порядка 15 нм).

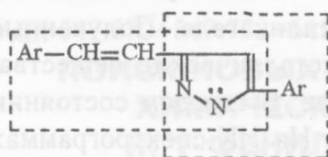
Таблица 2. Спектрально-люминисцентные характеристики 1-фенил-5-Аг-3-(2-Аг-винил)-2-пиразолинов (I) и 1-фенил-5-Аг-3-(2-Аг-винил)пиразолов (II)

№	Аг	Погл. (I) в Г (в АН)		Флуоресценция (I) в Г (в АН)		Погл. (II) в Г (в АН)		Флуоресценция (II) в Г (в АН)	
		λ макс, нм		λ макс, нм	квант. выход	λ макс, нм		λ макс, нм	квант. выход
1.	4-Фторфенил *	382 (379)	455	—	0.67	—	293 (296)	353 (356)	0.24 (0.24)
2.	4-Фторфенил	381 (379)	455 (485)	0.68	(0.79)	294 (293)	351 (362)	0.23	(0.30)
3.	4-Хлорфенил	389 (387)	462 (489)	0.66	(0.70)	298 (299)	357 (370)	0.21	(0.30)
4.	4-Бромфенил	389 (388)	465 (490)	0.70	(0.79)	292 (301)	359 (372)	0.09	(0.15)
5.	Фенил	383 (381)	456 (486)	0.67	(0.72)	294 —	363 (384)	0.21	(0.64)
6.	4-Метоксифенил	383 (381)	455 (477)	0.67	(0.80)	300 (301)	360 (365)	0.22	(0.10)
7.	4-Этоксифенил	382 —	454 —	0.63	—	289 (301)	361 (368)	0.16	(0.08)
8.	2-Нафтил	394 —	467 —	0.65	—	315 —	380 —	0.10	—
9.	4-Толил	388 (381)	456 (480)	0.68	(0.72)	295 (298)	354 (365)	0.27	(0.44)
10.	2-Метоксифенил	387 —	462 —	0.65	—	298 (323)	368 (373)	0.31	(0.44)
11.	4-Бифенил	396 —	472 —	0.68	—	309 —	379 —	0.52	—

*) Примечание: 1-Фенил-3-стирил-5-(4-фторфенил)-2-пиразолин и 1-фенил-3-стирил-5-(4-фторфенил)пиразол.

При переходе от 2-пиразолинов к пиразолам как для гексановых, так и для в, ацетонитрильных растворов наблюдается резкое смещение длинноволновой полосы поглощения, связанное с изменением основных хромофорных и флуорофорных систем — для 1-фенил-5-арил-3-(2-арилвинил)-2-пиразолинов

$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{N}-\text{Ph}-\ddot{\text{N}}-\text{Ph}$ и двух кросс-сопряженных фрагментов для 1-фенил-5-арил-3-(2-арилвинил)пиразолов.



Среди синтезированных пиразолов, как видно из данных, табл.2, имеются достаточно эффективные люминофоры. Соединения, где Ar — 4-толил, 2-метоксифенил и 4-бифенилил, представляют интерес как люминофоры, излучающие на границе ультрафиолетовой и фиолетовой областей спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Пиразолины получены взаимодействием 1,5-диарилпентадиен-3-онов с фенилгидразином в условиях приведенных в табл.3.

Таблица 3. Синтез 1-фенил-5- Ar -3-(2- Ar -винил)-2-пиразолинов

№	Ar	Условия синтеза					Растворитель для очистки*	$t_{\text{пл}}$, °C	Выход, %
		К (г)	ФГ (мл)	ИПС (мл)*	катализ. (мл)	Время реакции			
1.	4-Фторфенил **	2.0	0.9	(50)	20 % ТМАГ, 2	20'	ИПС	163	70
2.	4-Фторфенил	4.5	1.65	(80)	20% КОН, 5	5'	АН	188	76
3.	4-Хлорфенил	2.0	0.65	(50)	20% КОН, 5	5'	П	205	62
4.	4-Бромфенил	5.0	1.5	(80)	20% КОН, 5	10'	БА	227	50
5.	Фенил	2.0	0.8	(50)	20% ТМАГ, 4	5'	ИПС	151	62
6.	4-Метоксифенил	4.0	1.4	(50)	20% ТМАГ, 2	30'	ИПС	158	54
7.	4-Этоксифенил	5.0	1.7	(50)	20% ТМАГ, 3	2 часа	АН	150	60
8.	2-Нафтил	4.0	1.1	(100)	20% ТМАГ, 3	30'	Д	213	30
9.	4-Толлил	3.0	1.1	(50)	20% ТМАГ, 2	15'	ИПС	157	65
10.	2-Метоксифенил	3.0	0.9	(25)	20% ТМАГ, 2	2 часа	ИПС + Б	144	55
11.	4-Бифенил	3.0	0.75	(100)	25% КОН, 10	30'	Бензол + Д	256	32

*) Примечание: ИПС — изопропиловый спирт, АН — ацетонитрил, П — пропиловый спирт, БА — бутилацетат, Д — диоксан, Б — бутиловый спирт, К — кетон, ФГ — фенилгидразин, ТМАГ — тетраметиламмония гидроксид.

**) Несимметричный кетон — 1-(4-фторфенил)-5-фенилпентадиенон-3

Окисление 2-пиразолинов до пиразолов проведено в соответствии с описанием эксперимента в сообщении I [1].

ИК спектры поглощения 2-пиразолинов и пиразолов измеряли в таблетках КВг на ИК спектрометре IR-75. Электронные спектры поглощения 2-пиразолинов и соответствующих им пиразолов измеряли в растворе гексана и ацетонитрила на УФ спектрометре "Specord M-40". Спектры флуоресценции 2-пиразолинов и соответствующих им пиразолов измеряли для гексановых и ацетонитрильных растворов на спектрофлуориметре "Hitachi U-3210".

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Литература

1. Шкумат А.П. Вестник Харьковского университета. 1998. Химические науки. № 2. С. 121-125.
2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия. 1984. 336 с.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Sciences. No. 2. A.P.Shkumat. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. II. 1-Phenyl-5-aryl-3-(2-arylvinyl)pyrazoles.

The systematic series of luminophores 1-phenyl-5-aryl-3-(2-arylvinyl)pyrazoles have been prepared by treatment of 1-phenyl-5-aryl-3-(2-arylvinyl)-2-pyrazolines with peroxide of nickel. The absorption and luminescence spectra are measured and discussed. The effective luminophores are determined.

УДК 678.743.22.044

ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

© 1998 В.К.Юшко

Синтезированы нерастворимые в воде пероксиды: бис-(2-метоксибензоил)-пероксид, бис-(2,4-диметоксибензоил)-пероксид, бис-(1-нафтоил)-пероксид, бис-(2-этилгексил)-пероксидикарбонат, ацетилциклогексилсульфонилпероксид. Изучена кинетика термораспада бензольных растворов исследованных пероксидов при 50 °С и определены периоды полураспада $t_{1/2}$. Исследована кинетика полимеризации винилхлорида в массе в отсутствие воздуха и рассчитана скорость полимеризации W_p .

В подавляющем большинстве стран мира поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПСТ), полиметилметакрилат (ПММА) и др. получают, главным образом, путем суспензионной и эмульсионной полимеризации соответствующих мономеров. Рост их производства осуществляется не только за счет расширения действующих и строительства новых предприятий. Одним из основных путей увеличения промышленного производства таких полимеров является интенсификация процесса полимеризации, использование новых, более эффективных инициаторов и иницирующих систем. Так, например, различные по структуре органические пероксиды, азодинитрилы, перэферы, пероксидикарбонаты широко применяются в качестве инициаторов радикальной полимеризации, причем быстрый рост потребления их связан с высокими темпами развития многотоннажных полимерных производств [1].

Обзор работ по изучению скоростей иницирования при полимеризации винильных мономеров органическими пероксидами, свойствам и применению до 1972 г. был сделан Антоновским в [1], а более поздней литературы до 1980 г. — Долгопловым и Тиняковой в [2]. Вопросам химии и технологии незамещенных и замещенных органических пероксидов, их физико-химическим свойствам, возможным методам синтеза и промышленным процессам получения, окислительно-восстановительным системам как источникам свободных радикалов до 1985 г. посвящен ряд работ [3-8].

Интенсификация процесса суспензионной полимеризации винилхлорида (ВХ) с 30-х годов по настоящее время при разработке и использовании новых инициаторов и иницирующих систем проводилась в направлении: бис-(бензоил)-пероксид < бис-(лауроил)-пероксид ~ азонитрилы < смеси (пероксиды + азонитрилы) < пероксидикарбонаты < ацетилциклогексилсульфонилпероксид (АЦСП) < смеси (АЦСП + орг. пероксиды и др.) ~ редокс-системы. В промышленности при производстве ПВХ в качестве инициатора используется бис-(лауроил)-пероксид, активность которого не позволяет проводить полимеризацию менее, чем за 18-20 часов. Применение пероксидикарбонатов, АЦСП и их композиций дает возможность значительно сократить длительность процесса полимеризации до 8-10 часов. Однако транспортировка таких активных инициаторов на значительные расстояния из-за их нестабильности, затруднений при хранении, легкости гидролиза часто делают невозможным их использование при суспензионной полимеризации.

С целью разработки активного инициатора для интенсификации производства ПВХ нами синтезированы нерастворимые в воде пероксиды: бис-(2-метоксибензоил)-пероксид (I), бис-(2,4-диметоксибензоил)-пероксид (II), бис-(1-нафтоил)-пероксид (III), бис-(2-этилгексил)-пероксидикарбонат (IV), АЦСП (V) и изучена скорость термического распада и кинетика полимеризации в сравнении с бис-(бензоил)-пероксидом (VI) и бис-(лауроил)-пероксидом (VII).

Пероксиды (I-III) получали взаимодействием пероксида натрия с соответствующими хлорангидридами карбоновых кислот, а затем их очищали переосаждением. В качестве растворителя использовали ацетон или спирт, а осадителя — охлажденную воду. После двукратного переосаждения (I) — порошок кремового цвета с $t_{пл}$ (с разл.) 79, 80 °C [9]; (II) — белого цвета, который промывали декантацией охлажденным эфиром, после удаления которого под вакуумом использовали для проведения экспериментов; (III) — пушистый порошок ярко-желтого цвета (взрывающийся при небольшом трении, даже при пересыпании; хранили в холодильной камере увлажненным) с $t_{пл}$ (с разл.) 97.5, 98 °C [10]; (IV) — получали, постепенно прибавляя раствор пероксида натрия, образовавшийся при смешении 13%-ного раствора едкого натра с 30%-ным пероксидом водорода при охлаждении 0-5 °C, к 2-этилгексилхлорформиату в мольном отношении 2:1:2. После окончания подачи раствора пероксида натрия продолжали перемешивание еще 30 минут, затем добавляли н-гексан, отделяли неорганический слой, хорошо промывали и сразу использовали; (V) — синтезировали и очищали по описанной методике [1]. При получении исследованных пероксидов происходит исчезновение полосы $\nu(\text{CO})$ COCl 1750-1760 см^{-1} соответствующего хлорангидрида и появляется дублет карбонильных полос пероксида: $\nu(\text{CO})_{\text{симм.}}$ 1780-1814 см^{-1} и более интенсивной полосы $\nu(\text{CO})_{\text{асимм.}}$ 1758-1786 см^{-1} . Чистота пероксидов определялась по данным йодометрического титрования [3] и была не ниже 97-99 %.

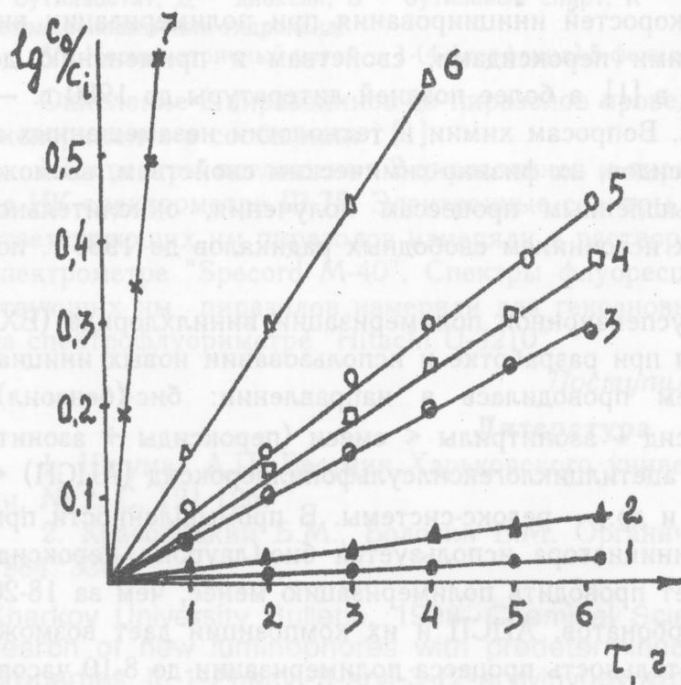


Рис. 1. Кинетика термораспада 0.02 моль/л бензольного раствора при 50 °C пероксидов: 1 - VI, 2 - VII, 3 - I, 4 - II, 5 - IV, 6 - III, 7 - V.

Кинетику термораспада 0.02 моль/л растворов пероксидов (I-VII) изучали в бензоле в отсутствие воздуха при 50 °C по убыли пероксида йодометрическим титрованием [3]. На рис. 1 представлена графическая зависимость $\lg C_0/C_i = f(\tau)$ для исследованных пероксидов, из которой видно, что пероксиды (I-V) распадаются с высокой скоростью по сравнению с пероксидами (VI) и (VII). Так, период полураспада $\tau_{1/2}$ (табл. 1) для пероксида (VII) равен 25 ч, а для пероксидов (I-IV) значительно меньше 2-6 ч (см. также рис. 1, кривые 2-6), т.е. по скорости термического разложения пероксиды (I-IV) можно отнести к такому

классу активных инициаторов, как пероксидикарбонаты. Однако, они менее активны, чем пероксид (V) (кривая 7). Сравнение скоростей разложения пероксидов (I, кривая 3) и (VI, кривая 1) свидетельствует о сильном влиянии CH_3O -группы в орто-положении бензольного кольца на устойчивость О-О связи пероксида (I). В то же время, пероксид (VI) имеет такой же период полураспада (4-6 ч) лишь при 80 °С и 13 ч при 70 °С. Для пероксида (III) $\tau_{1/2}$ равен 2 ч 15 мин., т.е. он распадается приблизительно в 2.5 раза быстрее пероксида (I), одного из наиболее активных орто-замещенных пероксидов.

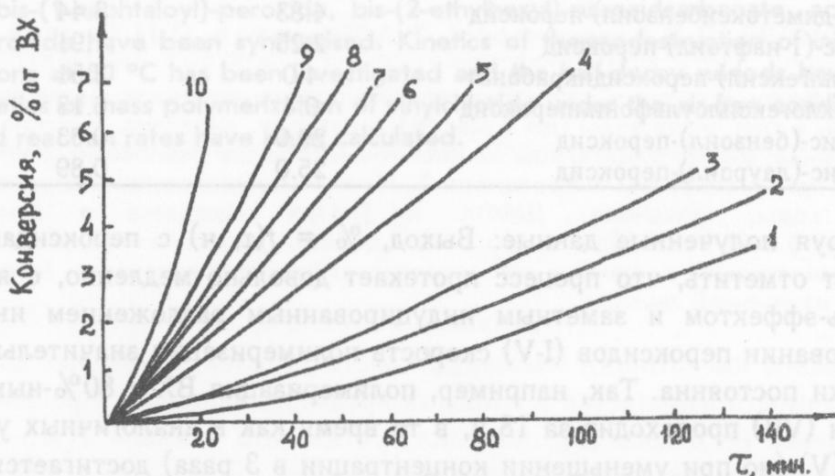


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ВХ при 50 °С, инициированной пероксидами: 1 - VI, $2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 - VI, $5.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 - VI, $8.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 - III, $2.65 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 5 - III, $5.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 6 - III, $7.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 7 - IV, $2.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 8 - I, $2.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 9 - I, $5.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 10 - I, $8.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Кинетику блочной полимеризации ВХ изучали при 50 °С дилатометрическим методом в отсутствие воздуха в интервале концентраций исследуемых инициаторов $(2.6 - 8.6) \cdot 10^{-3}$ моль/л мономера. На рис. 2 представлены кинетические кривые начальной стадии полимеризации ВХ, инициированной пероксидами (I-VII). Скорость полимеризации определяли из наклона кривых на графике: процент превращения — время, причем различный наклон связан с активностью инициатора. Как видно из табл. 1, пероксиды (I) и (IV) характеризуются высокой иницирующей активностью. Так, начальная скорость полимеризации W_n ВХ равна $3.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л·с в случае инициирования пероксидом (I), соответствует скорости его термораспада, и она в пять раз выше, чем с пероксидом (VI) и имеет практически то же значение, что и при инициировании с (IV). Полимеризация ВХ с пероксидом (III) также протекает с высокой скоростью $W_n = 1.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л·с, однако она в ~2 раза ниже, чем в случае инициирования полимеризации пероксидами (IV) и (I). Это не соответствует данным по термораспаду пероксида (III, табл.1) и вероятно, связано с эффективностью инициирования f этим пероксидом при полимеризации ВХ [11]:

$$W_n = \frac{K_p}{\sqrt{2 \cdot K_o}} \cdot [M] \cdot \sqrt{W_u},$$

где $W_u = 2 f K_u [I]$ — скорость термического гомолитического распада инициатора; $[I]$ — концентрация инициатора; f — эффективность инициатора (в расчетах часто

принимают равной единице, однако величина f обычно меньше единицы, что обусловлено участием радикалов в побочных реакциях).

Кроме того, нами исследована полимеризация ряда винильных мономеров (ВХ, СТ, БМА) при 60 °С суспензионным методом до глубоких степеней превращения [8].

Таблица 1.

Инициатор	$\tau_{1/2}$, ч	$W_n \cdot 10^2$, моль/л·с
бис-(2-метоксибензоил)-пероксид	5.75	3.10
бис-(2,4-диметоксибензоил)-пероксид	4.83	3.44
бис-(1-нафтоил)-пероксид	2.25	1.91
бис-(2-этилгексил)-пероксидкарбонат	4.0	3.51
ацетилциклогексилсульфонилпероксид	0.4	6.13
бис-(бензоил)-пероксид	29.0	0.63
бис-(лауроил)-пероксид	25.0	0.89

Анализируя полученные данные: Выход, % = $f(\tau, \text{ч})$ с пероксидами (VI) и (VII), следует отметить, что процесс протекает довольно медленно, с ярко выраженным гель-эффектом и заметным индуцированным разложением инициатора. При использовании пероксидов (I-V) скорость полимеризации значительно больше и практически постоянна. Так, например, полимеризация ВХ с 80%-ным выходом с пероксидом (VII) происходит за 18 ч, в то время как в аналогичных условиях с пероксидом (V) (но при уменьшении концентрации в 3 раза) достигается одинаковая конверсия за 7 ч. Однако необходимо иметь в виду, что вследствие большой скорости распада исследованных высокоактивных инициаторов (I-V) их концентрация в полимеризационной среде быстро уменьшается, что может привести к длительному затягиванию конечной стадии полимеризации. Поэтому инициаторы такого типа следует использовать в смеси с менее активными инициаторами, например, с пероксидами (VI) или (VII). Так, применение смеси: 0.02 % (V) + 0.1 % (VII) от ВХ приводит к сокращению времени и полимеризации в ~2 раза (10.5 ч вместо 18 ч).

Таким образом, полученные данные показывают, что полимеризация, инициированная активными пероксидами (I-V), протекает с большей скоростью и заканчивается быстрее, чем при использовании пероксидов (VI) и (VII), инициатора, применяемого в промышленном производстве ПВХ.

Литература

1. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 444 с.
2. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 252 с.
3. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. 392 с.
4. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.
5. Затьков И.П., Сагайдак Д.И., Зубарева М.М. Колебательные спектры дицильных пероксидов и перэфиров. Минск: Университетское, 1984. 256 с.
6. Gopalan M.R., Sanfopra M. J. Sci. Ind. Res. India. 1961. V. 20 A. P. 87-90.
7. Победимский Д.Г. Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 254-276.
8. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 242 с.

9. Fichter F., Rosenzweig J. Helv. Chim. Acta. 1935. V. 18. №2. P. 238-243.
10. Graf R. Lieb. Ann. 1952. B. 578. S. 50-52.
11. O'Driscoll K.F., White P.J. J. Polym. Sci. 1965. V. A3. P. 283-285.

Поступила в редакцию 1 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No 2. V.K.Yushko. Initiators for polymerization of vinyl monomers.

Water-insoluble peroxides bis-(2-methoxybenzoyl)-peroxide, bis-(2,4-dimethoxybenzoyl)-peroxide, bis-(1-naphthaloyl)-peroxide, bis-(2-ethylhexyl)-peroxidcarbonate, acetylcylohexyl-sulfonyl peroxide have been synthesised. Kinetics of thermodestruction of initiators in benzene solutions at 50 °C has been investigated and the half-decay periods have been determined. Kinetics of mass polymerization of vinylchloride under the air-free conditions has been studied and reaction rates have been calculated.

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.77+541.8+541.13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ОСНОВНОСТИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

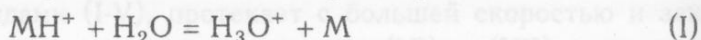
© 1998 В.В.Александров, Т.А.Бережная, О.Н.Тычина

Спектрофотометрически изучалось влияние малых количеств различных растворителей, в том числе воды (до 2 мас.%), метанола, диоксана, ацетона, диметилформамида, диметилацетамида на кислотно-основные равновесия метилового желтого в присутствии HCl в пропанол-2. На основании полученных данных основности воды, метанола, ДМФА и ДМАА находятся в отношении 1:0.13:0.048:0.063. Установлено, что малые добавки диоксана и ацетона не оказывают существенного влияния на кислотно-основные равновесия метилового желтого в изучаемой системе.

Исследование кислотности смешанных растворителей, в которых диэлектрическая проницаемость изменяется в широких пределах, например, пропанол-2 — диоксан [1], этанол — бензол [2], позволило установить влияние этого фактора на кислотность. Несомненный интерес представляет выяснение роли основных свойств каждого компонента и влияния их на кислотно-основные равновесия.

Основность характеризуется способностью молекул растворителей присоединять протон. Различают абсолютную и относительную основность. Чаще определяют не абсолютную основность (присоединение молекулами растворителя протона в вакууме), а относительную, измеренную по отношению к стандартному растворителю. В качестве стандарта чаще всего выбирается вода, основность которой принята за единицу.

Для количественной оценки основности определяется константа равновесия реакции обмена протоном между водой и неводным растворителем:



$$K_r = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{M}}}{a_{\text{MH}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

Эта реакция протекает в смешанных с водой растворителях, содержащих кислоту.

Обзор методов экспериментального определения K_r дан в работах [3,4,5,6]. Все методы определения K_r основаны на изучении влияния малых добавок воды (до 2 мас.%) на различные свойства неводных растворов, например, на электродвижущую силу цепей без переноса, электропроводимость и равновесия индикатора в растворах сильных кислот. Во всех этих методах стандартный растворитель — вода находится в виде разбавленного раствора, а изучаемый растворитель в виде чистой жидкости.

Индикаторный метод был предложен Кольтгоффом и Гассом. Он основан на изменении окраски индикатора метилового желтого при добавках воды к неводным растворам хлороводородной кислоты. В небуферных растворах сильных кислот в спиртах следы воды оказывают сильное влияние на равновесие индикатора,

так как вода намного более основна, чем спирты.

Спектрофотометрически определяется величина r — отношение равновесных концентраций кислой и щелочной форм индикатора:

$$r = C_B / C_{BH^+}, \quad (2)$$

где B — нейтральные молекулы, BH^+ — положительно заряженный одновалентный ион.

Величина r представляет собой:

$$r = (\epsilon_{BH^+} \cdot C_{инд} \cdot l - D) / D, \quad (3)$$

где D — оптическая плотность исследуемых растворов; l — толщина кюветы; ϵ_{BH^+} — коэффициент молярного поглощения; $C_{инд}$ — концентрация индикатора.

Константа равновесия реакции обмена протоном (I) связана с определяемой величиной r соотношением:

$$r = \frac{K_{инд}}{C} \cdot \frac{K_r}{C_{ROH}} \cdot C_{H_2O} + \frac{K_{инд}}{C}, \quad (4)$$

Для удобства расчета определяется величина K'_r :

$$K'_r = \frac{C_{ROH}}{K_r}, \quad (5)$$

Величина K'_r оценивается из графической зависимости r от концентрации добавляемой воды.

В этом методе делаются следующие допущения:

- 1) активности принимаются равными концентрациям;
- 2) активность растворителя, используемого в качестве среды, принимается постоянной при добавлении другого растворителя;
- 3) при малых добавках воды диэлектрическая постоянная растворителя не изменяется.

Метод Кольтгоффа и Гасса был использован в работе [3], в которой определялась основность ряда спиртов (изопропанола, н-бутанола, изоамилового спирта) относительно воды.

В данной работе был использован модифицированный метод Кольтгоффа и Гасса. Если в методе Кольтгоффа и Гасса делались малые добавки воды к некоторым растворителям и определялась основность этих растворителей относительно воды, то в данной работе в качестве стандарта выбран пропанол-2 и определялась основность воды, метанола, диметилформамида, диметилацетамида, ацетона и диоксана относительно пропанола-2. Выбор стандарта связан с изучением систем, в которых одним из компонентов является пропанол-2. Использовался такой же индикатор (метилловый желтый), такие же концентрации добавок (до 0.25 моль/л) и близкие концентрации кислоты (порядка $4 \cdot 10^{-3}$ — $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Пропанол-2 и добавляемые растворители очищались и обезвоживались по соответствующей методике [7], их чистота контролировалась по плотности. При титровании по Фишеру содержание воды в растворителях после такой очистки составляет сотые доли процента, для ацетона — до 0.3%. Измерения оптической плотности проводились при той длине волны, которая соответствует максимуму поглощения кислой формы, а щелочная форма при такой длине волны практически не поглощает. Опыты проводились сериями; в каждой серии концентрация кислоты и индикатора оставались постоянными, изменялась концентрация воды и

других добавляемых растворителей. Серии различались концентрациями кислоты. Строилась зависимость величины r от концентрации добавляемых растворителей и рассчитывалось значение K'_r . Практически для всех растворителей выполняется линейная зависимость r от концентрации добавок. Примеры зависимостей приведены на рис. 1–3. На основании концентрационных зависимостей K'_r от ионной силы были получены термодинамические константы $K'_r(a)$, значения которых приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Растворитель	$K'_r(a)$	K_r
Вода	0.11	505
Метанол	0.48	65
ДМФА	0.57	24
ДМАА	0.36	32

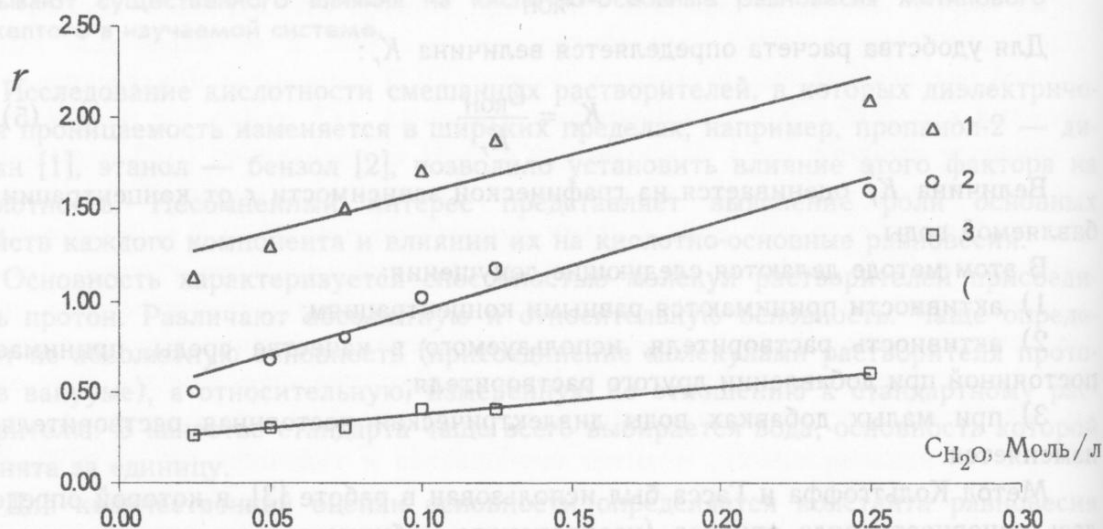


Рис.1. Зависимость соотношения концентраций кислотной и щелочной форм индикатора от концентрации добавленной воды при различных C_{HCl} : 1 — $4.59 \cdot 10^{-3}$; 2 — $7.18 \cdot 10^{-3}$; 3 — $9.19 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Поскольку при вычислении K'_r была опущена концентрация растворителя, для получения сопоставимых значений были рассчитаны величины $K_r = C_{\text{РОН}} / K'_r$. Значения K_r приведены в таблице 1. На основании полученных значений K_r основности воды, метанола, ДМФА, ДМАА находятся в отношении 1 : 0.13 : 0.048 : 0.063. Для воды и метанола отношение совпадает с данными Кольтгоффа и Брукенштейна по измерению основности этих растворителей индикаторным методом в уксусной кислоте [8].

Полученные при изучении влияния добавок ацетона и диоксана величины r очень малы и не позволяют определить надежные значения K'_r . Установлено, что малые добавки диоксана и ацетона не оказывают существенного влияния на кислотно-основные равновесия метилового желтого в изучаемой системе.

Имеющиеся данные позволяют рассчитать функции кислотности Хаммета H_0 и оценить значение pK метилового желтого в пропанол-2 ($pK = 3.0$).

Авторы выражают признательность доктору химических наук Н.О.Мchedлову-Петросяну за участие в обсуждении результатов.

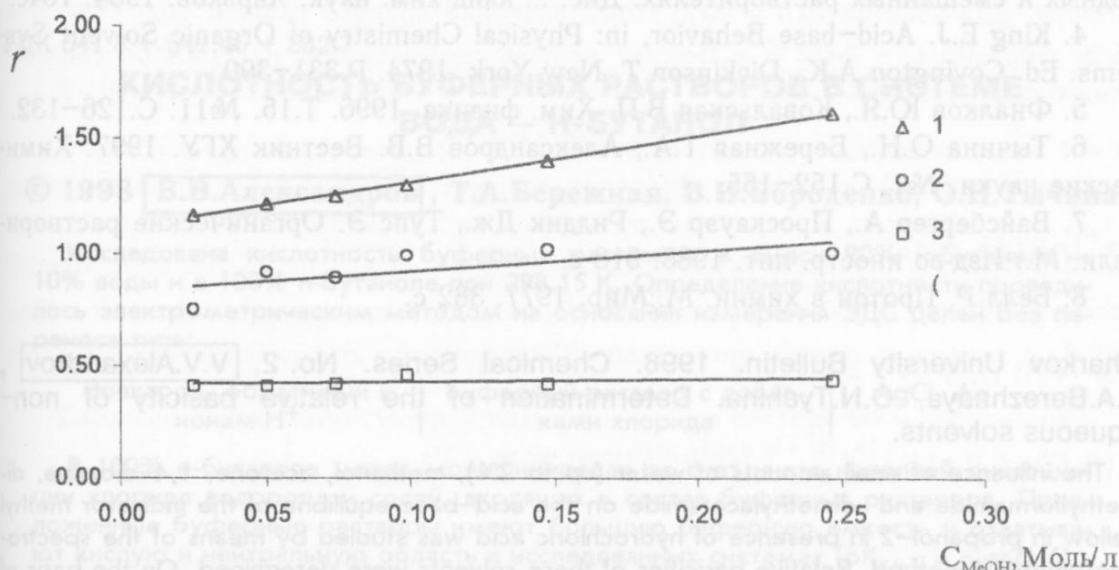


Рис.2. Зависимость соотношения концентраций кислой и щелочной форм индикатора от концентрации добавленного метанола при различных C_{HCl} : 1 – $4.45 \cdot 10^{-3}$; 2 – $5.23 \cdot 10^{-3}$; 3 – $9.15 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

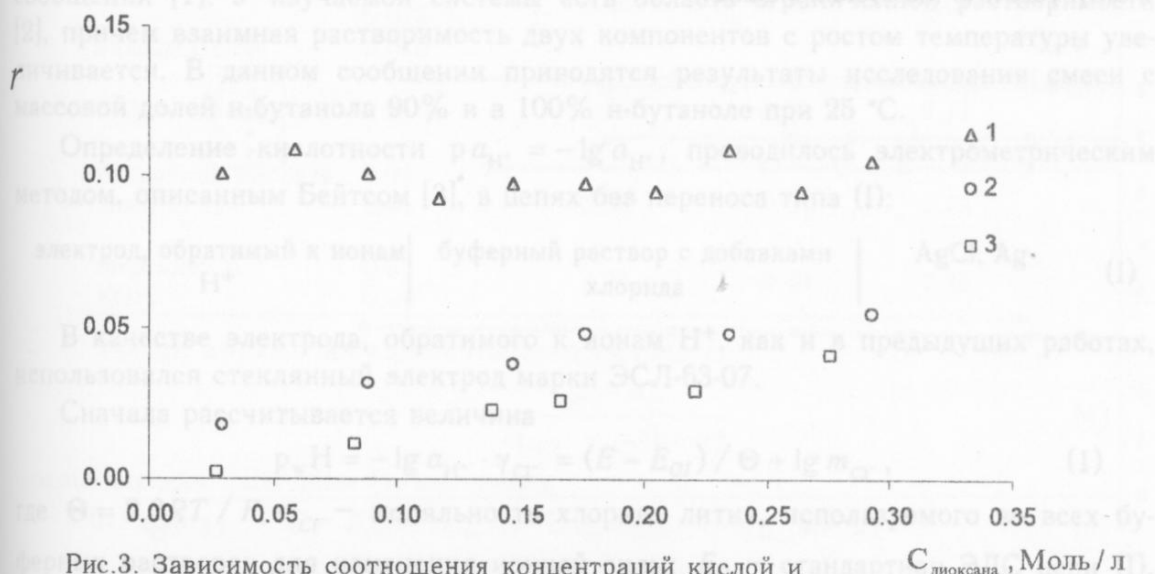


Рис.3. Зависимость соотношения концентраций кислой и щелочной форм индикатора от концентрации добавленного диоксана при различных C_{HCl} : 1 – $2.38 \cdot 10^{-2}$; 2 – $4.76 \cdot 10^{-2}$; 3 – $6.94 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Поступила в редакцию 30 марта 1998 г.

Литература

1. Александров В.В., Бережная Т.А., Бороденко В.И. Журн. физ. химии. 1983. Т.57. Вып.7. С.1789–1790.
2. Осипенко Л.К. Кислотность растворов в смешанных растворителях с низ-

кими диэлектрическими проницаемостями. Дис. ... канд хим. наук. Харьков. 1971. 124 с.

3. Александров В.В. Термодинамические свойства хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях. Дис. ... канд хим. наук. Харьков. 1954. 164с.

4. King E.J. Acid-base Behavior, in: Physical Chemistry of Organic Solvent Systems. Ed. Covington A.K., Dickinson T. New York. 1974. P.331-390.

5. Фиалков Ю.Я., Ковальская В.П. Хим. физика. 1996. Т.15. №11. С.126-132.

6. Тычина О.Н., Бережная Т.А., Александров В.В. Вестник ХГУ. 1997. Химические науки. №1. С.152-155.

7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит. 1985. 518 с.

8. Белл Р. Протон в химии. М.:Мир. 1977. 382 с.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. V.V.Alexandrov, T.A.Berezhnaya, O.N.Tychina. Determination of the relative basicity of non-aqueous solvents.

The influence of small amounts of water (up to 2%), methanol, acetone, 1,4-dioxane, dimethylformamide and dimethylacetamide on the acid-base equilibria of the indicator methyl yellow in propanol-2 in presence of hydrochloric acid was studied by means of the spectrophotometrical method. Relative basicities of these solvents were determined. On the basis of the data obtained it has been stated that the basicity of water, methanol, DMFA and DMAA relates to each other as 1 : 0.13 : 0.048 : 0.063. It was found that the addition of small amount of 1,4-dioxane and acetone does not effect the acid-base equilibria of the indicator methyl yellow in the system studied.



Рис.1. Зависимость отношения концентраций кислой и щелочной форм метилжёлтого от концентрации добавляемой воды при различных $C_{\text{сис}}$: 1 - $4.59 \cdot 10^{-2}$, 2 - $7.18 \cdot 10^{-2}$, 3 - $9.19 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Поскольку при вычислении K , была опущена концентрация растворителя, то полученные относительные значения K были пересчитаны на значения K для воды. Эти значения K приведены в таблице 1. На основании полученных значений K для воды, метанола, ДМФА и ДМАА были определены относительные значения K для этих растворителей. Полученные значения K для воды, метанола, ДМФА и ДМАА относятся к значению K для воды как 1 : 0.13 : 0.048 : 0.063. Для воды, метанола, ДМФА и ДМАА значения K относятся к значению K для воды как 1 : 0.13 : 0.048 : 0.063. Для воды, метанола, ДМФА и ДМАА значения K относятся к значению K для воды как 1 : 0.13 : 0.048 : 0.063.

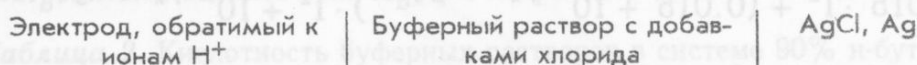
Полученные при изучении влияния добавок ацетона и диметилсульфоксида значения K очень малы и не позволяют определить относительные значения K . Установлено, что значения относительных K для ацетона и диметилсульфоксида относятся к значению K для воды как 1 : 0.001 : 0.001. Для ацетона и диметилсульфоксида значения K относятся к значению K для воды как 1 : 0.001 : 0.001. Для ацетона и диметилсульфоксида значения K относятся к значению K для воды как 1 : 0.001 : 0.001.

УДК 541.8 + 541.45 + 532.7

КИСЛОТНОСТЬ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ВОДА — Н-БУТАНОЛ

© 1998 **В.В.Александров**, Т.А.Бережная, В.И.Бороденко, О.Н.Тычина

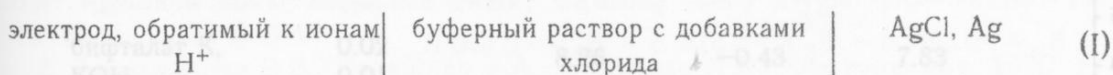
Исследована кислотность буферных растворов в смеси 90% н-бутанола — 10% воды и в 100% н-бутаноле при 298.15 К. Определение кислотности проводилось электрометрическим методом на основании измерения ЭДС цепей без переноса типа:



В 100% н-бутаноле метод модифицирован за счет учета неполной диссоциации хлорида водорода и солей, входящих в состав буферных растворов. Предложенные буферные растворы имеют большую буферную емкость и охватывают кислую и нейтральную область в исследованных системах ($pK_{s, n-C_4H_9OH} = 21.6$).

Данная работа является продолжением исследования кислотности растворов в системе H_2O — н-бутанол, часть результатов которых представлена в предыдущем сообщении [1]. У изучаемой системы есть область ограниченной растворимости [2], причем взаимная растворимость двух компонентов с ростом температуры увеличивается. В данном сообщении приводятся результаты исследования смеси с массовой долей н-бутанола 90% и в 100% н-бутаноле при 25 °С.

Определение кислотности $p_{a_{H^+}} = -\lg a_{H^+}$, проводилось электрометрическим методом, описанным Бейтсом [3], в цепях без переноса типа (I):



В качестве электрода, обратимого к ионам H^+ , как и в предыдущих работах, использовался стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07.

Сначала рассчитывается величина

$$p_w H = -\lg a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} = (E - E_{OI}) / \Theta + \lg m_{Cl^-}, \quad (1)$$

где $\Theta = 2.3RT / F$; m_{Cl^-} — моляльность хлорида лития, используемого во всех буферных растворах для изменения ионной силы; E_{OI} — стандартная ЭДС цепи (I), которая определяется на основании измерения ЭДС цепи (I) в растворах хлорида водорода. В растворителе с массовой долей бутанола 90% E_{OI} определена экстраполяционным методом Харнеда.

Затем экстраполяцией величины $p_w H$ на нулевую концентрацию хлорида определяется величина $p_w H^0$ и по соотношению (2) величина $p_{a_{H^+}}$.

$$p_{a_{H^+}} = p_w H^0 + \lg \gamma_{Cl^-}, \quad (2)$$

Величина $\lg \gamma_{Cl^-}$ рассчитывается по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -\frac{Az_I^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (3)$$

при ионной силе, создаваемой только веществами, входящими в состав буферного раствора. Для константы a в 90% смеси значение принято равным $4 \cdot 10^{-10}$ м, а в 100% н-бутаноле — $5 \cdot 10^{-10}$ м. Расчет ионной силы показан на примере салицилатного буфера в 90% смеси.



$$[\text{Na}^+] = 0.015 \text{ моль/кг}$$

$$[\text{Sal}^-] = 0.015 + 10^{-(p_w \text{H}^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-})}; \quad [\text{H}^+] = 10^{-(p_w \text{H}^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-})}$$

$$I = \frac{1}{2} (0.015 \cdot 1^2 + (0.015 + 10^{-(p_w \text{H}^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-})}) \cdot 1^2 + 10^{-(p_w \text{H}^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-})} \cdot 1^2) =$$

$$\frac{1}{2} (0.03 + 2 \cdot 10^{-(p_w \text{H}^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-})}) = 0.015$$

так как $p_w \text{H}^0 = 6.46$ и $\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.39$, то вторым слагаемым можно пренебречь.

Методика эксперимента была приведена ранее [1].

На рисунке 1 приведены экстраполяционные зависимости $p_w \text{H}$ от моляльности хлорида.

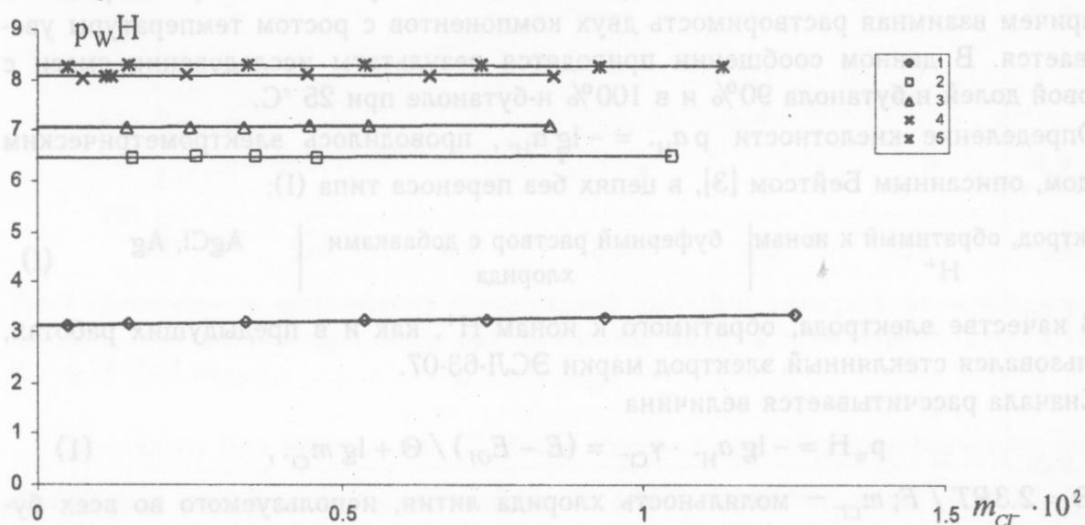


Рис. 1. Зависимость $p_w \text{H}$ от моляльности хлорида в системе 90% н-бутанола — 10% воды: 1 — пикратный буфер; 2 — салицилатный; 3 — бифталатный; 4 — бензоатный; 5 — бифталат калия + КОН.

В табл. 1 сведены некоторые физико-химические характеристики исследованных систем, а в табл. 2 представлены результаты определения кислотности 5 буферных растворов в 90% смеси н-бутанола с водой.

Диэлектрическая проницаемость 90% смеси определена экспериментально на приборе типа ОН-301 фирмы Radelkis. Плотности определялись пикнометрическим методом.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследованных систем

Содержание бу- танола, мас. %	ϵ	плотн. $\cdot 10^{-3}$, кг/м ³	A	$B \cdot 10^7$	pK_s
90%	18.30	0.8255	4.12	6.19	—
100%	17.43 [4]	0.8062	4.50	6.32	21.6 [5]

Значения A и B приведены в моляльной шкале.

В 100% н-бутаноле метод определения кислотности с помощью цепей без переноса был модифицирован в связи с неполной диссоциацией хлороводорода, а также солей, входящих в состав буферного раствора, и фоновой соли (LiCl). Стандартная ЭДС цепи (I) E_{OI} определялась методом вариаций [6], позволяющим найти значения E_{OI} , которые отнесены к состоянию полностью диссоциированного электролита, и оценить величину pK хлороводорода только из данных по ЭДС.

Таблица 2. Кислотность буферных растворов в системе 90% н-бутанола — 10% воды при 298.15K

Состав буферного раствора, моль/кг	$p_w H^0$	$\lg \gamma_{Cl^-}$	pa_{H^+}
пикриновая кислота, 0.01	3.11	-0.33	2.78
пикрат Li 0.01			
салициловая кислота, 0.015	6.46	-0.39	6.07
салицилат Na 0.015			
бифлат калия 0.01	7.04	-0.33	6.71
бензойная кислота, 0.01			
бензоат Li 0.01	8.06	-0.33	7.73
бифталат K, 0.02	8.26	-0.43	7.83
КОН 0.01			

С учетом выражения константы диссоциации K :

$$K = \frac{a_{H^+} + a_{Cl^-}}{m_{HCl} \cdot \gamma_{HCl} (1 - \alpha)}, \quad (4)$$

уравнение для ЭДС цепи (I) имеет вид:

$$E = E_{OI} - \Theta \lg K - \Theta \lg m_{HCl} - \Theta \lg_{HCl} (1 - \alpha). \quad (5)$$

Сумму двух первых слагаемых обозначают E_O^* :

$$E_{OI} + \Theta pK = E_O^*. \quad (6)$$

Уравнение (5) используется для расчета серий значений α , определяемых задаваемыми сериями значений E_O^* , оценка которых проводится на основании анализа зависимостей

$$E = E_O^* - \Theta \lg m_{HCl}, \quad (7)$$

в области концентраций HCl при $\alpha \ll 1$; γ_{HCl} приравнивают 1. На основании рассчитанных серий значений α строятся зависимости E_O^* от $\sqrt{I}$

$$E_O' = E + 2\Theta \cdot \lg m_{HCl} = E_{OI} + 2\Theta A \sqrt{I}. \quad (8)$$

Ионная сила растворов HCl рассчитывалась с учетом степени диссоциации HCl . Критерием выбора истинной зависимости E'_0 от $\sqrt{I}$ является совпадение тангенса угла наклона выбранной кривой в области разбавленных растворов с теоретическим Дебаевским

$$\text{tg } \alpha^{\text{теор}} = 2 \cdot \Theta \cdot A. \quad (9)$$

На рис. 2 приведен пример экстраполяционного определения стандартной ЭДС цепи (I) в 100% н-бутаноле.

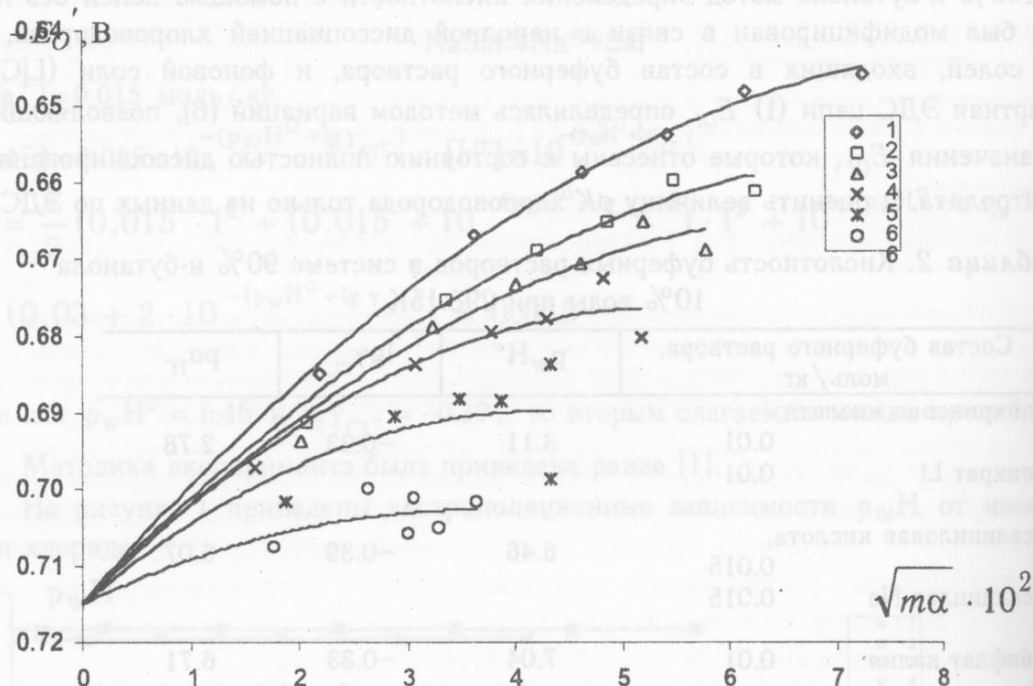


Рис. 2. Зависимость E'_0 от $\sqrt{ma}$: 1 - $E_0^* = -0.550$; 2 - $E_0^* = -0.530$; 3 - $E_0^* = -0.525$; 4 - $E_0^* = -0.520$; 5 - $E_0^* = -0.515$; 6 - $E_0^* = -0.510$ В.

При определении величин $p_w \text{H}^\circ$ расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу, описанному в работах [7,8]. С учетом неполной диссоциации соли в величину $p_w \text{H}^\circ$ вводят поправку:

$$p_w \text{H}^\circ = p_w \text{H}^{\circ'} - \lg \left(1 + K_{\text{LiCl}}^{\text{acc}} \cdot m_{\text{Li}^+}^\circ \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^\circ \right), \quad (10)$$

где $m_{\text{Li}^+}^\circ$, $\gamma_{\text{Cl}^-}^\circ$ — концентрация и коэффициент активности в буферном растворе

без добавок хлорида лития. Величина $p_w \text{H}^{\circ'}$ рассчитывается из предположения о полной диссоциации хлорида лития. Равновесный состав вычисляли, используя алгоритм Крюиса, а величины $m_{\text{Li}^+}^\circ$ и $\gamma_{\text{Cl}^-}^\circ$ — итеративным уточнением координат реакций и коэффициентов активности [9]. Зная коэффициент активности хлорид иона при ионной силе буферного раствора, рассчитали p_{H^+} буферного раствора по уравнению (3). Полученные значения приведены в табл. 3.

Величины $p_w \text{H}^\circ$ и $p_w \text{H}^{\circ'}$ существенно различаются, что подтверждает необходимость учета неполной диссоциации в растворителях с низкими диэлектриче-

скими проницаемостями. Как видно из таблиц 2 и 3, кислотности растворов существенно отличаются от приведенных ранее [1] для смеси, содержащей 5% бутанола. Предложенные буферные растворы, согласно величине pK_S , охватывают только кислую и нейтральную область. Буферные растворы являются устойчивыми во времени и незначительно изменяют значение pH при разбавлении в 2 раза, что свидетельствует о достаточно высокой буферной емкости.

Таблица 3. Кислотность буферных растворов в 100% н-бутаноле при 298.15 K

Состав буферного раствора, моль/кг		$p_w H^{\circ'}$	$p_w H^{\circ}$	$-\lg \gamma_{Cl}^{\circ}$	pH
пикриновая кислота,	0.01				
пикрат Li	0.01	5.07	4.53	0.19	4.34
салициловая кислота,	0.01				
салицилат Na	0.01	8.82	8.38	0.15	8.22
4-аминопиридин,	0.02				
HCl	0.01	9.67	9.13	0.19	8.94
уксусная кислота,	0.01				
ацетат Li	0.01	10.98	10.60	0.13	10.47

Литература

1. Тычина О.Н., Бережная Т.А., Уварова О.Н., Александров В.В. Вестник ХГУ. 1997. Хим. науки. № 1. С.156-163.
2. Справочник по растворимости. Под ред. В.Б. Коган. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1963. Т.1. 120 с.
3. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия. 1972. 400с.
4. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново. 1988. С. 413.
5. Крешков А.П., Алдарова Н.Ш., Смолова Н.Т., Журн. физ. химии. 1969. Т.43. №11. С. 2846-2849.
6. Александров В.В., Бережная Т.А., Осипенко Л.К. Электрохимия. 1970. Т. 6. Вып. 10. С. 1462-1466.
7. Бороденко В.И. Кислотность растворов в растворителях со средними и низкими диэлектрическими проницаемостями. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Харьков. 1985. 164 с.
8. Александров В.В., Бережная Т.А., Бороденко В.И., Кабакова Е.Н. Хим. физика. 1996. Т 15. № 11. С 83-93.
9. Бугаевский А.А., Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 3. С. 405-412.

Поступила в редакцию 30 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. V.V.Alexandrov, T.A.Berezhnaya, V.I.Borodenco, O.N.Tychina. The acidity of buffer solutions in the system n-butanol – water.

The investigation of the acidity of buffer solutions in mixture 90% n-butanol – 10% water and 100% n-butanol at 298.15 K has been carried out. The values of the acidity were determined by means of electrometrical method with using cells without liquid junction:

electrode, reversible H^+ | buffer solution with adds of chloride | AgCl, Ag

In 100% n-butanol the method has been modified through account of incomplete dissociation of hydrogen chloride and buffer salts. The proposed buffer solutions have a considerable buffer capacity and include acid neutral region in investigated systems ($pK_{S \text{ n-butanol}} = 21.6$).

УДК 541.8+541.132.3

КИСЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ В СМЕСИ 70% ДИОКСАНА – 30% ВОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 278.15 - 318.15 К© 1998 **В.В.Александров**, Т.А.Бережная, О.Н.Уварова

В смеси 1,4-диоксан (мас. доля 70%) – вода с помощью электрометрического метода получены величины кислотности буферных растворов в интервале температур 278.15 – 318.15 К. Суммарное изменение стандартного потенциала водородного электрода и диффузионного потенциала определено тремя методами. Сопоставлены величины кислотности, полученные двумя вариантами электрометрического метода.

Изучение вопросов стандартизации измерений кислотности в неводных средах как при одной, так и при различных температурах является весьма актуальным, так как кислотность оказывает огромное влияние на протекание многих естественных и промышленных процессов.

Теоретической мерой кислотности является величина $ра_{H^+} = -\lg a_{H^+}$, которая не может быть определена строго термодинамически, однако использование различных нетермодинамических допущений дает возможность максимально сблизить экспериментально получаемые величины с величинами $ра_{H^+}$. Критерием близости получаемых значений может служить сходимость данных, полученных различными методами.

Наряду с широким применением метода национального бюро стандартов (НБС) США для определения кислотности нашел применение также метод с использованием водных стандартных буферных растворов, возможности которого были подробно обсуждены ранее [1].

В основе этого метода лежит измерение ЭДС цепи типа:

Электрод, обратимый к H^+ -иону		Неводный раствор с $ра_{H^+}^M$		Стандартный водный буферный раствор с $ра_{H^+}^{H_2O}$		Электрод, обратимый к H^+ -иону	(1)
---	--	---------------------------------------	--	---	--	---	-----

Аналитическое выражение для ЭДС этой цепи имеет вид:

$$E = E^M - E^{H_2O} = \Delta E_{H_2}^{0, H_2O-M} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}^{H_2O}}{a_{H^+}^M} + E_J^{M-H_2O}, \quad (1)$$

где $a_{H^+}^{H_2O}$, $a_{H^+}^M$ — активности иона водорода, отнесенные к стандартному состоянию в воде и данном растворителе, водном и неводном растворе; $E_J^{M-H_2O}$ — жидкостный потенциал на границе неводный исследуемый раствор - стандартный буферный раствор.

Уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$E = E^M - E^{H_2O} = \Delta E_{H_2}^{0, H_2O-M} + 2.303 \frac{RT}{F} \cdot (ра_{H^+}^M - ра_{H^+}^{H_2O}) + E_J^{M-H_2O} \quad (2)$$

Первый член этого уравнения является постоянной величиной, так как определяется разностью энергий сольватации иона водорода в воде и неводном раство-

рителе.

Величина жидкостного потенциала $E_J^{M-H_2O}$ может зависеть от природы растворителя, от величины рН и солевого состава исследуемого и стандартного растворов.

Ранее авторами [1,2] показано и подтверждено допущение, сделанное в работе [3], что сумма

$$\Delta E_{H_2}^{O^{H_2O}-M} + E_J^{M-H_2O} = \Delta = const, \quad (3)$$

остаётся постоянной в широком интервале рН и зависит от природы неводного растворителя.

Таким образом, уравнение (2) можно использовать для определения $ra_{H^+}^M$ при известных значениях Δ .

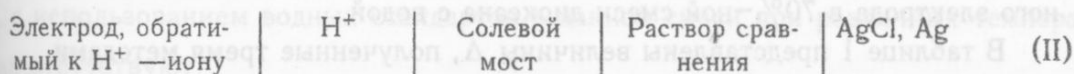
Исходя из высоких требований надёжности и достоверности к полученным величинам ra_{H^+} , в данной работе, которая является продолжением исследования кислотности в смесях вода — диоксан при различных температурах [3], был использован метод измерения кислотности против водных стандартных буферных растворов.

Авторами [1,4] предложено несколько методов определения величины Δ в неводных и смешанных растворителях при температуре 298.15 К.

Целью данной работы является определение величины Δ в 70% смеси 1,4-диоксана с водой в температурном интервале 278.15 — 318.15 К, так как точность определения величин Δ повышает надёжность полученных величин $ra_{H^+}^M$.

Нами были определены величины Δ тремя методами: 1) по растворам HCl; 2) по стандартным буферным растворам; 3) по растворам слабых кислот.

В основе всех трех методов определения величины Δ лежит измерение ЭДС цепи с переносом типа



в растворах хлороводорода, стандартных буферных растворах и растворах слабых кислот в воде и 70% смеси диоксана с водой.

В качестве электрода, обратимого к H^+ — иону, использовали стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07, надёжность работы проверялась как в цепи с переносом с использованием хлорсеребряного электрода в водных буферных растворах, так и в цепи без переноса против газового водородного электрода. Хлорсеребряный электрод, изготовленный по методу [4], был погружен в 1 моль/л раствор KCl. В качестве солевого моста использовали 1 моль/л раствор нитрата аммония.

Для растворов хлороводорода измерения проводили в интервале концентраций HCl 0.001 — 0.01 моль/кг. Строили зависимости $E = f(-\lg a_{H^+})$ для водных и неводных растворов, обрабатывали их по методу наименьших квадратов и находили Δ по разности ординат при одинаковых значениях a_{H^+} . Для расчета $a_{H^+} = a_{\pm HCl}$ использовали средние коэффициенты активности HCl и степени диссоциации, полученные нами на основании измерения ЭДС цепи без переноса при определении кислотности методом НБС США.

Определение величин Δ проводилось также с использованием водных стандартных буферных растворов и буферных растворов в 70%-ной смеси диоксана с водой, которые были разработаны нами. Значения $p a_{H^+}$ этих растворов определялись по методу НБС США.

В случае слабых кислот термодинамическая константа диссоциации одноосновной кислоты любой концентрации имеет вид:

$$K_a = \frac{m_{H^+}^2 \gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{m_{HA} (1 - \alpha) \gamma_{HA}} \quad (4)$$

При условии $K_a = 10^{-5}$ можно считать, что в разбавленных растворах $\alpha \ll 1$, $\gamma_{HA} = 1$, $\gamma_{H^+} \cong \gamma_{A^-}$. Тогда

$$a_{H^+} = \sqrt{K_a m_{HA}}; \quad p a_{H^+} = p K_a / 2 - \lg m_{HA} / 2. \quad (5)$$

Если подставить значение $p a_{H^+}$ для водных и неводных растворов в уравнение (2) и взять разницу $E^M - E^{H_2O}$ при одинаковой аналитической концентрации кислот, то величина Δ вычисляется по соотношению:

$$\Delta = E^M - E^{H_2O} - \Theta(p K_a^M - p K_a^{H_2O}) / 2, \quad (6)$$

где $\Theta = 2.303RT/F$.

В настоящей работе в качестве слабых кислот использовали уксусную кислоту (водные растворы) и салициловую кислоту (неводные растворы), интервал концентраций 0.001 — 0.01 моль/кг.

Определив графически из зависимости $E - \lg m_{HA}$ разность $E^M - E^{H_2O}$, по уравнению (8) рассчитывали Δ .

Следует отметить, что графические зависимости $E = f(p a_{H^+})$ в интервале температур 278.15 — 318.15 имели теоретические значения тангенсов угла наклона Θ и $\Theta/2$ соответственно. Это безусловно подтверждает надежную работу стеклянного электрода в 70%-ной смеси диоксана с водой.

В таблице 1 представлены величины Δ , полученные тремя методами.

Таблица 1. Величины Δ в 70% смеси диоксана с водой при различных температурах

T, K	Δ , В				Δ , ед. pH
	по буферным растворам	по растворам HCl	по растворам слабых кислот	среднее зна- чение	
278.15	-0.046	-0.045	-0.048	-0.046	-0.84
288.15	-0.048	-0.047	-0.050	-0.048	-0.84
298.15	-0.054	-0.051	-0.052	-0.052	-0.88
308.15	-0.058	-0.056	-0.056	-0.057	-0.90
318.15	-0.064	-0.062	-0.063	-0.063	-1.00

Как видно из таблицы, получены вполне сходимые значения величин Δ (в пределах 3 мВ), что говорит о надежности полученных данных и возможности их определения при различных температурах. Кроме того, величины Δ , полученные в нашей работе, хорошо коррелируют с Δ , полученными с водородным электродом в работе [1] при температуре 298.15 K, а также в работах [5, 6].

В таблице 2 приведены значения $p a_{H^+}^M$ буферных растворов, полученные с ис-

пользованием водных стандартных буферных растворов, и величины $p\alpha_{H^+}$, определенные по методу НБС США.

Для расчета величин $p\alpha_{H^+}$ буферных растворов по соотношению (2) использовали средние значения Δ , а расчет проводили против стандартного водного буферного раствора с $p\alpha_{H^+} = 4.01$ при 298.15 К.

Таблица 2. Значения $p\alpha_{H^+}$ и $p\alpha_{H^+}^M$ в 70%-ной смеси диоксана с водой при различных температурах

Состав буферного раствора, моль/кг			Т, К				
			278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
п — толуолсульфокислота	0.01	$p\alpha_{H^+}$	2.70	2.76	2.78	2.85	2.93
п — толуолсульфонат лития	0.01	$p\alpha_{H^+}^M$	2.67	2.69	2.74	2.80	2.88
Салициловая кислота	0.01	$p\alpha_{H^+}$	5.98	5.99	6.03	6.12	6.22
Салицилат лития	0.01	$p\alpha_{H^+}^M$	5.97	5.94	6.02	6.08	6.17
Бифталат калия	0.05	$p\alpha_{H^+}$	7.01	6.95	6.99	7.02	7.07
		$p\alpha_{H^+}^M$	6.92	6.91	6.89	6.96	6.96
Бензойная кислота	0.01	$p\alpha_{H^+}$	7.72	7.74	7.74	7.79	7.88
Бензоат лития	0.01	$p\alpha_{H^+}^M$	7.88	7.82	7.86	7.89	7.96

Совпадение величин $p\alpha_{H^+}$, полученных двумя методами, хорошее и находится в пределах ошибок эксперимента. Сведения о применении метода определения $p\alpha_{H^+}$ с использованием водных стандартов в данной смеси при различных температурах отсутствуют.

Совпадение результатов двух методов при различных температурах является подтверждением возможности использования метода цепей с переносом с водными стандартами для определения $p\alpha_{H^+}$ в диоксаново-водных смесях, а также доказательством стабильности жидкостных потенциалов на границе водный — неводный растворитель при различных температурах.

Величину Δ можно использовать при градуировке рН-метрических анализаторов в неводных средах.

Литература

1. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа. Изд-во при ХГУ. 1981. 152с.
2. Александров В.В., Бережная Т.А., Бороденко В.И. Журн. физ. химии. 1983. Т. 53. №7. С.1787–1789.
3. Александров В.В., Бережная Т.А., Уварова О.Н. Журнал химии неводных растворов. 1992. Т.1. №2. С.177–180.
4. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия. 1972. 389с.

5. Irving H.M., Mahnot U.S. J.Inorg.Nucl.Chem. 1968. V.30. №5. P.1215–1220.
6. Agrawal Y.K. Talanta. 1973. V.20. P.1354–1356.

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. **V.V.Alexandrov, T.A.Berezhnaya, O.N.Uvarova.** The acidity of solutions in the mixture 70% dioxane — 30% water within the interval 278.15 — 318.15 K.

The acidity of buffer solutions in dioxane (70%) — water mixtures within the interval 278.15 — 318.15 K are studied by electrometric method. The total changes of standard emf values of the hydrogen electrode and liquid junction potential are determined by three methods. The acidity values obtained by two different electrometric methods are compared.

Температура, К	ЭДС, В	Δ, В	Δ, В	Δ, В
278.15	0.046	0.046	0.046	0.046
308.15	0.054	0.054	0.054	0.054
318.15	0.058	0.058	0.058	0.058

УДК 541.135

НОВЫЙ ПАРАМЕТР СТРУКТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ ИОНОВ В РАСТВОРИТЕЛЕ

© 1998 И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин, Е.Г.Отлейкина

В рамках молекулярной теории ионной подвижности и теории кинетической сольватации Самойлова дана интерпретация экспериментального аттракционного коэффициента трения. Обосновано использование аттракционного коэффициента трения в качестве количественной характеристики структурного эффекта ионов в растворителе.

Подвижность иона в бесконечно разбавленном растворе в определенной мере связана с ион-молекулярным взаимодействием, то есть с сольватацией.

В соответствии с теорией ближней сольватации Самойлова [1] кинетические свойства электролитных растворов определяются главным образом короткодействующими некулоновскими взаимодействиями. Автор рассматривает сольватацию не как связывание ионом какого-либо числа молекул, а как действие иона на трансляционное движение ближайших к нему молекул растворителя [1]. Динамика ближайших к иону молекул зависит от природы (размер, заряд, электронное строение) последнего и от межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворителе. По влиянию на структуру растворителя ионы разделяют на две группы: 1) $\Delta E_i > 0$ и $\tau_i/\tau > 1$ — положительная сольватация; 2) $\Delta E_i < 0$ и $\tau_i/\tau < 1$ — отрицательная сольватация, где τ_i , τ — время пребывания молекул воды в положении равновесия вблизи иона и в чистой воде соответственно, ΔE_i — изменение энергии активации трансляционного движения молекул воды в присутствии иона. Наличие положительной и отрицательной гидратации подтверждено многими экспериментальными и теоретическими методами [2-7]. Получение количественных характеристик специфичности действия ионов на структуру растворителя (положительная и отрицательная сольватация) для различных растворителей в широком интервале параметров состояния сталкивается с рядом трудностей. Их разрешение возможно только в рамках молекулярной теории ионной подвижности [8, 9], интерпретирующей движение иона в терминах ион-молекулярных взаимодействий и механизма движения молекул растворителя. Отсутствие динамических характеристик для большинства растворителей тормозит применение молекулярной теории. Однако представляется интересным решение по феноменологии молекулярной теории [8,9] обратной задачи — расчета аттракционного коэффициента трения $\zeta_{ат}$, связанного с ион-молекулярным притягательным взаимодействием. Попытки использования коэффициента трения и его составляющих для анализа влияния различных факторов на предельную молярную электрическую проводимость (ПМЭП) ионов предпринимались неоднократно [10-12]. При этом их трактовка проводилась в основном в рамках континуальных подходов. Для объяснения отрицательных значений остаточного коэффициента трения для ионов со "средними" размерами (Me_4N^+ , Cl^- , Bg^- , I^- и др.) в воде авторы [11,12] предло-

жили так называемый РТС (passing-through-cavities) механизм, в соответствии с которым ион может двигаться по микрофлуктуациям плотности.

Следуя Волинесу [9], представим общий коэффициент трения иона ζ в растворе в виде двух составляющих:

$$\zeta = \zeta_v + \zeta_{ат}, \quad (1)$$

где ζ_v — коэффициент вязкостного трения, обусловленного взаимодействием иона и молекул растворителя как жестких частиц; $\zeta_{ат}$ — коэффициент аттракционного трения, обусловленный притяжательным ион-молекулярным взаимодействием.

Коэффициент ζ_v в первом приближении можно представить уравнением Стокса для гидродинамических условий прилипания ($\zeta_v = 6\pi r_i \eta_0$) или скольжения ($\zeta_v = 4\pi r_i \eta_0$), где r_i — кристаллографический радиус иона. Тогда для коэффициента $\zeta_{ат}$ можно записать

$$\zeta_{ат} = \frac{|z|eF}{\lambda_i} - 4\pi r_i \eta_0 \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет по экспериментальным значениям λ_i вычислить $\zeta_{ат}$.

Молекулярная теория учитывает и вращательную, и поступательную диффузию молекул. Однако расчеты, проведенные Волинесом [8], показали, что основной вклад в $\zeta_{ат}$ для небольших ионов в воде обеспечивается за счет трансляционной диффузии молекул растворителя.

С целью выяснения влияния ионов на динамику молекул воды по уравнению (2) были рассчитаны значения величины $\zeta_{ат}$ для 14 однозарядных ионов при 298.15 К (табл.1). Для сравнения в табл.1 приведены рассчитанные нами значения ζ_v и изменение энергии активации ΔE_i [1].

Таблица 1. Коэффициент аттракционного трения однозарядных ионов в воде при 25 °С

Ион	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$\lambda_i \cdot 10^3$, см·м ² /моль	$\zeta_{ат} \cdot 10^{12}$, Н·с/м	ΔE_i , кДж/моль	$\zeta_v \cdot 10^{12}$, Н·с/м	$\zeta_{ат}/\zeta$
Li ⁺	0.78	3.868	2.68	2.34	1.32	0.67
Na ⁺	0.98	5.01	1.43	0.59	1.65	0.46
K ⁺	1.33	7.35	-0.14	-1.50	2.24	-0.07
Rb ⁺	1.49	7.75	-0.53	—	2.51	-0.27
Cs ⁺	1.65	7.68	-0.77	-1.30	2.78	-0.38
F ⁻	1.33	5.54	0.55	0.84	2.24	0.20
Cl ⁻	1.81	7.63	-1.03	-0.88	3.05	-0.51
Br ⁻	1.96	7.84	-1.33	-1.63	3.31	-0.68
I ⁻	2.20	7.69	-1.75	-1.00	3.71	-0.89
CNS ⁻	1.95	6.65	-0.96	—	3.29	-0.41
Me ₄ N ⁺	2.16	4.492	1.01	0.63	2.43	0.29
Et ₄ N ⁺	2.8	3.266	1.59	1.34	3.15	0.34
Pr ₄ N ⁺	3.35	2.342	2.83	2.68	3.77	0.43
Bu ₄ N ⁺	3.83	1.947	3.63	3.55	4.31	0.45

При расчете значений коэффициента $\zeta_{ат}$ были использованы для одноатомных ионов кристаллографические радиусы по Гольдшмидту, для ионов тетраалкиламмония — радиусы по Крумгальзу, для многоатомных ионов — структурные радиусы [2]. Значения ПМЭП ионов взяты из [13,14]. Коэффициент ζ_v задавали в слу-

чае ионов тетраалкиламмония законом Стокса для условия скольжения, а для остальных ионов — для условия прилипания.

Из анализа данных табл.1 можно сделать следующие выводы:

1. Коэффициент $\zeta_{ат}$ находится в хорошем согласии с величиной ΔE_i . Ионам с отрицательной сольватацией соответствует отрицательное значение коэффициента $\zeta_{ат}$, а с положительной — положительное.

2. С ростом радиуса иона $\zeta_{ат}$ монотонно уменьшается в рядах $Li^+ - Na^+ - K^+ - Rb^+ - Cs^+$ и $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$, а в ряду $Me_4N^+ - Et_4N^+ - Pr_4N^+ - Bu_4N^+$ увеличивается.

3. Коэффициент $\zeta_{ат}$ чувствителен к размеру (Li^+ , Rb^+), знаку заряда (K^+ , F^-), атомности (Br^- , CNS^-) и механизму сольватации (Me^+ , F^- , R_4N^+) ионов.

Отрицательное значение $\zeta_{ат}$ означает, что своим действием на динамику ближайших молекул растворителя ион вносит отрицательный вклад в общее трение. Физически это соответствует тому, что вблизи отрицательно сольватированного иона локальная вязкость ниже макроскопической величины, учитываемой при вычислении вязкостного коэффициента трения. В случае положительно сольватированных ионов ($\zeta_{ат} > 0$) трансляционное движение молекул воды замедляется, частота обмена молекул воды, находящихся вблизи иона, по сравнению с обменом в растворителе уменьшается, что приводит к повышению локальной вязкости.

Обмен молекулами воды в сольватной оболочке иона в случае отрицательно гидратированных ионов лимитируется ММВ в растворителе, а в случае положительно гидратированных ионов — ион-молекулярными. Последнее подтверждается исследованием времен переориентации молекул воды в гидратных оболочках ионов [7]. Времена переориентации молекул воды для положительно гидратированных ионов превышают соответствующие значения для чистой воды, а для отрицательно гидратированных ионов — наоборот.

Поскольку модели диэлектрического трения в непрерывной среде и жесткой сольватации иона молекулами растворителя рассматриваются молекулярной теорией ионной подвижности [8-9] как два предельных случая, то, используя представления Самойлова о сольватации [1], под аттракционным ион-молекулярным взаимодействием, количественно характеризуемым коэффициентом трения $\zeta_{ат}$, следует понимать не притяжение или отталкивание между частицами, а действие иона на динамику ближайших молекул растворителя.

По величине коэффициента $\zeta_{ат}$ трудно судить о степени гидратации ионов, т.е. об интенсивности их влияния на динамическую структуру воды в ближайшем к иону окружении, так как механизм сольватации рассматриваемых ионов различен. Более удобным и более информативным в этом плане параметром, характеризующим положительный или отрицательный вклад аттракционного взаимодействия в общее торможение иона, является отношение $\zeta_{ат}/\zeta$. Возрастание $\zeta_{ат}/\zeta$ с ростом радиуса в ряду ионов R_4N^+ связано с усилением гидрофобного взаимодействия, что ведет к росту вклада за счет $\zeta_{ат}$ в общее трение. В ряду $Me_4N^+ - \dots - Bu_4N^+$ вклад в общее торможение иона за счет $\zeta_{ат}$ изменяется от 29% до 45% (табл.1).

Таким образом, коэффициент аттракционного трения следует рассматривать в качестве количественной структурочувствительной характеристики динамики молекул растворителя вблизи иона, обусловленной короткодействующими ион-молекулярными и межмолекулярными взаимодействиями.

Значения параметра $\zeta_{\text{ат}}$ можно рассчитать с помощью простых соотношений при одной температуре. Поскольку расчет основан на использовании экспериментальных величин λ°_i , не требуется никаких предположений о механизме влияния иона на динамику ближайших молекул растворителя и о ее характере. При этом величина λ°_i — одна из немногих характеристик иона, при определении которой из чисел переноса не существует неоднозначности, связанной с разделением на ионные составляющие.

Литература

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 183с.
2. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.
3. Ястремский П.С. Ж. структ. химии. 1962. Т.3. С.279-282.
4. Ионов В.И., Мазитов Р.К. Журн. структ. химии. 1966. Т.7. С.184-186.
5. Валиев К.А., Емельянов М.Н. Журн. структ. химии. 1964. Т.5. С.670-680.
6. Ергин Ю.В., Кострова Л.И. Журн. структ. химии. 1969. Т.10. С.971-976.
7. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир. 1979. 712 с.
8. Wolynes P. J. Chem. Phys. 1978. V.68. №2. P.473-483.
9. Evans D.F., Tomonaga T., Hubbard. J.B., Wolynes P.G. J. Phys. Chem. 1979. V.83. №20. P.2669-2677.
10. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 11. С.1977-1981.
11. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1987. V.91. №16. P.4411-4416.
12. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1987. V.91. №7. P.1864-1867.
13. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. 365 с.
14. Справочник химика. Т.III. М.-Л.: Химия. 1964. 1008 с.

Поступила в редакцию 30 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin, E.G.Otleykina. New parameter for structural effects of ions in solvents.

The interpretation of the experimental residual friction coefficient is given within the molecular theory of ionic mobility and the Samoylov kinetic solvation theory. The use of the residual friction coefficient was proved to be a quantitative characteristic of the structural ion effect in a solvent.

УДК 541.135

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦИИ В АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 25 °С

© 1998 Н.А.Отрошко, М.А.Горобец, О.Н.Калугин

Проведено деление литературных данных по коэффициентам B уравнения Джонса-Дола для 1-1 электролитов в AN, DMSO, DMFA и HMPT на ионные составляющие при 25 °С. В рамках теории диэлектрического трения рассчитаны структурные вклады B_i^{str} в ионные составляющие B_i в качестве количественных характеристик динамики ионной сольватации. Зависимости B_i^{str} от радиуса иона и свойств растворителя объяснены различным механизмом сольватации одноатомных и органических ионов.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных описанию сольватации в жидких электролитных растворах, данная область физической химии остается одной из наименее разработанных. Подобная ситуация связана, прежде всего, с тем, что многообразие структур жидких растворов непосредственно отражается в сложности происходящих в них процессов, для теоретического описания которых необходимо обобщение большого числа экспериментальных данных. Отсутствие сетки водородных связей, низкая поверхностная плотность заряда ионов в сочетании с возможностью значительного варьирования природы компонентов обуславливает удобство выбора растворов 1-1 электролитов в апротонных растворителях в качестве отправной точки при создании физико-химических моделей сольватации, учитывающих специфику межчастичных взаимодействий в жидкости.

В этом отношении значительный интерес представляет коэффициент B уравнения Джонса-Дола [1]

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c, \quad (1)$$

так как он а) аддитивен вкладам от катиона и аниона; б) является динамической характеристикой и поэтому особо чувствителен к характеру специфических взаимодействий частиц в жидкости, а также к их размеру, форме и структуре; в) его зависимости от радиуса иона и температуры симбатны таковым для энергии гидратации по Самойлову и коэффициентов аттракционного трения и самодиффузии.

В настоящей работе были использованы литературные данные по суммарным коэффициентам B 1-1 электролитов в апротонных диполярных растворителях (ацетонитрил AN [2,3], диметилсульфоксид DMSO [4,5,6,7,8,9], диметилформамид DMF [9,10,11,12,13,14], гексаметилфосфортриамид HMPT [6,9,15,16]) при 25 °С. При выборе литературных данных предпочтение отдавали работам, в которых исследовано максимальное количество 1-1 электролитов, либо использовали величины, близкие к среднему значению в ряду литературных данных.

Деление на ионные составляющие проводили по ур. (2), основанном на физическом подобии явлений вязкого течения и ионного транспорта больших органических ионов в гомогенном вязком растворителе [17,18]

$$\frac{B(\text{BPh}_4^-)}{B(\text{Bu}_4\text{N}^+)} = \frac{r^3(\text{BPh}_4^-)}{r^3(\text{Bu}_4\text{N}^+)} = \frac{[R_{St}(\text{BPh}_4^-)]^3}{[R_{St}(\text{Bu}_4\text{N}^+)]^3} = \frac{[\lambda^0(\text{Bu}_4\text{N}^+)]^3}{[\lambda^0(\text{BPh}_4^-)]^3}, \quad (2)$$

где r^3 , R_{St} и λ^0 – структурный и стоксовский радиус иона и его предельная электрическая проводимость, соответственно.

Как известно [1,18,19], ионный коэффициент B_i можно представить в виде суммы трех вкладов

$$B_i = B_i^{Ein} + B_i^{or} + B_i^{str}. \quad (3)$$

В ур.(3) B_i^{Ein} – эйнштейновский вклад, связанный с эффектом исключенного объема; B_i^{or} – ориентационный вклад, учитывающий увеличение микровязкости растворителя за счет ориентации диполей растворителя электростатическим полем иона; B_i^{str} – структурный вклад, определяющий, в основном, величину и температурную зависимость ионного коэффициента B_i [18] и обусловленный специфическими короткодействующими взаимодействиями иона с окружающими молекулами растворителя, в результате чего существенно меняется структура растворителя вблизи иона, а следовательно — и микровязкость. При этом считают, что ионы с положительным значением B_i^{str} являются структуроукрепляющими, а с отрицательным — структуроразрушающими.

Эйнштейновский и ориентационный вклады для однозарядных ионов в AN, DMSO, DMF и HMPT при 25 °C были рассчитаны в рамках теории диэлектрического трения Хаббарда-Онзагера [20], а затем по ур. (3), был рассчитан структурный вклад B_i^{str} . Отрицательные значения величины B_i^{str} в DMSO, DMF и HMPT некоторых анионов были исключены из дальнейшего рассмотрения, так как они свидетельствуют об отрицательной сольватации анионов в апротонных растворителях, что не подтверждается никакими другими данными. Данный результат, по-видимому, связан со слишком заниженными литературными данными. Результаты расчетов B_i^{str} в зависимости от радиуса иона приведены на рис.1.

Анализ зависимостей, представленных на рис.1, позволяет сформулировать следующие закономерности.

1. Большинство одноатомных и больших органических ионов имеют положительные значения вклада B_i^{str} в исследованных растворителях, т.е. обладают структуроукрепляющим действием благодаря специфическим взаимодействиям с ближайшими молекулами растворителя.

2. Наличие минимума на изотермах $B_i^{str} = f(r)$ объясняется переходом от сольвофильного (обусловленного участием заряда одноатомных ионов во взаимодействии с растворителем) к сольвофобному (обусловленного относительно сложной структурой больших органических ионов) механизму сольватации. Положение минимума соответствует радиусу гипотетического иона, оказывающего минимальное структуроукрепляющее действие на растворитель (например, радиус такого иона может быть соизмерим с размерами полостей между молекулами растворителя). Существование минимума наблюдается также на зависимостях аттракционного коэффициента трения ζ_{atr} и величины $\Theta = (\gamma_D \cdot g_K)^{ef} / (\gamma_D \cdot g_K)^0$ от радиуса иона [21].

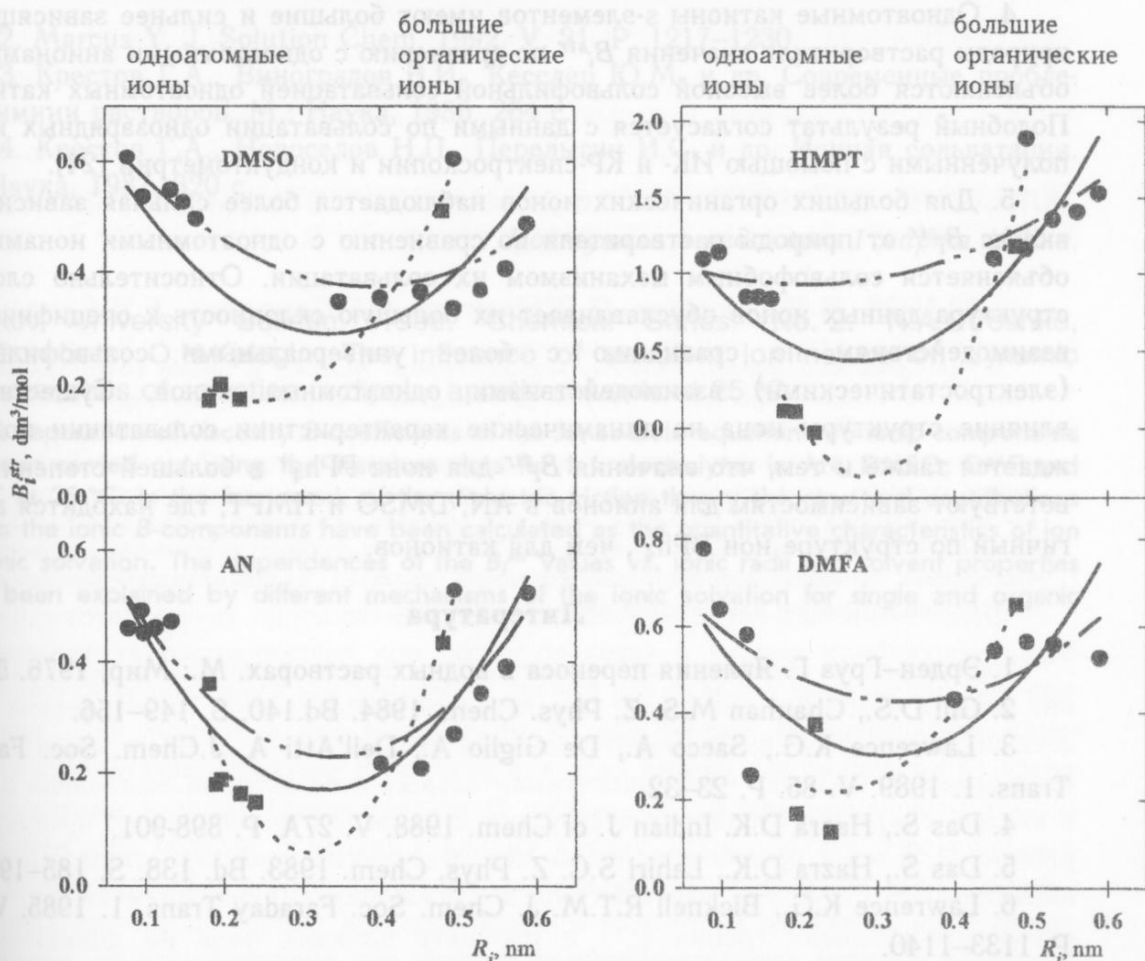


Рис. 1. Зависимость вклада B_i^{str} от радиуса однозарядных ионов в апротонных диполярных растворителях при 25 °С. Штрихпунктирная линия соответствует регрессии по катионам (круглые символы); пунктирная линия — анионам (квадратные символы); сплошная линия — общая для всех ионов.

3. Изменение значений B_i^{str} в последовательности $AN < DMSO < DMF < HMPT$ (в большей степени для больших органических ионов и в меньшей — для одноатомных анионов) соответствует изменению в этом ряду динамических (вязкость η_0 , времена диэлектрической релаксации τ_D и структурной устойчивости τ_S) и структурных (фактор Кирквуда g_K , параметр структурированности $\Delta_{исп} S/RT$ по Маркусу [22], энергия Гиббса переноса [23]) характеристик растворителя, отражающих характер и интенсивность межчастичных взаимодействий в жидкости (табл.1).

Таблица 1. Характеристики структурированности и интенсивности межчастичных взаимодействий апротонных диполярных растворителей при 25 °С

Величина	AN	DMSO	DMF	HMPT
η_0 , мПа·с	0.341	1.99	0.802	2.99
τ_D , пс	4.135	19.6	13.5	80.0
τ_S , пс	0.59	2.78	1.36	10.53
g_K	0.74	0.78	0.959	1.39
$\Delta_{исп} S/RT$	10.27	11.11	11.12	13.43
$\Delta_{пер} G^0(K^+)$, кДж/моль	7.8	-12.1	-9.6	-15.1
вода $\Rightarrow$ растворитель				

4. Одноатомные катионы s-элементов имеют большие и сильнее зависящие от природы растворителя значения B_i^{str} по сравнению с одноатомными анионами, что объясняются более высокой сольвофильной сольватацией одноатомных катионов. Подобный результат согласуется с данными по сольватации однозарядных ионов, полученными с помощью ИК- и КР-спектроскопии и кондуктометрии [24].

5. Для больших органических ионов наблюдается более сильная зависимость вклада B_i^{str} от природы растворителя по сравнению с одноатомными ионами, что объясняется сольвофобным механизмом их сольватации. Относительно сложная структура данных ионов обуславливает их большую склонность к специфическим взаимодействиям по сравнению с более универсальными сольвофильными (электростатическими) взаимодействиями одноатомных ионов. Существенное влияние структуры иона на динамические характеристики сольватации подтверждается также и тем, что значения B_i^{str} для иона PPh_4^+ в большей степени соответствуют зависимостям для анионов в AN, DMSO и HMPT, где находится аналогичный по структуре ион BPh_4^- , чем для катионов.

Литература

1. Эрдеи-Груз Г. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
2. Gill D.S., Chauhan M.S. Z. Phys. Chem. 1984. Bd.140. S. 149–156.
3. Lawrence K.G., Sacco A., De Giglio A., Dell'Atti A. J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. P. 23–32.
4. Das S., Hazra D.K. Indian J. of Chem. 1988. V. 27A. P. 898-901.
5. Das S., Hazra D.K., Lahiri S.C. Z. Phys. Chem. 1983. Bd. 138. S. 185–198.
6. Lawrence K.G., Bicknell R.T.M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1985. V. 81. P. 1133–1140.
7. Das S., Hazra D.K. Indian J. of Chem. 1989. v. 28A. P. 854-859.
8. Gill D.S., Chauhan M.S., Sckhri M.B. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. P 3461–3466.
9. Tejera J.I., Maestre A., Balon M., Sanchez F. Anales de Quimica. 1982. V. 78. P. 106–107.
10. Rastogi P.P. Proc. Indian Natl. Sci. Acad. 1981. V. 47A. P. 345–356.
11. Gopal R., Rastogi P.P. Z. Phys. Chem. 1970. V. 69. S. 1-17.
12. Domenech J., Costa J.M. Anales de Quimica. 1982. V. 78A. P. 59–62.
13. Domenech J., Costa J. M., Anales de Quimica. 1983, V. 79. P. 553-559.
14. Prasad B.N., Singh N.P., Singh M.M. Indian J. of Chem. 1976. V. 14A. P. 322–324.
15. Sacco A., Monica M.B., De Giglio A., Lawrence K.G. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1983. V. 79. P. 2631–2638.
16. Sacco I.A., Petrella G., Monica M.D., Castagnolo M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1977. V. 73. P. 1936-1941.
17. Gill D.S., Cheema J.S., Z. Phys. Chem. 1983. V. 134. S. 205-219.
18. Kalugin O.N., Gorobetz M.A., Jalah R.M.N., Vjunnik I.N., Zavgorodnij Y.N. Z. Phys. Chem. 1997. Bd. 199. S. 145–164.
19. Krumgalz B.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1275-1286.
20. Ibuki K., Nakahara M. J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5734–5738.
21. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Химическая физика. 1991. Т. 10. С. 708-714.

22. Marcus Y. J. Solution Chem. 1992. V. 21. P. 1217-1230.
23. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
24. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.

Поступила в редакцию 1 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. N.A.Otroshko, M.A.Gorobets, O.N.Kalugin. The influence of univalent ion nature on dynamic characteristics of solvation in dipolar aprotic solvents at 25 °C.

The separation of viscosity B -coefficients of the Jones-Dole equation into ionic components has been carried out using the literature data for 1-1 electrolytes in AN, DMSO, DMF and HMPT at 25 °C. In the framework of the dielectric friction theory the structural contributions B_i^{str} to the ionic B -components have been calculated as the quantitative characteristics of ion dynamic solvation. The dependences of the B_i^{str} values vs. ionic radii and solvent properties have been explained by different mechanisms of the ionic solvation for single and organic ions.

УДК 541.135

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИНАМИКУ ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ
В АЦЕТОНЕ**

© 1998 И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин, В.Г.Панченко, Е.Н.Свид

С применением феноменологии молекулярной теории, а также соотношений теории Хаббарда-Онзагера и теории диэлектриков Онзагера-Кирквуда-Фрелиха определены по экспериментальным λ_0^i количественные характеристики (ζ^* , θ) влияния иона на динамику ближайших молекул растворителя. Показано, что катионы сильнее, чем анионы влияют на динамику молекул ацетона, при этом с ростом температуры и размера иона это влияние ослабевает. Для анионов эти изменения незначительны. Установлено, что температурные изменения динамики ближайших к иону молекул растворителя связаны с короткодействующими межмолекулярными взаимодействиями в ацетоне.

Транспортные свойства электролитных растворов и механизм протекания в них многих процессов связаны с кинетической сольватацией. Кинетической сольватации ионов посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования. Большая часть экспериментальных исследований выполнена в воде и низших спиртах и ограничивается узким интервалом температур. В предыдущих работах [1,2] нами предложены новые количественные характеристики изменения динамической структуры растворителя в ближайшем окружении иона: аттракционный коэффициент трения (ζ^*) и параметр влияния иона на динамическую структуру растворителя (θ). Показано, что рассчитанные характеристики для однозарядных ионов в воде и в некоторых неводных растворителях хорошо коррелируют с энергией активации трансляционного движения ионов по Самойлову (ΔE_i). Используя предложенные ранее простые соотношения [1,2] и величины предельных молярных электрических проводимостей (ПМЭП) ионов (λ_0^i), можно с помощью кондуктометрии получить ценную информацию о динамике частиц в неводных растворах в широком диапазоне параметров состояния.

В данной работе по собственным [3] и литературным [4] данным о ПМЭП 1-1 электролитов в ацетоне рассчитаны при 223.15-318.15 К количественные характеристики ионной сольватации. При делении суммарных величин ПМЭП на ионные составляющие использовали числа переноса [4,5], при этом для указанного температурного интервала, следуя Крумгольцу [6], принимали их постоянными. Значения ионных ПМЭП представлены в табл. 1, 2.

Сопоставительный анализ экспериментальных изотерм $\lambda_0^i \eta^0 - 1/R_i$ и политерм $\lambda_0^i \eta^0 - T$ для однозарядных ионов в ацетоне и теоретически рассчитанных по уравнениям Стокса и Хаббарда-Онзагера (ХО) [7] для граничных условий прилипания и скольжения показал, что:

- а) теория ХО только качественно передает ход зависимости $\lambda_0^i \eta^0 - 1/R_i$;
- б) наибольшие отклонения от закона Стокса и теории ХО наблюдаются для ионов щелочных металлов;
- в) закон Стокса и теория ХО нечувствительны к знаку заряда иона;

г) теория ХО и закон Стокса лишь качественно описывают температурную зависимость $\lambda_0^0 \eta^0$.

Для анализа закономерностей изменения значений величин $\lambda_0^0 \eta^0$ под влиянием различных факторов используют два подхода: континуальную теорию диэлектрического трения и молекулярную теорию. В рамках обоих подходов общий коэффициент трения иона в растворе (ζ) представляется весьма сходным выражением:

$$\zeta = \zeta_v + \zeta^*, \quad (1)$$

где $\zeta_v = 4(6)\pi R_i \eta^0$ — вязкостная составляющая общего коэффициента трения (4 для граничных условий скольжения и 6 для условий прилипания), ζ^* — составляющая, связанная с ион-молекулярными взаимодействиями. В континуальных теориях [7] эта составляющая (диэлектрическое трение) определяется дополнительным диэлектрическим торможением, обусловленным диэлектрической релаксацией молекул растворителя, приводящей к локальной поляризуемости жидкости. В молекулярной теории [11] вторая составляющая (аттракционный коэффициент трения) соответствует притяжательному ион-молекулярному взаимодействию.

Вязкостная составляющая при обоих подходах в первом приближении приравнивается вязкостному коэффициенту трения для условий скольжения или прилипания. При теоретическом вычислении λ_0^0 обе теории приводят к различающимся результатам. В случае использования этих теорий для получения из экспериментальных величин составляющей ζ^* , связанной с ион-молекулярным взаимодействием, оба подхода приводят к одному и тому же результату. Поскольку молекулярная теория интерпретирует движение иона с микроскопических позиций в терминах ион-молекулярных взаимодействий и механизма движения молекул растворителя, ее использование при анализе экспериментальных величин коэффициента трения и его составляющих является перспективным. Для расчета аттракционного коэффициента трения уравнение (1) преобразуем к виду:

$$\zeta^* = \frac{z_i e F}{\lambda_i^0} - 4\pi R_i \eta^0, \quad (2)$$

где F — постоянная Фарадея, z — заряд иона.

Таблица 1. Значения λ_0^0 , ζ , ζ^* , ζ^*/ζ для однозарядных ионов в ацетоне при 298.15К

Ион	$R_i \cdot 10^{10}$, м	$\lambda_0^0 \cdot 10^4$, См·м ² /моль	$\zeta \cdot 10^{12}$, Н·с/м	$\zeta^* \cdot 10^{12}$, Н·с/м	ζ^*/ζ
Li ⁺	0.78[8]	72.52	2.132	1.830	0.86
Na ⁺	0.98[8]	74.60	2.072	1.693	0.82
K ⁺	1.33[8]	75.97	2.035	1.520	0.75
Rb ⁺	1.49[8]	76.10	2.037	1.455	0.71
Cs ⁺	1.69[8]	84.10	1.838	1.184	0.64
Cl ⁻	1.81[8]	143.68	1.076	0.376	0.35
Br ⁻	1.96[8]	126.25	1.224	0.466	0.38
I ⁻	2.20[8]	120.98	1.278	0.427	0.33
Me ₄ N ⁺	2.16[9]	126.25	1.224	0.389	0.32
SCN ⁻	1.95[10]	125.90	2.228	0.473	0.21
Pr ₄ N ⁺	3.35[9]	69.20	2.234	0.938	0.42
BPh ₄ ⁻	4.08[9]	69.20	2.234	0.655	0.17
Bu ₄ N ⁺	3.83[9]	60.75	2.545	1.065	0.42

Таблица 2. Значения λ_0^i , ζ , ζ_v , ζ^*/ζ для однозарядных ионов в ацетоне.

T, K	$\lambda_0^i \cdot 10^4$, см $\cdot$ м 2 /моль	$\zeta \cdot 10^{12}$, Н $\cdot$ с/м Na $^+$	$\zeta_v \cdot 10^{12}$, Н $\cdot$ с/м	ζ^*/ζ
278.15	60.64	2.549	0.463	0.82
283.15	64.30	2.403	0.439	0.82
288.15	67.49	2.291	0.417	0.82
293.15	71.10	2.173	0.398	0.82
298.15	74.60	2.072	0.379	0.82
303.15	78.00	1.982	0.362	0.82
308.15	81.97	1.886	0.347	0.82
318.15	90.01	1.717	0.319	0.81
K $^+$				
223.15	29.31	5.274	1.349	0.74
233.15	34.62	4.465	1.139	0.75
243.15	40.00	3.865	0.976	0.75
253.15	45.83	3.373	0.849	0.75
263.15	51.78	2.986	0.747	0.75
283.15	64.84	2.384	0.596	0.75
293.15	72.14	2.143	0.540	0.75
298.15	75.97	2.035	0.515	0.75
Bu $_4$ N $^+$				
223.15	23.11	6.689	3.884	0.42
233.15	27.50	5.621	3.279	0.42
243.15	31.85	4.848	2.812	0.42
253.15	36.64	4.219	2.444	0.42
263.15	41.43	3.731	2.151	0.42
278.15	49.61	3.116	1.810	0.42
283.15	51.40	3.008	1.717	0.43
288.15	55.13	2.804	1.632	0.43
293.15	56.68	2.727	1.554	0.43
298.15	60.75	2.545	1.482	0.43
308.15	66.50	2.325	1.355	0.43
318.15	72.48	2.133	1.248	0.43
I $^-$				
223.15	46.91	3.295	2.234	0.32
233.15	55.81	2.770	1.883	0.32
243.15	64.71	2.389	1.615	0.32
253.15	74.36	2.079	1.404	0.32
263.15	84.07	1.839	1.236	0.33
283.15	104.30	1.482	0.986	0.33
293.15	115.02	1.344	0.892	0.33
298.15	120.98	1.278	0.851	0.33
Br $^-$				
278.15	103.09	1.500	0.926	0.38
288.15	114.57	1.349	0.835	0.38
298.15	126.23	1.224	0.758	0.38
308.15	138.20	1.119	0.694	0.38
318.15	150.62	1.026	0.638	0.38
SCN $^-$				
223.15	43.81	3.182	1.977	0.38
233.15	51.81	2.694	1.669	0.38
243.15	60.23	2.332	1.431	0.39
253.15	69.07	2.035	1.245	0.39
263.15	78.30	1.801	1.095	0.39

Таблица 2 (продолжение).

T, K	$\lambda_i^0 \cdot 10^4,$ $cm \cdot m^2 / \text{моль}$	$\zeta \cdot 10^{12},$ $H \cdot c / m$	$\zeta^* \cdot 10^{12},$ $H \cdot c / m$	ζ^* / ζ
SCN⁻				
283.15	97.67	1.439	0.874	0.39
293.15	107.76	1.294	0.791	0.39
298.15	112.90	1.228	0.755	0.39
BPh₄⁻				
278.15	56.26	2.748	2.269	0.17
288.15	62.61	2.469	2.045	0.17
298.15	69.20	2.234	1.857	0.17
308.15	76.03	2.033	1.699	0.17
318.15	83.49	1.852	1.563	0.17

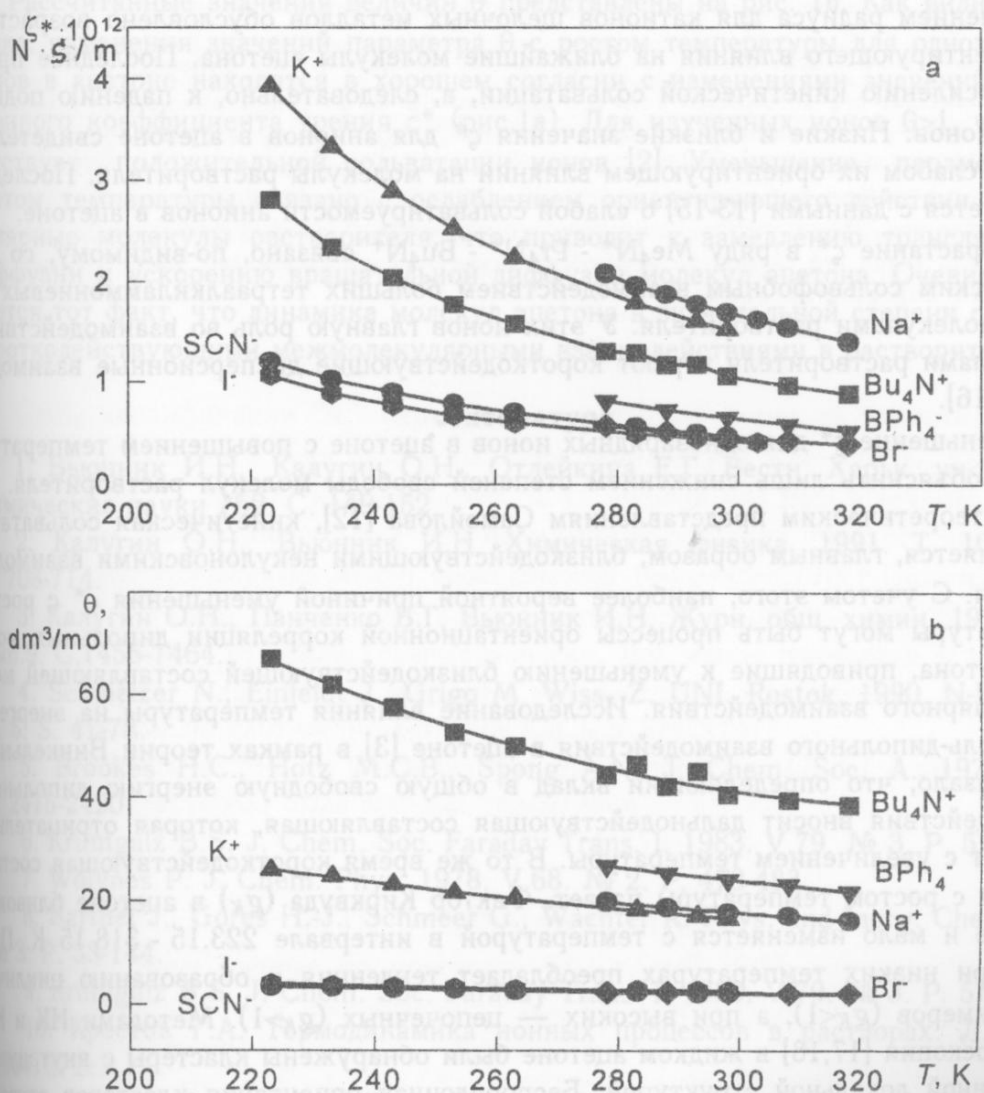


Рис. 1. Температурная зависимость ζ^* (а) и параметра θ (б) для однозарядных ионов в ацетоне.

В табл. 1 и 2 приведены значения величин общего, вязкостного и аттракционного коэффициентов трения, рассчитанные по уравнению (2) с использованием экспериментальных значений λ^0 , для однозарядных ионов в ацетоне. Политермы аттракционного коэффициента трения представлены на рис. 1а. Как видно из табл. 1, аттракционный коэффициент трения для изученных ионов больше нуля и с ростом температуры монотонно уменьшается (рис. 1а). Положительное значение ζ^* означает, что локальная вязкость вблизи ионов выше макроскопической вязкости чистого растворителя, т.е. что ионы сольватированы положительно. Как было показано ранее [1], величина ζ^* является количественной мерой влияния иона на динамику молекул растворителя, находящихся в его сольватной оболочке. При внедрении в структуру растворителя ион оказывает на нее двойственное противоположное влияние [12]: разрушение межмолекулярных связей в растворителе и формирование в первичной сольватной оболочке иона собственной структуры. Оба эти процесса взаимосвязаны, динамичны и зависят от природы иона, растворителя и температуры. Увеличение ζ^* при переходе от анионов к катионам, а также с уменьшением радиуса для катионов щелочных металлов обусловлено возрастанием ориентирующего влияния на ближайшие молекулы ацетона. Последнее приводит к усилению кинетической сольватации, а, следовательно, к падению подвижности ионов. Низкие и близкие значения ζ^* для анионов в ацетоне свидетельствуют о слабом их ориентирующем влиянии на молекулы растворителя. Последнее согласуется с данными [13-15] о слабой сольватируемости анионов в ацетоне.

Возрастание ζ^* в ряду Me_4N^+ - Pr_4N^+ - Bu_4N^+ связано, по-видимому, со специфическим сольвофобным взаимодействием больших тетраалкиламмониевых ионов с молекулами растворителя. У этих ионов главную роль во взаимодействии с молекулами растворителя играют короткодействующие дисперсионные взаимодействия [16].

Уменьшение ζ^* для однозарядных ионов в ацетоне с повышением температуры можно объяснить лишь снижением степеней свободы молекул растворителя. Согласно теоретическим представлениям Самойлова [12], кинетическая сольватация определяется, главным образом, близкодействующими некулоновскими взаимодействиями. С учетом этого, наиболее вероятной причиной уменьшения ζ^* с ростом температуры могут быть процессы ориентационной корреляции дипольных молекул ацетона, приводящие к уменьшению близкодействующей составляющей межмолекулярного взаимодействия. Исследование влияния температуры на энергию диполь-дипольного взаимодействия в ацетоне [3] в рамках теории Винкельмана показало, что определяющий вклад в общую свободную энергию дипольного взаимодействия вносит дальнедействующая составляющая, которая отрицательна и растет с увеличением температуры. В то же время короткодействующая составляющая с ростом температуры падает. Фактор Кирквуда (g_K) в ацетоне близок к единице и мало изменяется с температурой в интервале 223.15 - 318.15 К. При этом при низких температурах преобладает тенденция к образованию циклических димеров ($g_K < 1$), а при высоких — цепочечных ($g_K > 1$). Методами ИК и КР спектроскопии [17,18] в жидком ацетоне были обнаружены кластеры с внутримолекулярно-рядоченной локальной структурой. Беспорядочная ориентация кластеров относительно друг друга приводит к значениям g_K , близким к единице. Повышение температуры обуславливает постепенный переход циклических димеров к цепочечным. Указанные процессы способствуют увеличению скорости перестройки соль-

ватной оболочки ионов за счет повышения интенсивности обмена энергией между молекулами-осцилляторами, находящимися вблизи иона и в объеме растворителя. В табл. 1 и 2 представлены также доли вклада ζ^* в общий коэффициент трения ионов. Как видно из табл. 1 и 2, наибольший вклад в общее торможение вносят катионы щелочных металлов (от 64 до 86%). С увеличением температуры вклад аттракционной составляющей в общий коэффициент трения практически не изменяется.

В данной работе с использованием экспериментальных данных по λ_0^0 по методике, описанной ранее [2], рассчитан параметр θ влияния иона на динамическую структуру растворителя. Параметр θ представляет собой отношение эффективного значения произведения фактора Кирквуда на коэффициент взаимной корреляции поступательного и вращательного движения молекул ионного раствора к аналогичной величине для чистого растворителя:

$$\theta = (g_{KUD})^{\text{эф}} / (g_{KUD})^0. \quad (3)$$

Рассчитанные значения величин θ представлены на рис. 1б. Как видно из рисунка, изменения значений параметра θ с ростом температуры для однозарядных ионов в ацетоне находятся в хорошем согласии с изменениями значений аттракционного коэффициента трения ζ^* (рис. 1а). Для изученных ионов $\theta > 1$, что соответствует положительной сольватации ионов [2]. Уменьшение параметра θ с ростом температуры связано с ослаблением ориентирующего действия иона на полярные молекулы растворителя, что приводит к замедлению трансляционной диффузии и ускорению вращательной диффузии молекул ацетона. Очевидным является тот факт, что динамика молекул ацетона в значительной степени связана с короткодействующими межмолекулярными взаимодействиями в растворителе.

Литература

1. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.Г. Вестн. Харьк. ун-та. 1998. Химические науки №2. С. 149-152.
2. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Химическая физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 708-714.
3. Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1997. Т.67. Вып.9. С.1455-1464.
4. Schmelzer N., Einfeldt J., Grigo M. Wiss. Z. UNI. Rostok. 1990. N-Reihe 39. H. 5. S. 41-78.
5. Brookes H.C., Hotz M.C.B., Spong A.N. J. Chem. Soc. A. 1971. V.15. P. 2415-2420.
6. Krumgalz B.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V.79. № 3. P. 571-587.
7. Wolynes P. J. Chem. Phys. 1978. V.68. № 2. P. 473-483.
8. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Phys. and Inorg. Chem. 1983. № 3. P. 33-144.
9. Krumgalz B.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V.79. № 3. P. 571-587.
10. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.:Химия. 1984. 272с.
11. Wolynes P. Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V.31. P. 345-376.
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 192 с

13. Перелыгин И.С., Климчук М.А. Журн. физ. химии. 1975. Т.49. №1. С. 138-143.
14. Поддубная М.В., Булавина Н.Б., Тележенко И.В. Вестн. Харьк. ун-та. 1982. №236. С. 33-36.
15. Крумгалъз Б.С., Гержберг Ю.И., Деревская В.И., Грабер Д.Г., Церетели И.Ю. Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 1. С. 227-229.
16. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир. 1979. 712с.
17. Fini G., Mirone P. Spectr. Acta. (A). 1976. Vol. 32. № 3. P. 625-629.
18. Fini G., Mirone P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1974. № 11. P. 1776-1782.

Поступила в редакцию 25 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin, V.G.Panchenko, E.N.Svid. Influence of temperature on ionic solvation dynamics.

The quantitative characteristics (ζ^*, θ) of the ion influence on the dynamics of the closest solvent molecules are determined from the experimental λ_0^i by phenomenological schemes of molecular theory and relations between Hubbard-Onsager theory and Onsager-Kirkwood-Frelich dielectric theory. It is shown that the influence of cations on acetone molecular dynamics is greater than that of anions, and in so doing the influence decreases when temperature and size rise. These changes for cations are negligible. It is found that dynamic behaviour of molecules which are closest to solvent molecule ions are connected with short-range intermolecular interaction in acetone.

УДК 541.135

ТРАНСПОРТНЫЕ И РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА CaCl_2 В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25—125 °С

© 1998 В.Ф. Платухин, О.Н. Калугин, А.В.Крамаренко, И.Н. Вьюнник

В настоящей работе представлены результаты расчета предельных молярных ионных проводимостей и констант ассоциации CaCl_2 в диметилсульфоксиде в интервале температур 25—125 °С, определенных по собственным экспериментальным данным и развитому авторами методу многомерной нелинейной оптимизации.

В последнее время широко исследуются транспортные свойства несимметричных электролитов, в том числе и электрическая проводимость. В то же время, обработка кондуктометрических данных обычно проводится с различными нестрогими допущениями или с привлечением информации, полученной из дополнительного эксперимента. В данной работе излагается развитый нами метод, позволяющий избежать подобного рода неточностей. Метод применен для расчета предельных ионных проводимостей и констант ассоциации CaCl_2 в диметилсульфоксиде (ДМСО) в интервале температур 25—125 °С по собственным экспериментальным данным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CaCl_2 квалификации “ч.” перекристаллизовывали 6 раз из бидистиллированной воды и сушили в токе сухого HCl при температуре 250—300 °С, затем в вакууме при 80 °С. ДМСО квалификации “х.ч.” сушили над BaO в течение двух суток и затем дважды перегоняли при пониженном давлении. Чистоту контролировали по удельной электрической проводимости ($\kappa_{25^\circ\text{C}} = (3-5) \cdot 10^{-8}$ См/см) и плотности ($d_{25^\circ\text{C}} = 1.0930$ г/см³). Растворы в интервале $1.1 \cdot 10^{-4}$ — $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (30 концентраций) готовили гравиметрически. Все массы приводили к взвешиванию в вакууме. Для расчета молярных концентраций использовали экспериментальные данные по плотности растворов CaCl_2 в ДМСО [1].

Зависимость плотности растворов (d) от температуры (T , К) и концентрации ($\tilde{m}$, моль/кг раствора) была описана уравнением

$$d(T) = d_0(T) + B(T) \cdot \tilde{m}, \quad (1)$$

где

$$B(T) = -0.279514 + 0.0011636 \cdot T. \quad (2)$$

Литературные данные по плотности (d_0 , г/см³) [2,3], вязкости (η_0 , мПа·с) [2,4] и диэлектрической проницаемости (ϵ_0) [3] чистого ДМСО были аппроксимированы полиномами (3)-(5)

$$d_0(T) = -4.3725/T + 1.421451 - 1.044419 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (3)$$

$$\ln[\eta_0(T)] = -0.145425 \cdot T - 1.1002279 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2.804227 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 2.427792 \cdot 10^{-9} \cdot T^4, \quad (4)$$

$$\epsilon_0(T) = -4.3584 \cdot 10^6 / T^2 + 4.04966 \cdot 10^4 / T - 40.040. \quad (5)$$

Использованные при обработке кондуктометрических данных физические свойства ДМСО приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оптимальные значения R (нм) для CaCl_2 в ДМСО и физико-химические характеристики чистого ДМСО, рассчитанные по уравнениям 3-5.

$t, ^\circ\text{C}$	$d_0, \text{г/см}^3$	$\eta_0, \text{мПа}\cdot\text{с}$	ε_0	R при $V_j^{(2)} \neq 0, C_p^v = 0$	R при $V_j^{(2)} \neq 0, C_p^v \neq 0$
25	1.09539	1.99964	46.400	0.721*	0.737*
35	1.08542	1.65247	45.123	0.700	0.750
45	1.07543	1.39558	43.832	0.688	0.742
55	1.06540	1.20281	42.538	0.701	0.855
65	1.05535	1.05584	41.247	0.673	0.734
85	1.03518	0.85017	38.697	0.709	0.812
105	1.01494	0.70870	36.216	0.600	0.858
125	0.994634	0.58938	33.822	0.615*	0.874*

Растворы термостатировали в жидкостных термостатах с точностью $\pm 0.02 ^\circ\text{C}$. Сопротивление растворов измеряли в кондуктометрических ячейках с платинированными платиновыми электродами [5] на мосте переменного тока Р5085 при частоте 1кГц. Максимальная погрешность измерения сопротивления составила 0.2%. Ячейки были предварительно откалиброваны по водным растворам KCl при $25 ^\circ\text{C}$ [6]. Константы ячеек при других температурах вычисляли по уравнениям [6]

$$A(T) = A_{298} \left[1 + \frac{1}{A_{298}} \left(\frac{dA}{dT} \right) (T - 298.15) \right], \quad (6)$$

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dT} = \alpha_{gl} - 2\alpha_{Pt}, \quad (7)$$

где $\alpha_{gl} = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ и $\alpha_{Pt} = 9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ — температурные коэффициенты расширения стекла и платины соответственно.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для обработки экспериментальных данных была использована идея совокупного метода [7], заключающаяся в минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{k=1}^N \left(\lambda_k^{\text{exp}} - \lambda_k^{\text{theor}}(X) \right)^2 \quad (8)$$

экспериментальных значений молярной электрической проводимости растворов λ_k^{exp} (как функции молярной концентрации эквивалента c_k^{steh}) от теоретически рассчитанных λ_k^{theor}

$$\lambda_k^{\text{theor}}(X) = \frac{1}{c_k^{\text{steh}}} \sum_{j=1}^s (c_{kj} \cdot \lambda_{kj}) \quad (9)$$

по заданному вектору искомых параметров X .

Равновесные концентрации ионов (c_{kj}) рассчитывали по методу Бринкли [8] с учетом коэффициентов активности [7], исходя из заданной модели ионных равновесий.

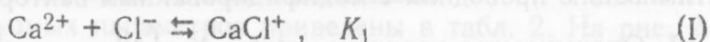
В качестве теоретического уравнения (9) использовали расширенное уравнение Ли—Уитона [9,10], которое в общем виде можно записать следующим образом

$$\lambda_{kj} = f(I_k, \lambda_j^0, \dots, \lambda_s^0, R), \quad (10)$$

где I_k — ионная сила k -ого раствора, λ_j^0 — предельная молярная проводимость эквивалента j -ого сорта ионов, R — параметр наибольшего сближения, одинаковый для всех ионов. С учетом ур. (10) вектор искомых параметров примет вид

$$X = (\lambda_1^0, \dots, \lambda_z^0, \lg K_1, \dots, \lg K_m, R). \quad (11)$$

Анализ литературных данных [11-13] по свойствам 2-1 электролитов в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью позволяет допустить, что CaCl_2 в ДМСО ассоциирован только по первой ступени



С учетом этого и вектор искомых параметров для данной системы примет вид

$$X = (\lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0, \lambda_{\text{Cl}^-}^0, \lambda_{\text{CaCl}^+}^0, \lg K_1, R). \quad (12)$$

Суть предлагаемого нами метода нахождения значений X , который является дальнейшим развитием ранее предложенного [14], заключается в следующем.

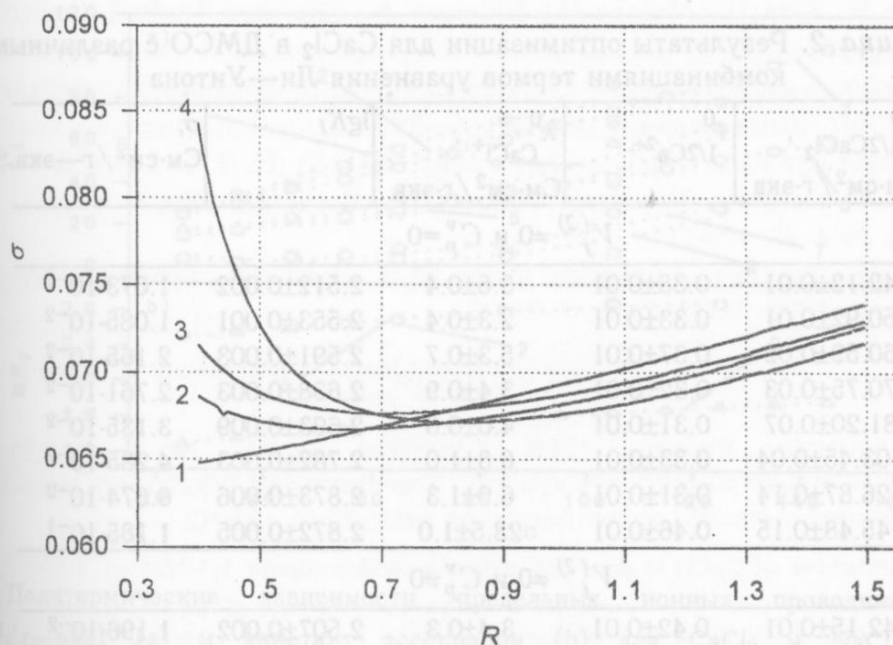


Рис. 1. Зависимость дисперсии аппроксимации σ ($\text{Cm} \cdot \text{cm}^2 / \text{г-экв}$) от параметра наибольшего сближения R (нм) для температуры 105°C : 1 — при $V_j^{(2)} = 0$ и $C_p^v = 0$, 2 — при $V_j^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v = 0$, 3 — при $V_j^{(2)} = 0$ и $C_p^v \neq 0$, 4 — при $V_j^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v \neq 0$.

1. Была проведена серия оптимизаций при фиксированных значениях R из интервала 0.4-1.5 нм для четырех вариантов Ли-Уитона, различающихся учетом термов $V_j^{(2)}$ и C_p^v (рис. 1). Положения минимума на зависимости дисперсии аппроксимации (σ) от R для двух комбинаций термов $V_j^{(2)}$ и C_p^v , рекомендованных Петибриджем для высокополярных растворителей [15], приведены в табл. 1. При температурах 25 и 125 °С минимумов не наблюдалось, поэтому значения R для этих температур были найдены путем экстраполяции полученных политермических зависимостей.

При оптимизации остальных четырех параметров ($\lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0, \lambda_{\text{Cl}^-}^0, \lambda_{\text{CaCl}^+}^0, \lg K_1$) из разных начальных приближений, как и в [14], наблюдалась жесткая корреляция $\lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$ между и $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$. Поэтому дальнейшую оптимизацию проводили с модифицированным вектором искомых параметров.

2. Оптимизация нового вектора $X = (\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0, t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0, \lambda_{\text{CaCl}^+}^0, \lg K_1)$ из разных начальных приближений, где $\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0$ — предельная молярная проводимость эквивалента CaCl_2 , $t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$ — предельное число переноса иона Ca^{2+} и $\lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0 = \lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0 \cdot t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = \lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0 - \lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$. Новый вектор позволяет раздельно находить более чувствительный ($\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0$) и менее чувствительный ($t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$) параметры.

Таблица 2. Результаты оптимизации для CaCl_2 в ДМСО с различными комбинациями термов уравнения Ли—Уитона

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0$ См·см ² /Г-эquiv	$t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$	$\lambda_{\text{CaCl}^+}^0$ См·см ² /Г-эquiv	$\lg K_1$	σ , См·см ² /Г-эquiv
$V_j^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v = 0$					
25	42.12±0.01	0.38±0.01	3.6±0.4	2.512±0.002	1.073·10 ⁻²
35	50.92±0.01	0.33±0.01	2.3±0.4	2.553±0.001	1.085·10 ⁻²
45	60.59±0.02	0.37±0.01	5.3±0.7	2.591±0.003	2.165·10 ⁻²
55	70.75±0.03	0.32±0.01	3.4±0.9	2.638±0.003	2.761·10 ⁻²
65	81.20±0.07	0.31±0.01	4.0±0.8	2.693±0.009	3.135·10 ⁻²
85	103.45±0.04	0.33±0.01	6.8±1.0	2.782±0.003	4.285·10 ⁻²
105	126.87±0.14	0.31±0.01	6.9±1.3	2.873±0.006	6.674·10 ⁻²
125	145.48±0.15	0.46±0.01	28.5±1.0	2.872±0.005	1.185·10 ⁻¹
$V_j^{(2)} \neq 0$ и $C_p^v \neq 0$					
25	42.15±0.01	0.42±0.01	3.4±0.3	2.507±0.002	1.196·10 ⁻²
35	50.95±0.01	0.36±0.01	1.7±0.3	2.547±0.001	1.080·10 ⁻²
45	60.60±0.02	0.39±0.01	4.2±0.8	2.588±0.002	2.170·10 ⁻²
55	70.78±0.03	0.36±0.01	5.2±0.9	2.644±0.003	2.747·10 ⁻²
65	81.10±0.05	0.41±0.02	8.6±1.3	2.671±0.006	4.252·10 ⁻²
85	103.44±0.05	0.33±0.01	5.2±1.4	2.780±0.003	4.601·10 ⁻²
105	127.27±0.13	0.46±0.01	26.1±0.8	2.886±0.006	8.635·10 ⁻²
125	145.49±0.15	0.46±0.01	28.2±0.9	2.878±0.005	1.179·10 ⁻¹

3. Усреднение малочувствительного параметра $t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$ по совокупности оптимизаций из различных начальных приближений.

4. Фиксирование $t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$ и R и определение редуцированного вектора $X = (\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0, \lambda_{\text{CaCl}^+}^0, \lg K_1)$. Усреднение $\lg K_1$ и $\lambda_{\text{CaCl}^+}^0$ по совокупности оптимизаций из различных начальных приближений.

5. Фиксирование R , $\lg K_1$ и $\lambda_{\text{CaCl}^+}^0$ и оптимизация $X = (\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0, t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0)$ из разных начальных приближений. Усреднение $\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0$ и $t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$.

6. Оптимизация вектора $X = (\lambda_{1/2\text{CaCl}_2}^0, t_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0, \lambda_{\text{CaCl}^+}^0, \lg K_1)$ из полученного выше значения X в качестве начального приближения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов искомых параметров приведены в табл. 2. На рис. 2 (а) приведены политермические зависимости для предельных ионных проводимостей и констант ассоциации для CaCl_2 и NaCl [16, 17] в ДМСО. Анализ табл. 2 и рис. 2 показывает, что полученные значения ионных проводимостей почти совпадают между собой для различных вариантов уравнения Ли-Уитона и удовлетворительно согласуются с литературными данными (для иона Cl^-) [16]. Из рис. 2 (б) также видно, что температурные зависимости константы ассоциации равновесия (I) для CaCl_2 и константы ионной ассоциации для NaCl в ДМСО имеет сходный характер.

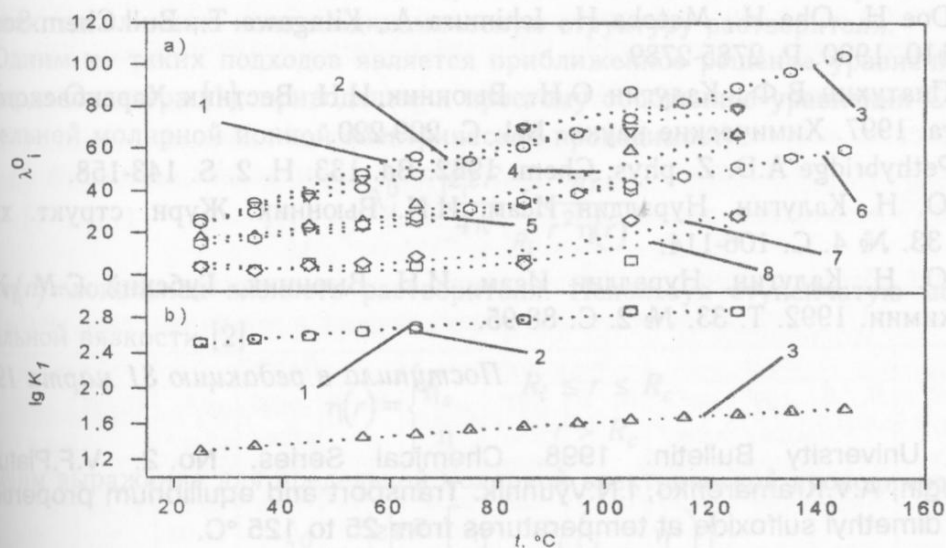


Рис. 2. Политермические зависимости предельных ионных проводимостей (λ_i^0 , $\text{см}^2\text{-см}^2/\text{г-экв}$) (а) и констант ассоциации (б) для CaCl_2 и NaCl в ДМСО. (а): 1— $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v \neq 0$), 2— $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v = 0$), 3— $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ [15], 4— $\lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v \neq 0$), 5— $\lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v = 0$), 6— $\lambda_{\text{Na}^+}^0$ [15], 7— $\lambda_{\text{CaCl}^+}^0$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v \neq 0$), 8— $\lambda_{\text{CaCl}^+}^0$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v = 0$); (б): 1— $\lg K_1$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v = 0$), 2— $\lg K_1$ ($V_j^{(2)} \neq 0$, $C_p^v \neq 0$), 3— $\lg K$ (NaCl) [15].

Литература

1. Горобец М.А., Калугин О.Н. Вестник Харьковского Университета, 1997. Химические науки. №1. С. 120-125.
2. Bicknell Roy T.M., Davies D.B., Lawrence K.G. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 1595-1601.
3. Физика и физико-химия жидкостей. Под ред. Филиппова Л.П., Шахпаронова М.И. Изд-во. Моск. Ун-та. 1980. Вып. 4. 168 с.
4. Голубнов Ю.В., Личкина Р.И., Золотова Л.Л. Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55. №3. С. 702—703.
5. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Г. Брауэра. М.. Мир. 1985. 360 с.
6. J. Barthel, F. Feuerlein, N. Neueder, R. Wachter. J. Solut. Chem. 1980. V. 9. №3. P. 209-219.
7. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 7. С.1633-1637.
8. Бугаевский А.А. Расчет химических равновесий в растворе. Харьков. Высшая школа. 1980. 135 с.
9. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. №4. P. 743-766.
10. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. №8. P. 1456-1482.
11. Libus W., Pastewski R., J.Solution Chem. V. 17. №1. 1988. P. 59-66.
12. Gillespie S. E., Oscarson J. L., Chen X., Izatt R. M., Pando C. J.Solution Chem. V. 21. №8. 1992. P. 761-788.
13. Doe H., Ohe H., Matoba H., Ichimura A., Kitagawa T., Bull.Chem.Soc.Jpn., V. 63. №10. 1990. P. 2785-2789.
14. Платухин В.Ф., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Вестник Харьковского университета. 1997. Химические науки. №1. С. 209-220.
15. Pethybridge A.D. Z. phys. Chem. 1982. Bd. 133. H. 2. S. 143-158.
16. О. Н. Калугин, Нурэддин Исам, И.Н. Вьюнник. Журн. структ. химии. 1992. Т. 33. № 4. С. 106-114.
17. О. Н. Калугин, Нурэддин Исам, И.Н. Вьюнник, Губский С.М. Журн. структ. химии. 1992. Т. 33. № 2. С. 88-95.

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. V.F.Platukhin, O.N.Kalugin, A.V.Kramarenko, I.N.Vyunnik. Transport and equilibrium properties of CaCl_2 in dimethyl sulfoxide at temperatures from 25 to 125 °C.

The conductances of CaCl_2 in dimethyl sulfoxide with molarity $1.1 \cdot 10^{-4} - 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ have been measured over the temperature range from 25 to 125°C. The experimental data have been analysed using the Lee-Wheaton equation for unsymmetrical electrolytes and the method of non-linear many-dimension optimisation designed by authors. The comparison of limiting ion conductances and the association constants of CaCl_2 and NaCl are reported.

УДК 541.13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРЕДЕЛЬНОЙ МОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

© 1998 П.В.Ефимов, И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин, А.М.Жолновач

С использованием приближенного обобщенного уравнения Стокса, ступенчатой модели вязкости и уравнения Аррениуса из температурной зависимости предельной молярной электрической проводимости ионов рассчитаны значения предэкспоненциального множителя (ПМ) и разности энтальпии активации вязкого течения (РЭАВТ) в сольватном слое и в объеме растворителя. РЭАВТ хорошо коррелирует с ΔE_i (теория Самойлова), B (уравнение Джонса–Долла) и с аттракционным коэффициентом трения. Зависимости ПМ и РЭАВТ от радиуса иона описаны эмпирическими уравнениями. Параметры этих уравнений могут характеризовать сольватирующую способность растворителей.

Предельная молярная ионная электрическая проводимость (λ_i^0) является одной из наиболее важных и достаточно надежно экспериментально определяемых характеристик иона в растворе. Теоретическое описание предельной молярной электрической проводимости во многих случаях основывается на модификации уравнения Стокса. Отклонения экспериментальных данных от теоретических приписываются влиянию иона на динамическую структуру растворителя.

Одним из таких подходов является приближенное решение уравнений теории Хаббарда–Онзагера [1], приводящее к простому обобщению уравнения Стокса для предельной молярной ионной электрической проводимости:

$$\lambda_i^0 = \frac{|z|eF}{4\pi} \int_{R_i}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \eta(r)}, \quad (1)$$

где $\eta(r)$ — локальная вязкость растворителя. Используя ступенчатую модель для локальной вязкости [2]

$$\eta(r) = \begin{cases} \eta_s & R_i \leq r \leq R_c \\ \eta & r > R_c \end{cases}, \quad (2)$$

получим выражение для предельной молярной электрической проводимости [3]

$$\lambda_i^0 = \frac{|z|eF}{4\pi\eta R_i} \left[\frac{\eta}{\eta_s} + \frac{R_i}{R_c} \left(1 - \frac{\eta}{\eta_s} \right) \right]. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) η_s — некоторое эффективное значение вязкости, постоянное до характеристического расстояния R_c , отличающееся от макроскопического значения вязкости (η). Расстояние R_c рассчитывается как сумма кристаллографического радиуса иона [4] и диаметра молекулы растворителя, определяемого из молярного объема

$$R_c = R_i + \sqrt[3]{\frac{6M}{\pi \rho N_a}} \quad (4)$$

После преобразования уравнения (3) получим

$$\frac{\eta_s}{\eta} = \frac{\frac{R_c}{R_i} - 1}{\frac{4\pi\lambda_i^0 \eta R_c}{|z|eF} - 1} \quad (5)$$

Величина η_s / η может служить количественной оценкой воздействия иона на динамику молекул растворителя.

Предлагаемая ниже интерпретация данной величины основана на предположении, что объемная (η) и локальная (η_s) вязкость описываются уравнением Аррениуса

$$\eta = B \cdot \exp\left(\frac{\Delta H^\#}{RT}\right), \quad \eta_s = B_s \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_s^\#}{RT}\right), \quad (6.a, 6.b)$$

где B , B_s , $\Delta H^\#$ и $\Delta H_s^\#$ — предэкспоненциальные множители и энтальпии активации вязкого течения в объеме и в сольватном слое радиусом R_c , соответственно. Из уравнений (6a, 6b) следует:

$$\frac{\eta_s}{\eta} = \frac{B_s}{B} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_s^\# - \Delta H^\#}{RT}\right) \quad (7)$$

Из экспериментальных данных по температурной зависимости предельной молярной ионной электрической проводимости однозарядных ионов в воде [5], ацетонитриле [6], диметилсульфоксиде [7] и этиленгликоле [8] по уравнениям (4,5) нами рассчитан параметр η_s / η . Величина η_s / η с ростом радиуса иона плавно уменьшается от нескольких десятков для иона лития до значений, близких к единице, для тетраалкиламмониевых ионов. Методом наименьших квадратов по уравнениям (6,7) рассчитаны параметры B_s / B , $\Delta \Delta H^\# = \Delta H_s^\# - \Delta H^\#$ (табл. 1).

Таблица 1. Предэкспоненциальные множители, разность энтальпий активации вязкого течения ур.(7) и энтальпия активации вязкого течения в сольватном слое ур.(6b).

Ион	R_i ·10 ¹⁰ , м	Вода			Этиленгликоль			ДМСО			Ацетонитрил		
		B_s/B	$\Delta H^\#$, кДж/ моль	$\Delta H_s^\#$, кДж/ моль	B_s/B	$\Delta H^\#$, кДж/ моль	$\Delta H_s^\#$, кДж/ моль	B_s/B	$\Delta H^\#$, кДж/ моль	$\Delta H_s^\#$, кДж/ моль	B_s/B	$\Delta H^\#$, кДж/ моль	$\Delta H_s^\#$, кДж/ моль
Li ⁺	0.78	13.8	0.38	15.35	16.64	-1.56	29.40	7.74	3.06	15.26	11.88	2.43	9.67
Na ⁺	0.98	9.13	-1.42	13.55	10.18	-2.91	28.05	4.69	1.88	14.08	-	-	-
K ⁺	1.33	6.76	-3.53	11.44	7.11	-4.32	26.64	2.89	1.64	13.84	4.55	1.03	8.27
Rb ⁺	1.49	6.49	-4.04	10.93	5.85	-4.34	26.62	-	-	-	4.08	0.87	8.11
Cs ⁺	1.65	6.11	-4.23	10.74	4.32	-3.84	27.12	2.36	0.79	12.99	-	-	-
Me ₄ N ⁺	3.47	1.96	-2.38	12.59	1.00	-1.04	29.92	-	-	-	1.31	-0.27	6.97
Et ₄ N ⁺	4.52	1.60	-0.82	14.15	0.63	0.54	31.50	0.62	0.94	13.14	1.03	0.17	7.41
Bu ₄ N ⁺	4.94	0.62	3.95	18.92	0.75	0.76	31.72	0.57	1.73	13.93	1.29	0.24	7.48
Cl ⁻	1.81	2.79	-2.56	12.41	0.37	-4.00	26.96	1.02	1.10	13.30	2.31	0.60	7.84
Br ⁻	1.96	3.06	-3.17	11.80	0.35	-4.08	26.88	1.07	0.88	13.08	2.14	0.46	7.70
I ⁻	2.20	2.63	-3.20	11.77	-	-	-	0.97	0.77	12.97	1.83	0.32	7.56
ClO ₄ ⁻	2.40	2.42	-2.85	12.12	-	-	-	-	-	-	1.97	-0.24	7.00
BPh ₄ ⁻	4.80	-	-	-	0.75	0.76	30.20	0.84	1.83	14.03	0.95	1.46	8.70

Зависимость $\Delta H_s^\# - \Delta H^\#$ от R_i проходит через минимум. Сравнение с аналогичными зависимостями для ΔE_i [9], коэффициента B (уравнение Джонса-Дола) [10] и аттракционного коэффициента трения ζ_{at} [11] показывает, что наблюдается однозначная корреляция с данным параметром. Последнее свидетельствует о том, что значение $\Delta H^\#$ также может характеризовать динамику ионной сольватации. При этом отметим, что разность энтальпий активации вязкого течения не зависит от температуры.

Определяющий вклад в величину η_s / η вносит предэкспоненциальный множитель B_s / B . Учитывая различные подходы [12] к описанию множителя B (ур. 6), можно сделать заключение, что параметр B_s / B , по всей видимости, отражает различие плотности упаковки и порядка расположения молекул растворителя в сольватном слое радиуса R_c и объеме. На этом основании было выбрано эмпирическое соотношение, связывающее предэкспоненциальный множитель B_s / B с радиусом (R_i) иона

$$\frac{B_s}{B} = \left(\frac{Y}{R_i} \right)^2 \quad (8)$$

В таком случае Y — эффективный радиус иона, для которого $B_s/B=1$, то есть факторы, влияющие на плотность упаковки и пространственное расположение молекул в сольватном слое по сравнению с чистым растворителем, одинаковы или взаимно скомпенсированы.

Из температурной зависимости вязкости чистого растворителя по уравнению (6.а) и рассчитанным значениям параметра $\Delta H^\#$ определены эффективные энтальпии активации вязкого течения растворителя в сольватном слое R_c . Следуя подходу Самойлова [9], значение $\Delta H_s^\#$ было описано эмпирическим уравнением

$$\Delta H_s^\# = \Delta H^\# + Z_0 + \frac{Z_1}{R_i^2} + Z_2 \cdot R^2 \quad (9)$$

где $\Delta H^\#$ имеет то же значение, что и в ур. (6), а коэффициенты Z_0 , Z_1 , Z_2 (табл. 2) характеризуют изменение потенциального барьера под влиянием иона. Близость значений $\Delta H^\#$ и $\Delta H_s^\#$ (диметилсульфоксид и ацетонитрил) и их различие (вода и этиленгликоль), по всей видимости, свидетельствует о структурных изменениях в ближней сольватной оболочке иона в растворителях с водородными связями.

Таблица 2. Параметры ур.(9), Y (ур.8) для однозарядных катионов и $\Delta H^\#$ (ур.6)

Растворитель	$\Delta H^\#$, кДж/моль	Z_0 , кДж/моль	$Z_1 \cdot 10^{20}$, кДж·м ² /моль	$Z_2 \cdot 10^{-20}$, кДж/м ² ·моль	$Y \cdot 10^{10}$, м
Вода	14.97 ± 0.27	-7.21 ± 0.56	4.74 ± 0.56	0.423 ± 0.035	3.06 ± 0.11
Этиленгликоль	30.96 ± 0.62	-5.30 ± 0.58	2.03 ± 0.66	0.240 ± 0.036	3.24 ± 0.05
Диметилсульфоксид	12.20 ± 0.22	0	1.74 ± 0.32	0.055 ± 0.020	2.17 ± 0.04
Ацетонитрил	7.24 ± 0.36	0	1.43 ± 0.57	0	2.74 ± 0.06

Недостаточность надежных экспериментальных данных по температурной за-

висимости предельной молярной электрической проводимости ионов с зарядом больше единицы не позволяет рассмотреть в данном аспекте влияние заряда на динамику сольватации. Несовершенство модели, а также некоторый произвол в выборе R_c и теоретическая необоснованность ур. (8, 9) не дают возможность определить физический смысл эмпирических параметров. Однако можно сделать предположение, что изменение энтальпии активации вязкого течения под влиянием иона определяется вкладами, условно характеризующими электростатические взаимодействия (Z_1), структурно-динамические процессы (Z_2), а также перераспределение водородных связей (Z_0).

Полученные данные позволяют на качественном уровне оценить влияние изменения структуры (B_s/B) и энергии активации ($\Delta H_S^\# - \Delta H^\#$) на динамику ионной сольватации, а параметры Z_0 , Z_1 , Z_2 и Y могут охарактеризовать сольватирующую способность растворителей.

Литература

1. Wolynes P. An. Rev. Phys. Chem. 1980. V.31. P. 345–376.
2. Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R. J. Phys. Chem. 1983. V.87. №25. P. 5071–5083.
3. Reddy M.R., Berkowitz M. J. Solut. Chem. 1988. V.17. №12. P. 1183–1191.
4. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия. 1989. 256 с.
5. Kay R.L., Evans D.F., J. Phys. Chem.. 1966. V.77. №7. P. 2325–2335.
6. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. Ж. физич. химии. 1997. Т.66. №8. С.2201–2208.
7. Нур Эддин Эсам. Влияние межчастичных взаимодействий и температуры на ассоциацию и электрическую проводимость 1-1 электролитов в диметилсульфоксиде: Дис. ... к-та хим. наук-Харьков, 1992.–160 с.
8. Лебедь А.В. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств растворов 1-1 электролитов в этиленгликоле: Дис. ... к-та хим. наук-Харьков, 1994.–180 с..
9. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 179 с.
10. Jenkins H.D.R., Marcus Y., Chem. Rev.1995. V.95. P. 2695–2724.
11. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1986. V.90 P. 3026.
12. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир. 1976. 294с.

Поступила в редакцию 3 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. P.V.Efimov, I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin, A.M.Zholnovach. The evaluation of ion solvation parameters from the temperature dependence of limiting conductivity.

From the temperature dependence of ion molar limiting conductivity the pre-exponential multiplier and the difference of viscous flowing activation enthalpy (DVFAE) in solvation shell and in bulk solvent have been calculated with using of general approximate Stokes equation, step model of viscosity and Arrhenius equation. DVFAE well correlates with values of ΔE_i (Samoilov's theory), B (Jones-Dole equation) and attraction friction coefficient. The dependence of pre-exponential multiplier and DVFAE on ion radius is described by empirical equations. The parameters of this equations can characterize the solvation ability of solvents.

УДК 541.135

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ДИЭТИЛТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ АМИДАХ. РАЗДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА B УРАВНЕНИЯ ДЖОНСА-ДОЛА НА ИОННЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

© 1998 Т.Ю.Мирная, В.А.Подольяно, А.Г.Николайчук, Т.Н.Святская

Вычислены коэффициенты B уравнения Джонса-Дола для растворов диэтилтиофосфатов лития, натрия, калия, тетрабутиламмония, тетрафенилбората тетрабутиламмония в гексаметилфосфортриамиде и этих же солей, за исключением литиевой, в диметилформамиде при 278-318К. Коэффициенты разделены на ионные составляющие. Значения этих коэффициентов для всех исследованных растворов положительны и значительно больше в гексаметилфосфортриамиде, чем в диметилформамиде. Для диэтилтиофосфат-иона значение B значительно меньше, чем для остальных ионов.

Обычно данные о вязкости растворов интерпретируют с использованием эмпирического уравнения Джонса-Дола [1]:

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc, \quad (1)$$

в котором η_r — относительная вязкость раствора, A — коэффициент, учитывающий межионное взаимодействие, теоретическое выражение для которого получено Фалькенгагеном [2] на основании теории Дебая-Хюккеля, а B — член, учитывающий все остальные виды взаимодействий, главным образом ион-растворитель.

Из полученных нами экспериментальных данных о вязкости растворов диэтилтиофосфатов лития, натрия, тетрабутиламмония в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и диэтилтиофосфатов натрия, калия и тетрабутиламмония в диметилформамиде (ДМФ), а также тетрафенилбората тетрабутиламмония в обоих растворителях при 278-318 К [3] с использованием метода наименьших квадратов определены значения коэффициента B уравнения Джонса-Дола (табл.1).

Точность их определения составляет 1-6%. Полученные нами значения коэффициента B для тетрафенилбората тетрабутиламмония согласуются с литературными данными [4,5]. Их положительные значения свидетельствуют о структуроукрепляющем действии ионов на растворитель, об увеличении микровязкости растворителя вблизи ионов, причем это действие практически не зависит от температуры в ДМФ и несколько ослабевает с увеличением температуры в ГМФТА.

Таблица 1. Коэффициенты B (л/моль) уравнения Джонса-Дола для растворов солей в ДМФ и ГМФТА

Электролит	ДМФ					ГМФТА				
	278	288	298	308	318	278	288	298	308	318
$[(C_2H_5O)_2PSO]$	-	-	-	-	-	1.81	1.65	1.52	1.44	1.39
$[Li(C_2H_5O)_2PSO]$	0.77	0.78	0.79	0.78	0.82	1.63	1.52	1.39	1.24	1.19
$[Na(C_2H_5O)_2PSO]$	0.76	0.75	0.75	0.74	0.73	1.44	1.42	1.26	1.22	1.17
$[K(C_2H_5O)_2PSO]$	1.00	1.00	0.98	0.98	0.96	1.83	1.71	1.57	1.50	1.42
$[Bu_4N][Ph_4B]$	1.92	1.94	1.92	1.92	1.94	3.04	2.96	2.90	2.84	2.74

Видно также, что электролит оказывает более сильное влияние на ГМФТА, чем на ДМФ, что можно связать с большим значением дипольного момента молекул ГМФТА и, вследствие этого, с более сильным ион-молекулярным взаимодействием. С этим же, вероятно, связано и более значительное ослабление этого взаимодействия в ГМФТА с ростом температуры из-за усиления теплового движения молекул растворителя.

Для учета вклада в ион-молекулярное взаимодействие отдельных ионов мы разделили коэффициент B на ионные составляющие, как это было предложено в литературе [6,7], с использованием соотношения:

$$\frac{B_i(\text{Bu}_4\text{N}^+)}{B_i(\text{Ph}_4\text{B}^-)} = \frac{R(\text{Bu}_4\text{N}^+)}{R(\text{Ph}_4\text{B}^-)}, \quad (2)$$

где R — эффективные радиусы ионов. Полученные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2. Ионные коэффициенты B_i в ДМФ и ГМФТА

Ионы	ДМФ					ГМФТА				
	278	288	298	308	318	278	288	298	308	318
Li^+	-	-	-	-	-	1.34	1.27	1.25	1.21	1.20
Na^+	0.65	0.67	0.69	0.68	0.75	1.16	1.14	1.12	1.06	1.00
K^+	0.64	0.64	0.65	0.64	0.68	0.97	1.04	0.99	0.99	1.02
$[\text{Bu}_4\text{N}]^+$	0.88	0.89	0.88	0.88	0.89	1.36	1.33	1.30	1.27	1.23
$[\text{Ph}_4\text{B}]^-$	1.04	1.03	1.04	1.04	1.04	1.68	1.63	1.60	1.57	1.51
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OPSO}]^-$	0.12	0.11	0.10	0.10	0.07	0.47	0.38	0.27	0.23	0.19

Как и для солей в целом, ионные коэффициенты B_i имеют большие значения в ГМФТА, чем в ДМФ. То же можно сказать и об их температурной зависимости.

Величины B_i для ионов щелочных металлов согласуются с обычными представлениями об их сольватации в зависимости от их радиуса и поляризующего действия. Значение B_i для тетрабутиламмоний-иона, имеющего гораздо больший радиус, оказалось близким к значениям B_i для ионов щелочных металлов, что объясняется, вероятно, гораздо более слабой сольватацией этого иона.

Наиболее интересным и неожиданным представляется полученное значение B_i для диэтилтиофосфат-иона, которое оказалось существенно меньше, чем для всех остальных ионов, в том числе и для тетрафенилборат-иона. Эффективные размеры тетрафенилборат- и диэтилтиофосфат-ионов близки. Симметричный тетраэдрический тетрафенилборат-ион имеет эффективный диаметр 1.05 нм. Эффективный размер — расстояние между крайними атомами водорода этильных групп иона $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSO}^-$, определенное нами методом молекулярной механики [8], составляет 0.98 нм.

Очень низкое, хотя и положительное значение B_i для диэтилтиофосфат-иона можно связать с его несимметричной формой (он имеет форму изогнутого стержня, в центре которого находится отрицательно заряженная группа PSO). Кроме того, в литературе есть мнение [9], что ГМФТА способен сольватировать как катионы, так и крупные, легко поляризуемые анионы, к числу которых можно отнести и диэтилтиофосфат-ион. Однако такое объяснение слишком общо и вряд ли может быть признано вполне удовлетворительным.

Литература

1. Jones G., Dole M. J. Amer. Chem. Soc. 1929. V.51. P.2950-2964.
2. Falkenhagen H., Vernon E.L. Phyllos. Mag. 1932. V. 14. P.537-565.
3. Мирна Т.Ю. Рівноважні та транспортні властивості розчинів солей моноціофосфору в неводних середовищах. Дис.канд. хім. наук. ХДУ, Харків. 1996. 170 с.
4. Gill D.S., Chauhan M.S., Sekhri M.B. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. V. 78. P.3461-3466.
5. Sacco A., Della-Monica M., Angelo D.G. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1983. P.I. V. 79, № 11. P.2631-2638.
6. Крумгалыц Б.С. Журн. хим. физики. 1973. №7. С.1691-1693.
7. Lawrence K.G., Sacco A. J. Chem. Soc. Faraday Trans.I. 1983. V. 79. P. 615-624.
8. Lipkovitz V.B., Naylor A.M., Melchior W.B. Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. № 22. P. 2297-2300.
9. Alexander R., Co E.C.F., Parker A.J., Broxton T.J. J.Am.Chem.Soc. 1968. V.90. № 19. P. 5049-5069.

Поступила в редакцию 31 марта 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. № 2. T.Yu.Mirnaya, V.A.Podolyanko, A.G.Nikolaichuk, T.N.Svyatskaya. The viscosity of solutions of diethylthiophosphoric acid salts in organic amides. Separation of *B* coefficient of Jones-Dole equation into ionic contributions.

B coefficient of Jones-Dole equation has been determined for solutions of lithium, sodium, potassium and tetrabutylammonium salts of diethylthiophosphoric acid and tetrabutylammonium tetraphenylborate at hexamethylphosphortriamide and same salts without lithium at dimethylformamide and have been separated into ionic contributions. The coefficients are positive in all cases and have greater values in hexamethylphosphortriamide. The *B* value for diethylthiophosphate-ion is smaller than for other ions.

УДК: 541.135.2

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СМЕШАННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ — ВОДА

© 1998 А.П.Красноперова, О.Ю.Фатенко

Методами волюмометрии и диэлькометрии исследованы плотность и диэлектрическая проницаемость водных растворов 1,2-пропиленгликоля во всем диапазоне концентраций и в интервале температур 288.15 К — 323.15 К. Выполнены расчеты избыточных величин указанных свойств.

Водные растворы 1,2-пропиленгликоля широко используются в современной фармации для приготовления пенных препаратов, мазей и эмульсий. Поэтому исследование свойств водных растворов 1,2-пропиленгликоля, в частности, особенностей характера межчастичных взаимодействий в них является важным этапом на пути создания новых лекарственных препаратов.

Настоящая работа посвящена изучению химических свойств водных растворов 1,2-пропиленгликоля в интервале температур 288.15 К — 323.15 К и во всей области концентраций с использованием методов волюмометрии и диэлькометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смешанных растворов использовались бидистиллированная вода и 1,2-пропиленгликоль, который подвергался двукратной перегонке при пониженном давлении по стандартной методике [2]. Качество растворителя контролировали по плотности ($\rho_{25^\circ\text{C}}=1.0328$ г/мл) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{25^\circ\text{C}}=29.0$). Растворы готовились гравиметрическим методом.

Плотность определялась пикнометрически с помощью пикнометров емкостью ≈ 20 мл, которые калибровались по дважды перегнанной воде. Термостатирование осуществлялось с точностью ± 0.05 К. Точность определения плотности составляла $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Полученные данные представлены в таблице 1 и хорошо согласуются с литературными при температурах 298.15 К и 308.15 К [1].

Таблица 1. Плотность водных растворов 1,2-пропиленгликоля (г/мл) в интервале температур 288.15 К — 323.15 К

Массовая доля 1,2- пропилен гликоля	Молярн. доля 1,2- пропилен гликоля	Температура, К							
		288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
0	0	0.9990	0.9979	0.9970	0.9955	0.994	0.9922	0.9902	0.9881
0.1	0.026	1.0068	1.0048	1.0038	1.0021	0.9999	0.9976	0.9951	0.9924
0.2	0.056	1.0159	1.0131	1.0117	1.0096	1.0072	1.0045	1.0016	0.9990
0.3	0.092	1.0256	1.0227	1.0203	1.0177	1.0152	1.0124	1.0093	1.0067
0.4	0.136	1.0342	1.0312	1.0286	1.0256	1.0224	1.0195	1.0163	1.0131
0.5	0.191	1.0411	1.0380	1.0351	1.0316	1.0282	1.0249	1.0214	1.0179
0.6	0.262	1.0453	1.0422	1.0393	1.0359	1.0323	1.0287	1.0249	1.0212
0.7	0.356	1.0468	1.0437	1.0406	1.0372	1.0338	1.0301	1.0262	1.0224

Таблица 1 (продолжение).

Массовая доля 1,2- пропилен гликоля	Молярн. доля 1,2- пропилен гликоля	Температура, К							
		288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
0.8	0.486	1.0475	1.0442	1.0409	1.0372	1.0336	1.0299	1.0257	1.0219
0.9	0.681	1.0442	1.0407	1.0371	1.0333	1.0296	1.0258	1.0217	1.0179
0.95	0.818	1.0426	1.0391	1.0354	1.0316	1.0278	1.0241	1.0199	1.0162
1	1	1.0397	1.0363	1.0328	1.0292	1.0255	1.0218	1.0177	1.0140

Диэлектрические свойства смесей 1,2-пропиленгликоль — вода определялись с помощью диэлькометра ОН-301, емкостным методом, на частоте 3 МГц. Ячейку калибровали по бидистиллированной воде. Термостатирование ячейки проводилось с точностью ± 0.05 К. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость водных растворов 1,2-пропиленгликоля в интервале температур 288.15 К — 323.15 К

Массовая доля 1,2- пропилен гликоля	Молярн. доля 1,2- пропилен гликоля	Температура, К							
		288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
0	0	82.1	80.2	78.2	76.4	74.8	73.2	71.5	69.8
0.1	0.026	78.4	76.2	74.2	72.3	71.2	69.1	67.4	65.9
0.2	0.056	74.7	72.7	70.6	68.7	67.3	65.6	64.0	62.4
0.3	0.092	70.2	68.4	66.6	64.7	63.2	61.7	60.2	58.7
0.4	0.136	65.4	63.7	62.0	60.3	58.8	57.3	55.9	54.6
0.5	0.191	60.5	58.8	57.1	55.7	54.2	52.8	51.6	50.3
0.6	0.262	54.9	53.3	51.9	50.5	49.1	47.9	46.7	45.4
0.7	0.356	49.1	47.7	46.4	45.0	43.9	42.8	41.7	40.5
0.8	0.486	43.3	42.1	40.8	39.6	38.6	37.5	36.5	35.5
0.9	0.681	37.3	36.1	35.0	33.8	32.9	32.0	31.1	30.1
0.95	0.818	34.2	33.1	32.0	30.9	30.0	29.1	28.2	27.4
1	1	31.1	30.0	29.0	28.0	27.2	26.4	25.7	25.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость плотности и диэлектрической проницаемости от состава нелинейная, что свидетельствует о том, что изучаемая система не подчиняется закону Рауля.

С точки зрения исследования межчастичных взаимодействий в смешанных растворителях интерес представляет рассмотрение зависимостей избыточных величин указанных свойств от состава.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны величины избыточного молярного объема смесей 1,2-пропиленгликоль — вода (V_M^E) и избыточной диэлектрической проницаемости (ϵ^E).

Процесс образования растворов сопровождается сжатием, о чем свидетельствуют отрицательные значения отклонений молярных объемов от аддитивности. Величина сжатия составляет более 1% от молярного объема, что говорит о значительном взаимодействии между компонентами. Как видно из рис. 1, зависимость избыточных молярных объемов от состава растворителя носит экстремальный характер. Минимум полученной зависимости находится в области 0.33 молярных долей 1,2-пропиленгликоля. С ростом температуры глубина мини-

мума несколько уменьшается, однако его положение не претерпевает значительных изменений.

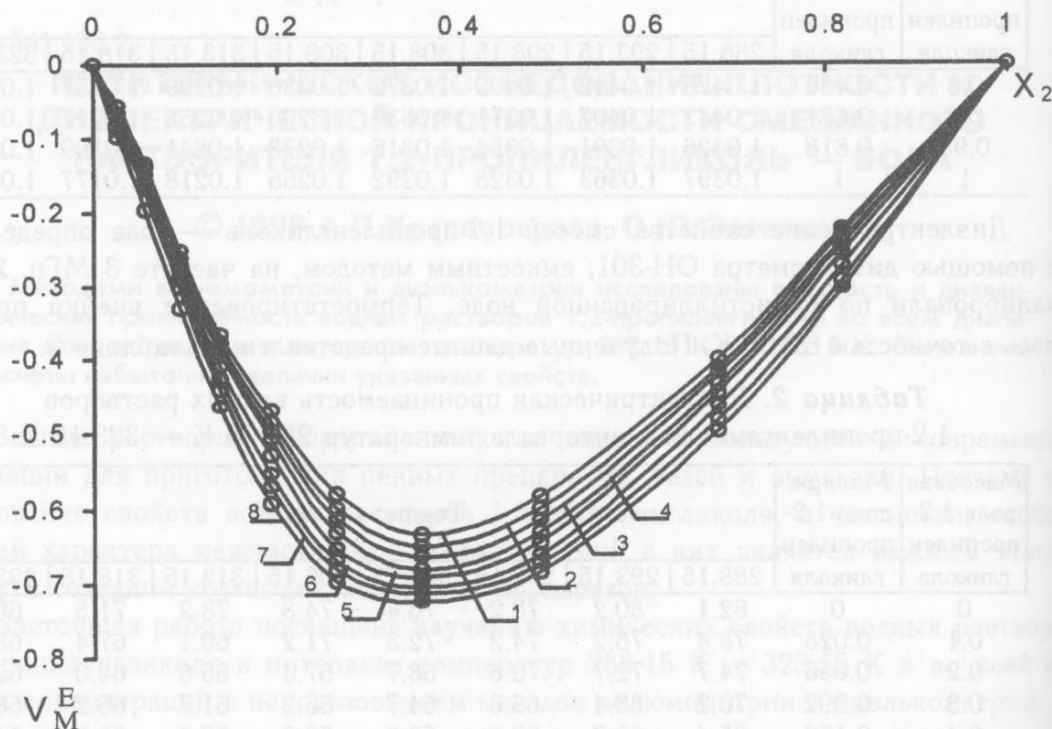


Рис.1. Зависимость избыточных молярных объемов (V_M^E) растворов 1,2-пропиленгликоль — вода от состава: 1 — 323.15 К, 2 — 318.15 К, 3 — 313.15 К, 4 — 308.15 К, 5 — 303.15 К, 6 — 298.15 К, 7 — 293.15 К, 8 — 288.15 К; X_2 — молярная доля 1,2-пропиленгликоля

Зависимость V_M^E от состава несимметрична, что может объясняться не только наличием специфических взаимодействий, но и образованием структурных модификаций молекул воды вокруг молекул 1,2-пропиленгликоля (эффект образования "айсберга").

Как известно [3], диэлектрические свойства смешанных растворов неэлектролитов коррелируют с теми свойствами, которые непосредственно зависят от межмолекулярного взаимодействия.

В изученной нами системе $\epsilon^E > 0$, что может быть связано с ориентационным упорядочением в системе, образованием комплексов, у которых $\mu_{\text{вмп}}^2 > \mu_1^2 + \mu_2^2$, или возникновением цепочечных ассоциатов [4].

С целью перехода к единой с избыточными объемами шкале состава нами рассчитаны избыточные молярные диэлектрические проницаемости (ϵ_M^E), обоснование использования которых приведено в работе Афанасьева и Крестова [5]. Это позволило установить состав, соответствующий образующемуся в системе комплексу.

Как видно из рис. 2, положение минимума соответствует образованию в смешанном растворителе комплекса стехиометрического состава $C_3H_6(OH)_2 \cdot 2H_2O$, что согласуется с данными о величинах избыточного молярного объема V_M^E .

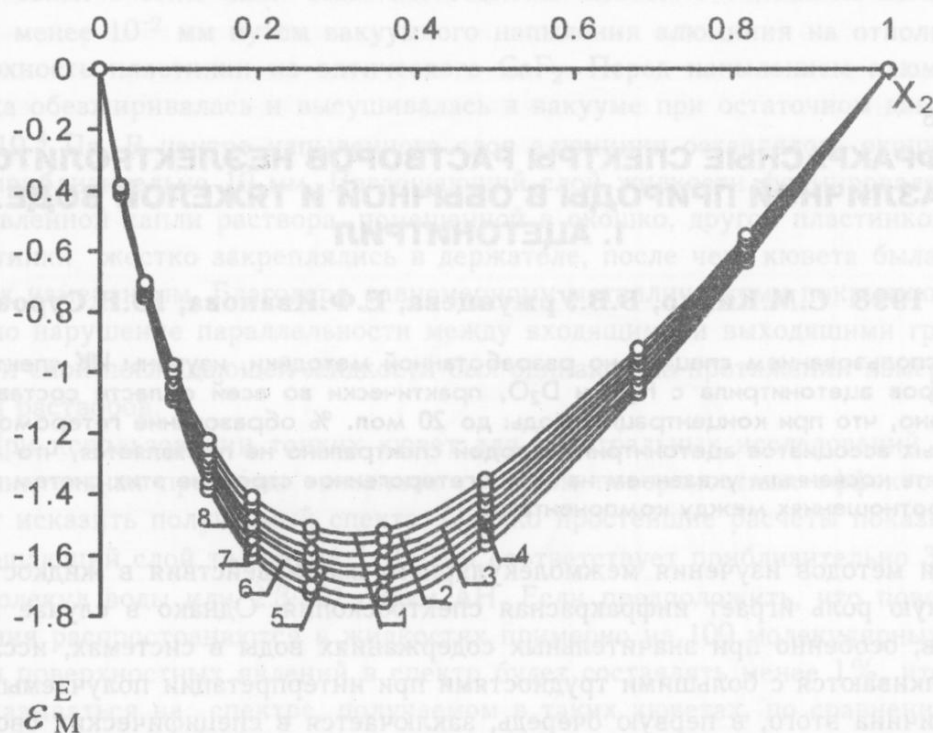


Рис.2 Зависимость избыточных молярных диэлектрических проницаемостей (ϵ_M^E) растворов 1,2-пропиленгликоль — вода от состава: 1 — 323.15 К, 2 — 318.15 К, 3 — 313.15 К, 4 — 308.15 К, 5 — 303.15 К, 6 — 298.15 К, 7 — 293.15 К, 8 — 288.15 К; X_2 — молярная доля 1,2-пропиленгликоля.

Литература

1. Чистяков Ю. В., Егорова И. В. Термодинамика и строение растворов. Иванов. хим.-технол. ин-т. 1879. С. 51.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во Ин. лит. 1958.
3. Sabesan R., Voradarajan R., Sargurumoorthy M. Adv., Mol. Relax. and Interact., Process. 20. 1981. №3, P. 137-148.
4. Шахпаронов М. И., Галиярова Н. М. Физика и физико-химия жидкостей. М. 1980. №4. С. 75-101.
5. Афанасьев В. Н., Крестов Г. А. Докл. АН СССР. Т. 269. 1983. №3. С. 620-623.

Поступила в редакцию 28 апреля 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemical Series. No. 2. A.P.Krasnopyorova, O.Yu.Fatenko. Polythermic study of densities and permittivity of the mixed solvent 1,2-propyleneglycol — water.

Densities and static dielectric permittivity of water — 1,2-propyleneglycol mixtures have been measured over the entire composition range at different temperatures from 288.15 K — 323.15 K. On the basis of the obtained experimental data the deviations of dielectric permittivity, molar dielectric permittivity and molar volumes have been calculated from additivity of mixing.