

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 72
июнь
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КИСЛЕНКО В.М., ОЛІЙНИК Л.П. Розчинність комплексів міді (II), нікелю (II) та кобальту (II) у присутності йонів амонію і альгіну 67
- КАЛІНІЧЕНКО І.О., ВИЩЕРЕВИЧ І.В. Комплексоутворення Cu (II) з 4-(2-піридилазо)-резорцином 71
- ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СІВАЧЕК Т.Є., МАКОВЕЦЬКИЙ В.П. Спектроскопічне дослідження комплексоутворення піридинових сполук з йодом 75
- КЛЮЧКО Г.О., БАРВИНЧЕНКО В.М., ТУРОВ В.В. Супрамолекулярні взаємодії в системі імуноглобулін—вода—кремнезем 80
- ПЕРЛОВА О.В., ШИРИКАЛОВА А.О., МЕНЧУК В.В. Адсорбція хлоридів діалкіламонію свіжоосадженим гідроксидом уранілу 86

Електрохімія

- НЕЧИПОРУК В.В., БЕРЛАДИН І.В., ТКАЧУК М.М. Математична модель осциляцій струму при катодному осадженні металів 93
- БАЗЕЛЬ Я.Р., ЛОМАГА Б.М., КУЛАКОВА Т.О. Новий аурум-селективний електрод з пластифікованою мембраною 98

Аналітична хімія

- ЧМИЛЕНКО Ф.О., ХУДЯКОВА С.М., ВИШНІКІН А.Б. Комплексоутворення осмію (VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном у кислому середовищі 102
- КРИЧМАР С.Й., МІШЕКІН А.О. Інжекційне визначення редоксидомішок з біамперометричною індикацією 106

Хімія високомолекулярних сполук

- АЛЕКСЄЄВА Т.Т., БАБКІНА Н.В., ГРИЩУК С.І., ЯРОВА Н.В., ЛПАТОВ Ю.С. Вплив старіння модифікованих напів-ВПС (ПУ/ПС) на їх в'язкопружні та теплофізичні властивості 110
- ШОЛУДЧЕНКО Л.І., ГЕТЬМАНЧУК Ю.П. Фоточутливі олігомери на основі флуоренілвмісних діолів 115
- ЖЕЛТОНОЖСЬКА Т.Б., ДЕМЧЕНКО О.В., КУНИЦЬКА Л.Р., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Вплив молекулярної маси щеплень на систему водневих зв'язків і стан у розчинах прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту 118
- ЛАЗУТІНА О.М., ВОЛОШИНЕЦЬ В.А., МАКЕДОНСЬКИЙ О.О., СТАХУРСЬКИЙ О.Д. Синтез та властивості естерів на основі тетраметиленгліколю 125

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КИСЛЕНКО В.Н., ОЛИЙНЫЙ Л.П. Растворимость комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) в присутствии ионов аммония и альгина	67
КАЛИНИЧЕНКО И.Е., ВЫЩЕРЕВИЧ И.В. Комплексообразование Cu (II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином	71
ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Е., МАКОВЕЦКИЙ В.П. Спектроскопическое исследование комплексообразования пиридиновых соединений с иодом	75
КЛЮЧКО А.А., БАРВИНЧЕНКО В.Н., ТУРОВ В.В. Супрамолекулярные взаимодействия в системе иммуноглобулин—вода—кремнезем	80
ПЕРЛОВА О.В., ШИРЬКАЛОВА А.А., МЕНЧУК В.В. Адсорбция хлоридов диалкиламмония свежесаженым гидроксидом уранила	86

Электрохимия

НЕЧИПОРУК В.В., БЕРЛАДИН И.В., ТКАЧУК М.М. Математическая модель осцилляций тока при катодном осаждении металлов	93
БАЗЕЛЬ Я.Р., ЛОМАГА Б.М., КУЛАКОВА Т.О. Новый аурум-селективный электрод с пластифицированной мембраной	98

Аналитическая химия

ЧМИЛЕНКО Ф.А., ХУДЯКОВА С.Н., ВИШНИКИН А.Б. Комплексообразование осмия (VI) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном в кислой среде	102
КРИЧМАР С.И., МИШЕКИН А.А. Инжекционное определение редоксипримесей с биамперометрической индикацией	106

Химия высокомолекулярных соединений

АЛЕКСЕЕВА Т.Т., БАБКИНА Н.В., ГРИЩУК С.И., ЯРОВАЯ Н.В., ЛИПАТОВ Ю.С. Влияние старения модифицированных полу-ВПС (ПУ/ПС) на их вязкоупругие и теплофизические свойства	110
ШОЛУДЧЕНКО Л.И., ГЕТМАНЧУК Ю.П. Фоточувствительные олигомеры на основе флуоренилсодержащих диолов	115
ЖЕЛТОНОЖСКАЯ Т.Б., ДЕМЧЕНКО О.В., КУНИЦКАЯ Л.Р., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Влияние молекулярной массы прививок на систему водородных связей и состояние в растворе привитых сополимеров полиакриламида к поливинилового спирту	118
ЛАЗУТИНА О.М., ВОЛОШИНЕЦ В.А., МАКЕДОНСКИЙ О.А., СТАХУРСКИЙ А.Д. Синтез и свойства эфиров на основе тетраметиленгликоля	125

Contents № 6

Inorganic and Physical Chemistry

KISLENKO V.N., OLIINYK L.P. Solubility of the complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) in the presence of ammonium and algin	67
KALINICHENKO I.Ye., VYSHCHEREVICH I.V. Complex formation of Cu (II) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol	71
PONOMARENKO S.P., BOROVNIKOV Yu.Ya., SIVACHEK T.Ye., MAKOVETSKII V.P. Spectroscopic study of complex formation of pyridine compounds with iodine	75
KLYUCHKO A.A., BARVINCHENKO V.N., TUROV V.V. Supramolecular interactions in the system immunoglobulin—water—silica	80
PERLOVA O.V., SHIRYKALOVA A.A., MENCHUK V.V. Dialkylammonium chlorides adsorption by freshly precipitated uranyl hydroxide	86

Electrochemistry

NECHYPORUK V.V., BERLADYN I.V., TKATCHUK M.M. Mathematical model of current oscillations during the cathode sedimentation of metals	93
BAZEL Ya.R., LOMAGA B.M., KULAKOVA T.O. Novel gold-selective electrode with plasticized membrane	98

Analitical Chemistry

CHMILENKO F.O., KHUDYAKOVA S.M., VYSHNIKIN A.B. Complexing osmium (VI) with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone in acidic medium	102
KRICHMAR S.J., MISHEKIN A.A. Injection definition redox admixture with biamperometric indication	106

Chemistry of High-Molecular Compounds

ALEKSEEVA T.T., BABKINA N.V., GRISHCHUK S.I., YAROVAYA N.V., LIPATOV Yu.S. Effect of ageing of modified semi-penetrating polymer networks (PU/PS) on their viscoelastic and thermophysical properties	110
SHOLUDCHENKO L.I., GETMANCHUK Yu.P. Photosensitive oligomers based on fluorenyl-containing diols	115
ZHELTONOZHSKAYA T.B., DEMCHENKO O.V., KUNITSKAYA L.R., SYROMYATNIKOV V.G. Effect of molecular weight of grafts on the system of hydrogen bonds and the state in solution of polyacrylamide to poly(vinyl alcohol) graft copolymers	118
LAZUTINA O.N., VOLOSHINETS V.A., MACEDONSKII O.A., STACHURSKII A.D. Synthesis and properties of tetramethylene glycol based ethers	125

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 541.12

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ АММОНИЯ И АЛЬГИНА

Исследовано влияние pH среды на растворимость комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) в присутствии ионов аммония и альгина. Показано, что ионы этих металлов образуют комплексы как с аммиаком, так и с альгином при pH выше 7. Растворимость ионов металлов уменьшается с увеличением pH до 7—7.5, а затем возрастает. Найдены константы неустойчивости комплексов ионов этих металлов с альгином при pH 2. Рассчитаны теоретические кривые концентрации комплексов ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с гидроксильным ионом и аммиаком и их растворимость в воде при различных pH среды. По разнице между экспериментально найденными и теоретически полученными концентрациями ионов металлов в растворе в присутствии альгина рассчитаны константы неустойчивости комплексов ионов металлов с альгином при разных pH среды.

Карбоксилсодержащие полимеры используют для осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов [1] и их разделения [2]. При взаимодействии полимеров, содержащих карбоксильные группы, с ионами переходных металлов образуются, как правило, нерастворимые в воде частицы больших размеров, скорость оседания которых значительно больше, чем мелкодисперсных гидроксидов металлов. Кроме того, эти частицы адсорбируют не прореагировавшие ионы металлов, снижая их концентрацию в растворе. Исследование взаимодействия ионов меди (II) с полиметакриловой кислотой показало [3—5], что в зависимости от концентрации реагентов, pH раствора и его ионной силы ионы меди (II) образуют комплексы с одной или двумя карбоксильными группами метакриловой кислоты. При взаимодействии ионов меди (II) с акриловой кислотой и ее сополимерами с акрилонитрилом количество связанной меди (II) снижается с уменьшением количества карбоксильных групп в сополимере, а при мольном отношении акриловой кислоты к акрилонитрилу меньше 0.78 ионы меди (II) практически не связываются с полимером [6]. Концентрация связанных ионов меди(II) снижается с увеличением концентрации полиакриловой кислоты в системе, достигая минимума при мольном отношении карбоксильных групп к связанным ионам меди (II), равном 2. Увеличение молекулярной массы полимера при взаимодействии с ионами переходных металлов свидетельствует [5, 7] об образовании мостиков между макромолекулами. Дан-

ная работа посвящена исследованию взаимодействия ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с альгином в присутствии ионов аммония и альгина при различных pH среды.

Промышленный альгинат натрия промывали концентрированной соляной кислотой до полного удаления ионов железа. Процесс контролировали по реакции ионов железа с гексацианоферратом и гексацианоферритом калия в промывной жидкости. Осадок альгина промывали дистиллированной водой до pH раствора над осадком, близким к 2, и высушивали при комнатной температуре. Для исследований использовали безводный сульфат меди (II) и кристаллогидраты сульфата никеля (II) и хлорида кобальта (II) марки х.ч., 25 %-й водный раствор аммиака.

С целью исследования комплексообразования ионов металлов с альгином получали 1.0 %-й раствор альгината натрия с pH, близким к 8, к которому приливали рассчитанный объем 5 %-го раствора металла. pH полученной смеси доводили 10 %-й соляной кислотой до 2. Объем смеси доводили дистиллированной водой до необходимого и полученную смесь выдерживали в течение суток. После этого при необходимости pH полученной смеси коррелировали до 2 ± 0.2 . Осадок центрифугировали при 8000 с^{-1} в течение 20 мин, а к полученному раствору приливали 25 %-й раствор аммиака до образования аммиачных комплексов металлов. Концентрацию ионов металлов в растворе находили по оптической плотности растворов аммиачных комплексов, которую измеря-

ли при длине волны 540, 490 и 580 нм для комплексов меди (II), кобальта (II) и никеля (II) соответственно и рассчитывали по калибровочным кривым. Концентрацию связанных ионов металлов рассчитывали по разнице между их начальной концентрацией и концентрацией в растворе.

Для исследования осаждения ионов металлов готовили раствор альгината аммония с pH 9 и 10 %-е растворы аммиачных комплексов металлов. Полученные растворы сливали в заданных соотношениях, pH полученных смесей доводили до заданного с точностью ± 0.2 10 %-й соляной кислотой и смесь выдерживали в течение 24 ч. При необходимости в дальнейшем pH смеси корректировали. Полученную дисперсию центрифугировали и к раствору прибавляли 25 %-й раствор аммиака. Концентрацию ионов металла определяли и рассчитывали по методике, описанной выше.

Изменение окраски растворов аммиачных комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) при потенциометрическом титровании показало, что как в воде, так и в водном растворе альгината аммония распад аммиачных комплексов происходит в диапазоне pH между 8 и 7 (рис. 1). При pH ниже 7 образуются осадки гидроксидов металлов, которые растворяются при pH ниже 4. Следует отметить, что при титровании альгината аммония наблюдается скачок pH в области между 7.0 и 5.5, а при pH ниже 2.5 в осадок выпадает альгиновая кислота.

Исследование растворимости ионов металлов при разложении их аммиачных комплексов

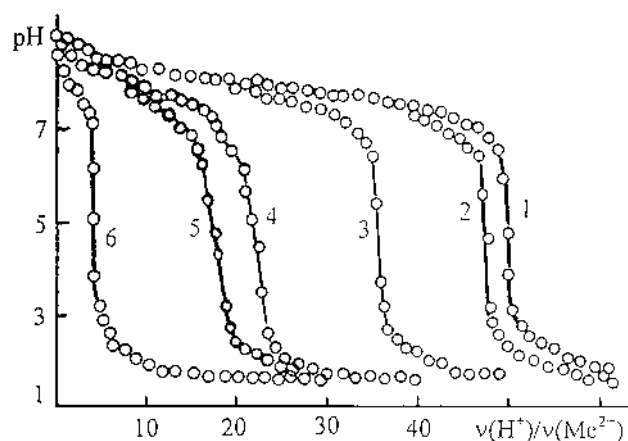


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования аммиачных комплексов никеля (II) (2), меди (II) (4), кобальта (II) (6) и их смесей с альгинатом аммония (1, 5, 3) 0.1 N соляной кислотой при концентрации альгината аммония 3.1 г/л, иона меди (II) 6.2 (4, 5), иона кобальта (II) 5.2 (1, 6) и никеля (II) 7.2 ммоль/л (2, 3).

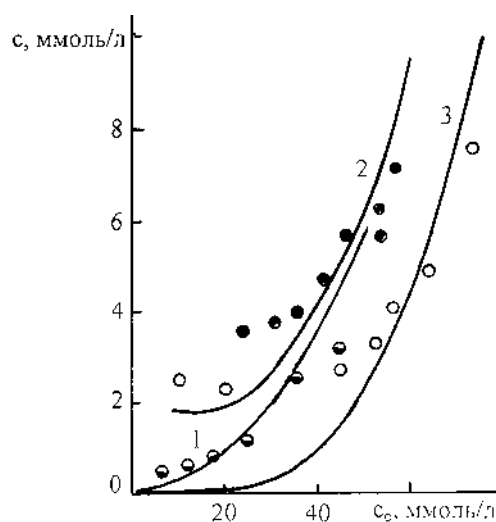


Рис. 2. Зависимость концентрации иона меди (II) (1), никеля (II) (2) и кобальта (II) (3) в растворе от начальной концентрации аммиачных комплексов металлов в растворе 6.25 г/л альгината аммония при pH 7.5. Точками обозначены экспериментальные данные. Кривые рассчитаны по уравнениям (6), (8)—(10).

в присутствии альгина показало (рис. 2), что концентрация ионов металлов в растворе изменяется мало при увеличении начальной концентрации аммиачных комплексов до 20—30 ммоль/л и pH 7.5. При концентрации аммиачных комплексов металлов выше 30—40 ммоль/л концентрация их ионов в растворе резко увеличивается. Очевидно, это связано со значительным увеличением концентрации ионов аммония в растворе.

Исследование зависимости концентрации растворенных ионов металла в присутствии ионов аммония и альгина от pH среды показало (рис. 3), что минимальная концентрация растворенных ионов металлов наблюдается в диапазоне pH от 6.5 до 8. Растворимость ионов металлов увеличивается в ряду: медь (II), кобальт (II), никель (II).

При взаимодействии альгината натрия с водорастворимыми солями металлов (pH среды в пределах от 4 до 8, соотношение концентрации звеньев альгина и ионов металлов выше 6—12) образуются водорастворимые комплексы альгината с ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II). При более низком соотношении из раствора выпадают гидроксиды металлов и их комплексы с альгином.

Поэтому для исследования реакции комплексообразования альгина с ионами металлов pH полученной смеси доводили соляной кислотой до 2 и смесь выдерживали в течение суток. При данном pH гидроксиды металлов практически полностью

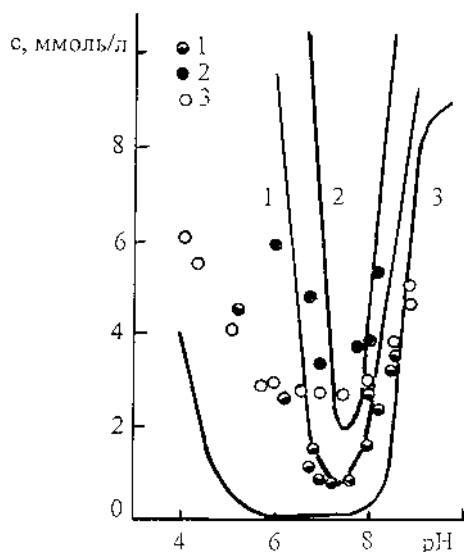
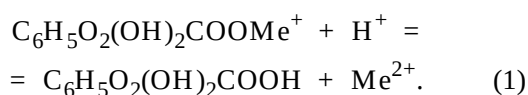


Рис. 3. Зависимость концентрации иона меди (II) (1), никеля (II) (2) и кобальта (II) (3) в растворе от pH среды при начальной концентрации альгината аммония 6.2 г/л и аммиачных комплексов никеля (II) 21.7, кобальта (II) 10.5 и меди (II) 18.8 ммоль/л. Точками обозначены экспериментальные данные. Кривые рассчитаны по уравнениям (6), (8)—(10).

растворялись, а комплексы металлов с альгином оставались в дисперсной фазе. Исследования показали, что отношение концентрации ионов металлов, связанных альгином, к начальной концентрации мономерных звеньев альгина в смеси близко к 1 при начальных концентрациях ионов металлов, значительно превышающих концентрацию альгина. Это позволило предположить, что в равновесии при pH, близком к 2, реакция протекает в соответствии с уравнением:



В состоянии равновесия соотношение концентраций реагентов в смеси определяется выражением:

$$\begin{aligned} [\text{Me}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{COOH}]_0 - [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{COOMe}^+] = \\ = K_p [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{COOMe}^+][\text{H}^+], \end{aligned} \quad (2)$$

где $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{COOMe}^+]$ — концентрация иона металла, связанного с мономерным звеном альгина, $[\text{Me}^{2+}]$ — концентрация иона металла в растворе, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{COOH}]_0$ — исходная концентрация мономерных звеньев альгина в смеси, K_p — константа неустойчивости комплекса металла с альгином.

Как видно из рис. 4, экспериментальные

данные по взаимодействию ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с альгином хорошо описываются уравнением (2) при pH 2. Коэффициенты корреляции прямых равны 0.927, 0.959 и 0.970, величины $K_p[\text{H}^+]$ составляют $(2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$, $(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ и $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ моль/л для меди (II), никеля (II) и кобальта (II) соответственно.

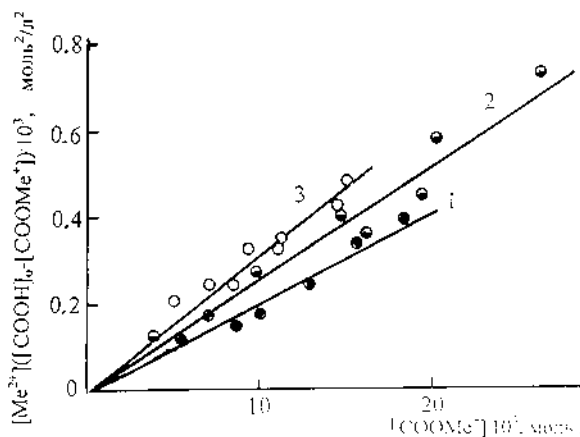
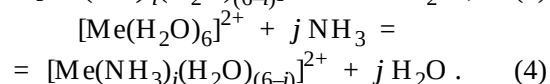
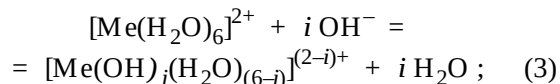


Рис. 4. Зависимость произведения концентрации аквакомплекса металла на концентрацию связанных альгином ионов металлов от концентрации связанных альгином ионов никеля (II) (1), меди (II) (2) и кобальта (II) (3) при концентрации альгина 9—12 г/л и pH 2.

Равновесие в системе, содержащей ионы металла, аммиак, альгин и воду при различных pH среды, можно описать системой уравнений:



Равновесная концентрация аммиака и гидроксида аммония в растворе зависит от pH среды и может быть рассчитана по уравнению:

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \cdot 10^{(\text{pH}-9.25)}, \quad (5)$$

где $14 - \text{p}K_a = 9.25$, $\text{p}K_a = 4.75$ для реакции $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

Константы неустойчивости продуктов реакций (3), (4) известны [8] и это позволяет рассчитать концентрации этих соединений:

$$\begin{aligned} [\text{Me}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}]^{(2-i)+} = \\ = [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot 10^{i(\text{pH}-14)+\text{p}K_{ni}}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$[\text{Me}(\text{NH}_3)_j(\text{H}_2\text{O})_{(6-j)}]^{2+} =$$

$$= [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{NH}_3]^j \cdot 10^{pK_{nj}}, \quad (7)$$

где K_{ni} и K_{nj} — константы неустойчивости гидроксокомплексов и аминоккомплексов металлов.

С учетом выражения (5) уравнение (7) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} & [\text{Me}(\text{NH}_3)_j(\text{H}_2\text{O})_{(6-j)}]^{2+} = \\ & = [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{NH}_4^+]^j \cdot 10^{\{j(\text{pH}-9.25)+pK_{nj}\}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Суммарная концентрация ионов металла в смеси с учетом уравнений (6), (8) равна:

$$\begin{aligned} & [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{2+} = \\ & = [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{2+} \left(1 + \sum_{i=1}^n 10^{\{i(\text{pH}-14)+pK_{ni}\}} + \right. \\ & \left. + \sum_{j=1}^m [\text{NH}_4^+]^j \cdot 10^{\{j(\text{pH}-9.25)+pK_{nj}\}} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{2+}$ — начальная концентрация иона металла, введенного в смесь, n и m — максимальное количество ионов гидроксида и молекул аммиака, которые могут участвовать в комплексообразовании с ионом металла.

Суммарная концентрация ионов аммония в смеси равна:

$$\begin{aligned} & [\text{NH}_4^+]_0 = [\text{NH}_4^+] (1 + 10^{(\text{pH}-9.25)}) + \\ & + [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{2+} \left(\sum_{j=1}^m j [\text{NH}_4^+]^j \cdot 10^{\{j(\text{pH}-9.25)+pK_{nj}\}} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

где $[\text{NH}_4^+]_0$ — начальная концентрация ионов аммония и аммиака, в том числе и связанного в аминоккомплексах металлов, введенных в систему.

Решением системы уравнений (9) и (10) итерационным методом с учетом известных констант нестойкости гидроксо- и аминоккомплексов металлов [8] при изменении концентрации ионов металлов и аммония в растворе от 10^{-9} до их начальных значений найдены значения величин концентраций аквакомплекса металла и иона аммония в растворе. Выражение (5) позволило рассчитать концентрацию аммиака или гидроксида аммония в растворе, выражения (6) и (8) — концентрации гидроксокомплексов и аминоккомплексов в растворе. Как видно из рис. 5, концентрации аквакомплекса иона меди (II) падает с увеличением pH от 7 до 10. Концентрации гидроксокомплексов меди (II), а также ее аммиачных комплексов, содержащих от 1 до 3 молекул аммиака, проходят через максимум с увеличением pH смеси от 4 до 10. Концентрация аминоккомплексов меди (II) с четырьмя молекулами аммиака увеличивается при pH выше 8. Аналогичная картина

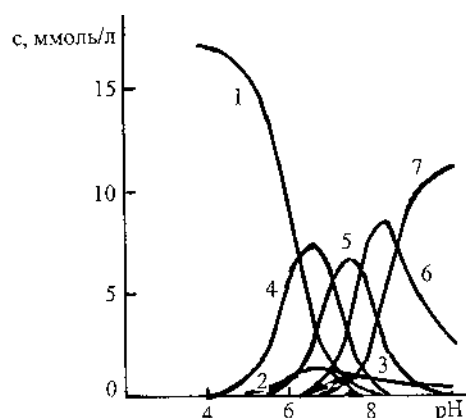


Рис. 5. Влияние pH на концентрацию аквакомплексов меди (II) (1), гидроксокомплексов с одной (2) и двумя (3) гидроксильными ионами, аминоккомплексов с одной (4), двумя (5), тремя (6) и четырьмя молекулами аммиака (7) в смеси.

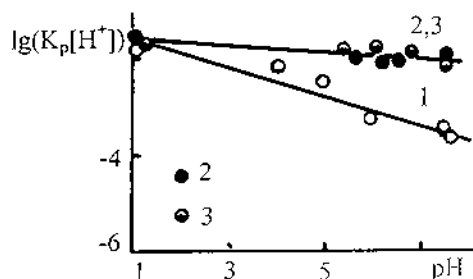


Рис. 6. Зависимость $\lg(K_p[\text{H}^+])$ от pH среды для ионов кобальта (II) (1), никеля (II) (2) и меди (II) (3).

наблюдается и для комплексов никеля (II) и кобальта (II), с тем лишь отличием, что диапазон pH, в котором меняются концентрации комплексов, несколько изменяется.

Полагая, что в водном растворе остаются лишь гидроксокомплексы или аммиачные комплексы металлов, содержащие четыре молекулы аммиака, можно рассчитать изменение концентрации растворенных ионов металла в зависимости от pH среды и исходной концентрации аммиачных комплексов металла. Как видно из рис. 2, растворимость ионов металлов в присутствии альгина при начальной концентрации аммиачных комплексов ниже 50 ммоль/л для иона кобальта, 40 ммоль/л для иона никеля и 10 ммоль/л для иона меди и pH 7.5 выше рассчитанных кривых. Последнее, очевидно, обусловлено образованием водорастворимых комплексов альгина с ионами металлов. Растворимость ионов кобальта в присутствии альгина при изменении pH от 8 до 4 значительно выше, чем расчетная (рис. 3). В то же вре-

мя для ионов никеля и меди их концентрация в растворе при pH ниже 6 меньше расчетной, что может быть вызвано выпадением осадка комплексов альгина с ионами этих металлов в кислой среде. Полагая, что разница между экспериментально полученной растворимостью ионов металлов в присутствии альгина и теоретически рассчитанной для ионов металлов в присутствии иона аммония обусловлена образованием комплексов металлов с альгином, а концентрации аквакомплексов металлов в растворе, находящихся в равновесии с аммиачными, гидроксо- и альгинатными комплексами, равны полученным по уравнению (9), были рассчитаны величины $K_p[H^+]$ для образования комплексов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) при различных pH среды. Как видно из рис. 6, наблюдается линейная убывающая зависимость между величиной $\lg(K_p[H^+])$ и величиной pH среды, что свидетельствует о справедливости выражения (2).

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив pH середовища на розчинність комплексів міді (II), нікелю (II) та кобальту (II) в присутності йонів амонію і альгіну. Показано, що йони цих металів утворюють комплекси як з амоніаком, так і з альгіном при pH вище 7. Розчинність йонів металів зменшується із зростанням pH до 7—7.5, а згодом збільшується. Знайдено константи нестійкості комплексів йонів цих металів з альгіном при pH 2. Розраховано теоретичні криві концентрації комплексів йонів міді (II), нікелю (II) та кобальту (II) з гідроксильним йоном і амоніаком та їх розчинність у воді при різних pH середовища. За різницею між експериментально знайденими і теоре-

тично одержаними концентраціями йонів металів у розчині в присутності альгіну розраховано константи нестійкості комплексів йонів металів з альгіном при різних pH середовища.

SUMMARY. An influence of the medium pH on the solubility of the complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) in the presence of ammonium ions and algin was investigated. Ions of these metals form complexes with ammonium and algin at medium pH higher than 7. The constants of complex instability of these metal ions with algin at pH 2 were found. The theoretical curves of complex concentrations of these metals with hydroxide ions and ammonium and their stability in water at different pH were calculated. Using the difference between the concentrations of ions in water solution of algin in experiment and calculated concentrations, the constants of instability of complexes of these ions with algin at different pH were calculated.

1. *Esumi K., Ogihara K., Meguro K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -57, № 3. -P. 1202—1207.
2. *Olinikova M., Muraviev D., Valiente M.* // Anal. Chem. -1999. -71. -P. 4866—4873.
3. *Mandel M., Leyte J.C.* // J. Polym. Sci. Pt. A. -1964. -2, № 6. -P. 2883—2899.
4. *Kolawole E.G., Bello M.A.* // Eue. Polym. J. -1980. -16, № 4. -P. 325—332.
5. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. -1979. -17, № 9. -P. 573—578.
6. *Кисленко В.Н., Олійник Л.П.* // Журн. прикл. химии. -2002. -75, вып. 9. -С. 1529—1532.
7. *Marinsky J.A., Ansapach W.M.* // J. Phys. Chem. -1975. -5. -P. 439—444.
8. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971. -С. 255.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 15.10.2004

УДК 546.562:541.49:547.556.3

И.Е. Калиниченко, И.В. Выщеревич

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu (II) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ

Методами спектрофотометрии и растворимости изучено комплексообразование Cu (II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в водных растворах при 20^oC и ионной силе 0.1. Определены константы ионизации лиганда, устойчивости комплексов состава CuHR⁺, CuR, Cu(HR)₂, CuRHR⁺, CuR₂²⁻ и образования осадка Cu(HR)₂.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР, H₂R) широко применяется в анализе для определения меди и других металлов в виде их интенсивно окрашенных комплексов. Комплексы металлов с этим

реагентом были предметом многих исследований [1—3], однако и в настоящее время система Cu (II)—ПАР не достаточно полно охарактеризована. В водных растворах обнаружены только комплексы

© И.Е. Калиниченко, И.В. Выщеревич, 2006

CuHR^+ , CuR , и CuR_2^{2-} [4, 5], в то время как для других металлов, например, цинка (II) [6], известны также комплексы состава $\text{M}(\text{HR})_2$ и MRHR^- . Образование комплекса CuRHR^- установлено в водно-органических средах [7]. Отметим также, что константы устойчивости комплексов CuHR^+ и CuR_2^{2-} по данным работ [4, 5] различаются на несколько порядков. Комплексообразование Cu (II) с ПАР нами подробно изучено методами спектрофотометрии и растворимости.

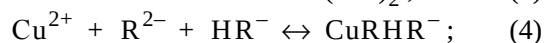
Применяли препарат ПАР производства фирмы Chemapol, очищенный перекристаллизацией из этанола [1], готовили по навеске $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор. Его точную концентрацию устанавливали видоизмененным нами методом фотометрического титрования [7]. В стеклянную кювету шириной 1.8 см с толщиной слоя (l) 2 см помещали 1 мл раствора ПАР и добавляли 8.9 мл воды и 0.1 мл 0.1 М HCl . Из микропипетки добавляли порциями $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор соли Cu (II), измеряли оптическую плотность при 580 нм и фиксировали излом на кривой титрования, соответствующий эквимольному соотношению Cu (II) : ПАР. Перхлорат меди (II) получали обработкой основного карбоната хлорной кислотой. Концентрацию Cu (II) устанавливали комплексонометрическим методом. В опытах по изучению растворимости малые количества Cu (II) определяли в виде комплексов с ПАР при его концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ М и pH 10 по светопоглощению при 530 нм, а малые количества ПАР — при pH 9 по собственному светопоглощению при 415 нм. Комплексы Cu (II) с ПАР при этом предварительно разлагали добавлением $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА.

Оптическую плотность и спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах СФ-16 и Specord UV Vis. Раствором сравнения служила вода. В опытах с использованием высоких концентраций ПАР при pH < 8 кюветы предварительно промывали 2 М HCl для удаления адсорбированных на стенках комплексов Cu (II) (см. ниже). Значения pH измеряли на pH-метре ЛПУ-01. Для регулирования pH в интервале 4—10 применяли $1 \cdot 10^{-3}$ М ацетатные, фосфатные или боратные буферные растворы. Опыты проводили при 20 ± 0.2 °С, ионную силу, равную 0.1, поддерживали постоянной с помощью добавок HClO_4 и NaClO_4 .

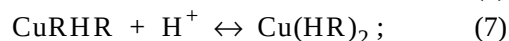
Опыты показали, что в соответствии с данными [5] при pH 2—4 основной формой Cu (II) является комплекс состава CuHR^+ , при pH 5—10 и избытке Cu (II) доминирует комплекс CuR . При pH > 8 и избытке ПАР образуется комплекс

CuR_2^{2-} . Состав указанных комплексов подтвержден методом молярных отношений. Молярное соотношение металл : лиганд в комплексах составило соответственно 1:1 (pH 3), 1:1 (pH 7) и 1:2 (pH 10). В интервале pH 4—10 и высоких концентрациях ПАР ($\geq 1 \cdot 10^{-4}$ М) приведенные ниже результаты измерений оптической плотности отнесены нами к переходам $\text{Cu}(\text{HR})_2 \rightarrow \text{CuRHR}^- \rightarrow \text{CuR}_2^{2-}$.

Процессы комплексообразования Cu (II) охарактеризованы равновесиями:



В связи с расчетами констант этих равновесий были определены также константы равновесий (6)—(9) и уточнены значения констант ионизации ПАР [3]:



Константы ионизации определяли известным методом [8, 9] по данным зависимости оптической плотности растворов $4 \cdot 10^{-5}$ М ПАР от pH при 470 (K_{a1}), 435 (K_{a2}), 500 нм (K_{a3}). Найдено: $pK_{a1} = 2.97 \pm 0.03$, $pK_{a2} = 5.49 \pm 0.03$, $pK_{a3} = 12.15 \pm 0.05$. Спектры поглощения основных форм ПАР показаны на рис. 1. Молярные коэффициенты светопоглощения (ϵ) отдельных форм при 530 нм составляют ($\cdot 10^{-3}$): H_3R^+ — 1.30, H_2R — 1.10, HR^- — 0.44, R^{2-} — 18.2.

Константы равновесий (1)—(9) рассчитывали по данным измерений оптической плотности смесей растворов соли меди и ПАР при 530 нм. Решали известную систему уравнений баланса оптической плотности и материального баланса по меди (II) и ПАР (в аналитической форме либо методом последовательных приближений). В расчетах использовали следующие значения ϵ комплексов Cu (II) ($\cdot 10^{-3}$): CuHR^+ — 1.88, CuR — 3.17, $\text{Cu}(\text{HR})_2$ — 2.30, CuRHR^- — 3.60, CuR_2^{2-} — 5.30. Эти значения определены в условиях доминирования соответствующих комплексов (см. ниже, рис. 2). Исключение составляет комплекс $\text{Cu}(\text{HR})_2$, для которого величина ϵ рассчитана методом наименьших квадратов вместе с константами K_7 и K_9 .

Спектры поглощения исследуемых комплексов приведены на рис. 1.

В условиях определения константы равновесия (1) получены следующие значения оптической плотности при $l = 1$ см:

$[Cu(II)] \cdot 10^6, M$	50	100	200	20	20	20	20	20
$[ПАР] \cdot 10^6, M$	36	36	36	18	36	58	36	18
pH	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.57	2.05
$A \cdot 10^3$	228	349	453	74	133	184	282	275

По этим данным найдено: $\lg K_1 = 10.29 \pm 0.03$; известные величины $\lg K_1$ составляют 17.5 [4] и 9.92 [5].

В условиях перехода $CuHR^+ \rightarrow CuR$ при концентрации $Cu(II)$ $4 \cdot 10^{-5} M$, ПАР — $2 \cdot 10^{-5} M$ и $l = 1$ см получена следующая зависимость оптической плотности от pH:

pH	3.52	4.14	4.36	4.60	4.84	5.15	5.45	5.77	7.02
$A \cdot 10^3$	380	402	421	440	470	511	559	590	635

Найдено: $\lg K_6 = 5.07 \pm 0.03$. Отсюда, с учетом констант K_1 и K_{a3} , $\lg K_2 = 17.36$; известная величина $\lg K_2$ составляет 17.22 [5].

В условиях перехода $Cu(HR)_2 \rightarrow CuRHR^- \rightarrow CuR_2^{2-}$ измеряли зависимость оптической плотности от pH смеси растворов $5 \cdot 10^{-6} M$ $Cu(II)$ и $2 \cdot 10^{-4} M$ ПАР при $l = 1$ см, а также раство-

ров ПАР в отсутствие $Cu(II)$. С учетом поправки на светопоглощение избыточным ПАР полученные следующие результаты (среднее из трех серий опытов):

pH	3.71	4.66	4.87	5.02	5.26	5.56	5.81	6.77
$\Delta A \cdot 10^3$	105	118	125	130	140	151	158	180
pH	7.63	7.84	7.96	8.18	8.39	8.75	9.80	
$\Delta A \cdot 10^3$	200	210	218	230	239	245	260	

Найдено: $\lg K_7 = 5.52 \pm 0.06$, $\lg K_8 = 8.10 \pm 0.08$.

Для определения константы K_9 изучали зависимость оптической плотности от концентрации ПАР при pH 7.92 ± 0.01 , концентрации $Cu(II)$ $5 \cdot 10^{-6} M$ и $l = 2$ см. Оптическая плотность изменялась следующим образом:

$[ПАР] \cdot 10^6, M$	8.10	9.54	11.3	13.5	18.0	27.0
$A \cdot 10^3$	359	370	383	396	415	439

Найдено: $\lg K_9 = 5.39 \pm 0.03$. Отсюда с учетом констант K_2 , K_7 , K_8 и K_{a3} получим: $\lg K_3 = 16.13$, $\lg K_4 = 22.76$, $\lg K_5 = 26.81$. Известные значения $\lg K_5$ в воде составляют 38.2 [4] и 26.3 [5]; в 10 %-м ацетоне $\lg K_4 = 21.71$, $\lg K_5 = 26.17$ [7].

Диаграмма распределения $Cu(II)$ между разными формами комплексов представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что при низкой равновесной концентрации ПАР выход комплексов $Cu(HR)_2$ и $CuRHR^-$ незначителен. При высокой концентрации, в условиях применения ПАР в фотометрическом анализе, указанные комплексы при pH 4–8 являются основными формами $Cu(II)$, а комплекс CuR образуется с низким выходом.

Комплекс $Cu(HR)_2$, как показали опыты, является малорастворимым, причем при концентрациях $\leq 1 \cdot 10^{-5} M$ он выпадает в осадок довольно медленно, в течение нескольких часов. Для определения произведения растворимости этого комплекса готовили серию растворов, содержащих разные количества ПАР, при постоянной концентрации $Cu(II)$, равной $2 \cdot 10^{-5} M$, и pH 5.95 ± 0.01 . Растворы периодически перемешивали в течение 48 ч, отделяли выпавшие осадки на центрифуге и определяли в растворах $Cu(II)$ и ПАР. С использованием приведенных выше констант равновесий вычисляли концентрацию ионов Cu^{2+} и HR^- и произведение растворимости осадка:

$$ПР = [Cu^{2+}][HR^-]^2. \quad (10)$$

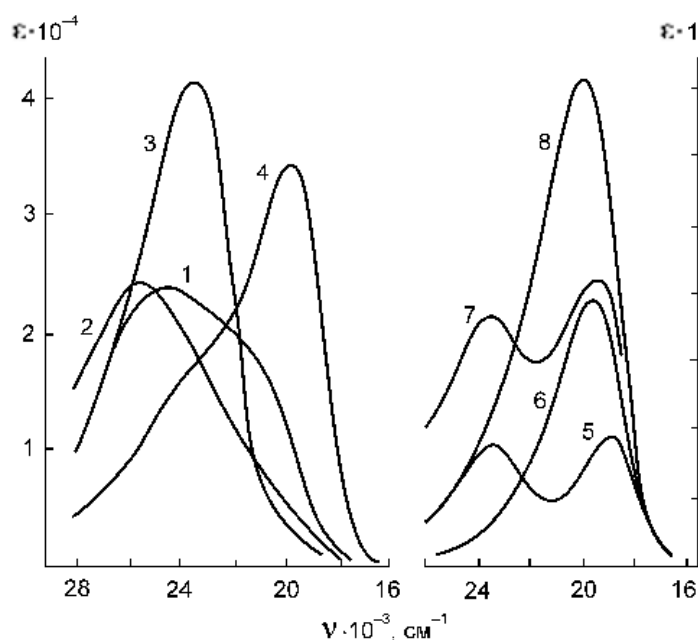


Рис. 1. Спектры поглощения разных форм ПАР и комплексов $Cu(II)$ —ПАР: 1 — H_3R^+ ; 2 — H_2R ; 3 — HR^- ; 4 — R^{2-} ; 5 — $CuHR^+$; 6 — CuR ; 7 — $CuRHR^-$; 8 — CuR_2^{2-} .

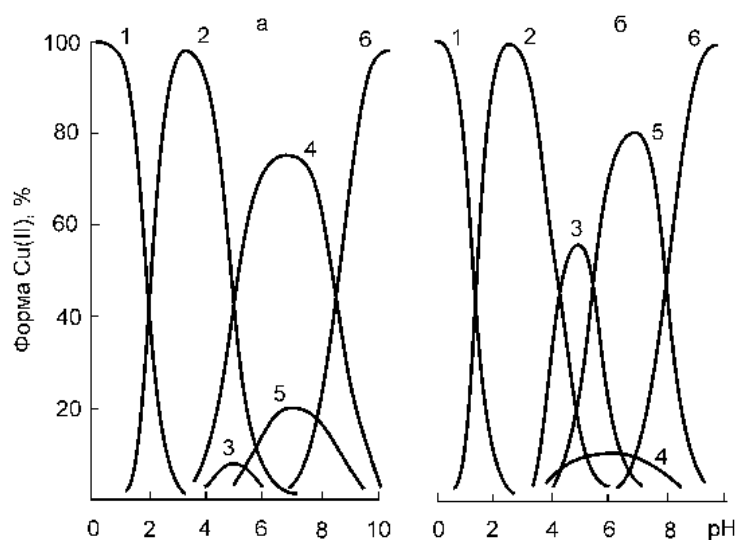


Рис. 2. Распределение Cu (II) между разными формами комплексов при избыточной концентрации ПАР $1 \cdot 10^{-6}$ М (а) и $3 \cdot 10^{-5}$ М (б): 1 — Cu^{2+} ; 2 — CuHR^+ ; 3 — $\text{Cu}(\text{HR})_2$; 4 — CuR ; 5 — CuRHR^- ; 6 — CuR_2^{2-} .

Зависимость растворимости Cu(II) и ПАР от исходной концентрации ПАР

Введено ПАР, $\text{M} \cdot 10^5$	Найдено над осадком, $\text{M} \cdot 10^6$		$-\lg[\text{Cu}^{2+}]$	$-\lg[\text{HR}^-]$	$-\lg \text{PP}$
	Cu (II)	ПАР			
4.50	3.65	8.64	11.31	5.60	22.51
6.30	1.50	14.70	12.56	5.05	22.66
9.00	1.40	31.40	13.27	4.67	22.61
10.80	1.30	48.70	13.70	4.47	22.64

Полученные результаты приведены в таблице. Среднее значение $\lg \text{PP} = -22.6 \pm 0.1$. Собственная растворимость комплекса $\text{Cu}(\text{HR})_2$, равная произведению величины ПР и K_3 , должна составлять $3.3 \cdot 10^{-7}$ М.

Константы устойчивости комплексов CuHR^+ , CuR и CuR_2^{2-} , полученные нами и авторами [5], хорошо совпадают. В результате выполненной работы сведения о системе Cu (II)—ПАР нами дополнены данными о комплексах $\text{Cu}(\text{HR})_2$ и CuRHR^- . Образование этих комплексов и низкую растворимость одного из них необходимо учиты-

вать при разработке и применении методик фотометрического определения меди и других металлов с ПАР. В частности, сорбция комплекса $\text{Cu}(\text{HR})_2$ на стенках кюветы при $\text{pH} < 8$ является источником значительных ошибок при измерениях оптической плотности. Полученные результаты должны также представлять интерес в связи с проблемой строения комплексов металлов с ПАР. Наличие двух максимумов в спектрах поглощения протонированных комплексов Cu (II) может свидетельствовать о существовании этих комплексов в виде двух структурных изомеров.

РЕЗЮМЕ. Методами спектрофотометрії та розчинності вивчено комплексоутворення Cu (II) з 4-(2-піридилазо)-резорцином в водних розчинах при 20°C і йонній силі 0.1. Визначено константи йонізації ліганду, константи стійкості комплексів складу CuHR^+ , CuR , $\text{Cu}(\text{HR})_2$, CuRHR^- , CuR_2^{2-} та утворення осаду $\text{Cu}(\text{HR})_2$.

SUMMARY. The spectrophotometric and solubility methods are used to study the complex formation of Cu (II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol in aqueous solutions at 20°C and ionic strength 0.1. The ligand ionisation constants, the stability constants for the CuHR^+ , CuR , $\text{Cu}(\text{HR})_2$, CuRHR^- , CuR_2^{2-} complexes and for the $\text{Cu}(\text{HR})_2$ precipitation are determined.

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. - М.: Наука, 1982.
2. Подчайнова В.М., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. -М.: Наука, 1990.
3. Stability Constants of Metall-Ion Complexes / Ed. by A.E. Martell, L.G. Sillen. -London: The Chemical Soc., 1971.
4. Hnilickova M., Sommer L. // Coll. Czech. Chem. Commun. -1961. -26, № 9. -S. 2189—2205.
5. Funahashi Sh., Yamada Sh., Tanaka M. // Inorg. Chem. -1971. -10, № 2. -P. 257—263.
6. Tanaka M., Funahashi Sh., Shirai K. // Ibid. -1968. -7, № 3. -P. 573—578.
7. Hrdlicka A., Langova M. // Coll. Czech. Chem. Commun. -1980. -45, № 5. -P. 1502—1524.
8. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М.;Л.: Химия, 1964.
9. Калиниченко И.Е. // Журн. общ. химии. -1984. -54, № 5. -С. 998—1001.

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПИРИДИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОДОМ

Изучены электронные спектры твердых пленок, растворов в гексане и хлороформе эквимольных комплексов иода с пиридином, 2-пиколином и 2,6-лутидином. В условиях опытов у них наблюдалось равновесие внешних и внутренних изомеров со связями N ... I, π -комплексов. По положениям полос комплексно-связанного иода определены энтальпии межмолекулярных связей.

Комплексы пиридина и его производных с галогенами являются удобными моделями для обработки многих теоретических вопросов биологии и химии и по этой причине многократно исследовались различными физическими и химическими методами. В последнее время некоторые соединения этого ряда обратили на себя внимание как эффективные биостимуляторы. К числу таких соединений относятся изученные нами [1, 2] комплексы N-окисленных пиридиновых соединений с иодом. Для понимания особенностей их поведения в биологических системах желательно было получить более полную информацию об энергиях межмолекулярных связей (ΔH) в комплексах аналогичных неокисленных соединений.

Комплексы пиридиновых соединений с иодом могут существовать в виде "внешнего" и "внутреннего" изомеров [3, 4]. Опубликовано большое количество данных о величинах (ΔH) во внешних комплексах [4, 5], данные об энергиях связей во внутренних комплексах крайне ограничены [4]. Основной целью настоящей работы было восполнить этот пробел. Объектами исследований были эквимольные комплексы иода с пиридином (I), 2-пиколином (II) и 2,6-лутидином (III).

Методики измерений были те же, что и ранее [1, 2]. Исходные пиридин и 2-пиколин содержали не менее 99 %, 2,6-лутидин — более 96 % основного вещества. Соединения доочищали двукратными перегонками с отбором средних фракций. Иод марки "Сублимированный" повторно сублимировали в вакууме. Твердые комплексы проявили склонность к полиморфизму. Были изучены свойства их разных кристаллических модификаций, способы получения которых описаны ниже.

Выделенные из разных растворителей кристаллы комплекса I обычно имели форму игл, расплавленное вещество легко переохлаждалось. Смешением эквимольных количеств 2-пиколина и иода получали вязкую темно-бурю массу, которая

очень медленно кристаллизовалась; большинство кристаллов тоже имело форму игл. После смешения эквимольных количеств 2,6-лутидина с иодом при температуре 80 °С развилась экзотермическая реакция, смесь разогрелась до ~130 °С. После ее охлаждения получены темно-серые с фиолетовым отливом кристаллы каплевидной формы, которые обесцвечивались в присутствии воды и тиосульфата натрия. После сплавления компонентов при 70 °С и последующего быстрого охлаждения смеси до 20 °С получалась жидкость, которая при перемешивании через несколько минут затвердевала с образованием конгломератов зерновидных кристаллов вишнево-коричневого цвета. Высаживанием комплекса из раствора в хлороформе в гексан и выпариванием раствора в диэтиловом эфире получали устойчивые при хранении темно-зеленые структурированные пластины, а выпариванием ацетонового раствора — кристаллы, имеющие форму призм. Через 3 ч в веществе появились мелкие пластинки, количество которых с течением времени нарастало. При прессовании всех полученных кристаллов из них обычно выделялась темно-бурая жидкость, которая в дальнейшем медленно кристаллизовалась с образованием кристаллов избранной модификации.

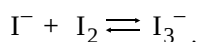
Для определения величин ΔH мы воспользовались хорошо соблюдающейся для связей N ... I—I корреляцией $\Delta H = \lambda(I_2)$ [5], где $\lambda(I_2)$ — положение максимума полосы поглощения иода вблизи длины волны 500 нм в его комплексах с пиридиновыми соединениями в конденсированных средах. Для инертных неполярных сред зависимость можно аппроксимировать уравнением:

$$\Delta H = -0.206\lambda(I_2) + 94.9. \quad (1)$$

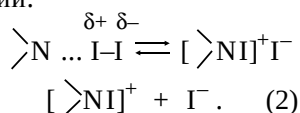
Поведение каждого из изученных комплексов характеризовалось рядом особенностей и по этой причине рассмотрено нами отдельно.

Полосы поглощения связанного иода легче всего было идентифицировать в спектрах твердых

пленок комплекса III. В образцах его пластинчатой, каплевидной и зерновидной модификаций эти полосы были дублетными (таблица). В двух первых случаях более интенсивными были длинноволновые компоненты. В случае зерновидной модификации доминировала коротковолновая компонента. Увеличению ее интенсивности сопутствовало появление в спектре характерной [6, 7] полосы поглощения иона I_3^- (363 нм). Эти данные позволили нам отнести длинноволновые компоненты дублетов к полосам поглощения внешних комплексов, а коротковолновые компоненты дублетов — к полосам поглощения внутренних комплексов. Ионы I_3^- обычно появляются в небольшом количестве при образовании прочных комплексов за счет побочной реакции:



ионы I^- образуются в результате их частичной электролитической диссоциации:



Максимум полосы поглощения свободного иода в пластинчатой модификации комплекса локализован вблизи значения λ 520 нм, в других модификациях — вблизи λ 510 нм. Приблизительно на 10 нм оказались сдвинутыми у них в коротковолновую область и полосы поглощения связанного иода. Это давало основания считать, что энтальпии связей $N \dots I$ в указанных изомерах комплексов во всех трех модификациях практически одинаковы. Наряду с этими полосами в спектре пластинчатой модификации отчетливо проявилась полоса поглощения 475 нм, кото-

рую в соответствии с данными для комплексов ароматических углеводородов [8] мы относим к связи, образуемой иодом с π -связями кольца (в π -комплексе). В спектре зерновидной модификации эта полоса проявилась менее четко при нескольких больших значениях λ (таблица), в спектре каплевидной модификации она практически отсутствовала. Возможность образования пиридиновыми соединениями межмолекулярных связей по кольцу неоднократно подтверждалась разными

Длины волн максимумов полос поглощения комплексно-связанного иода и энтальпии межмолекулярных связей в комплексах

Комплекс	Вид комплекса	Среда, растворитель	$\lambda(I_2)$, нм	ΔH , ккал/моль
I	Внешний	Гептан	422 [5]	8 [5]
I	Внешний	Жидкая пленка	412	8
I	Внешний	Твердая пленка, иглы	412	8
I-aCHCl ₃	Внутренний	Хлороформ	400, 400 [9], 403 [10]	10.5 14.5
I-bCHCl ₃	Внутренний	Хлороформ	380	14.5
I	Внутренний	Пиридин	381 [9, 11]	14.5
I-H ₂ O	Внутренний	Твердая пленка, иглы	364	18
I-I ₂ -aCHCl ₃	π -Комплекс	Хлороформ	~485	2
I-I ₂ -bCHCl ₃	π -Комплекс	Жидкая пленка	~490	1.5
I-I ₂	π -Комплекс	Твердая пленка, пластины	475	2.5
II	Внешний	Гептан	421 [5]	8 [5]
II	Внешний	Твердая пленка	455	1
II	Внешний	Твердая пленка	424	6
II	Внутренний	Твердая пленка	403	10
II	Внутренний	Твердая пленка	380	14.5
II-I ₂ -вCHCl ₃	π -Комплекс	Хлороформ	490	1.5
II-I ₂	π -Комплекс	Твердая пленка	490	1.5
III	Внешний	Гексан	440	4.3
III-гCHCl ₃	Внешний	Хлороформ	~435	4, 4.2 [10]
III	Внешний	Твердая пленка, зерна	430	4
III	Внешний	Твердая пленка, пластины	440	4
III	Внешний	Твердая пленка, капли	430	4
III-dCHCl ₃	Внутренний	Хлороформ	410	8.5
III-eCHCl ₃	Внутренний	Хлороформ	395	11.5
III	Внутренний	Твердая пленка, зерна	405	9
III	Внутренний	Твердая пленка, пластины	415	9
III	Внутренний	Твердая пленка, пластины	395	11.5
III	Внутренний	Твердая пленка, капли	405	9
III	Внутренний	Твердая пленка, призмы	395	11.5
III-I ₂ -дCHCl ₃	π -Комплекс	Хлороформ	485	2
III-I ₂ -eCHCl ₃	π -Комплекс	Хлороформ	~490	1.5
III-I ₂	π -Комплекс			

Примечание. а-е — Числа сольватации комплексов, пока остающиеся неизвестными.

ми авторами [4]. В пленке, полученной из ацетонового раствора, спектрально просматривался только внутренний комплекс с максимумом полосы поглощения 395 нм. По мере изменения ее фазового состава интенсивность этой полосы уменьшалась, появлялась и усиливалась полоса поглощения 410 нм.

Для подтверждения правильности отнесения полос мы исследовали спектр комплекса (III) в неполярном растворителе — гексане, где заведомо должен был образоваться только внешний комплекс. При концентрации 0.015 % вес. он был сильно термически диссоциирован, полоса его поглощения вначале обозначалась в виде малого плеча (440 нм) на крыле полосы поглощения свободного иода (520 нм), через сутки полоса поглощения комплекса обозначалась более четко. В интервале длин волн 330—430 нм полосы поглощения отсутствовали. Рассчитанная по формуле (1) энтальпия связи $N \dots I$ в комплексе 4.3 ккал/моль, практически совпала со значением ΔH , определенным другим способом в хлороформе в работе [10], — 4.2 ккал/моль. С этой величиной энтальпии и с корреляцией (1) не согласовалось полученное авторами значение $\lambda(I_2)$ комплексно-связанного иода 395 нм. По этой причине мы повторили спектральные измерения в хлороформе. В результате многочисленных опытов при разных концентрациях и наблюдений за изменением спектров во времени было установлено, что у комплекса III в этом растворителе, как и в твердых пленках, находятся в равновесии внешние и внутренние комплексы. Полоса поглощения внешнего комплекса локализована там же, где полоса поглощения комплекса в гексане, либо незначительно сдвинута относительно нее в коротковолновую область. Идентифицированная в работе [10] полоса 395 нм является полосой поглощения внутреннего комплекса. Одновременно с ней обычно появлялась полоса поглощения 410 нм. С течением времени происходило перераспределение их интенсивностей, конечный вид спектра в параллельных идентичных опытах часто был разным. Такое поведение соединения объясняется множественностью равновесных состояний системы и реализацией на пути установления равновесий точек бифуркации [12]. Одновременно полученные данные исключают интерпретацию мультиплетности результирующей полосы ее расщеплением за счет взаимодействия внутримолекулярных колебаний или появлением у нее колебательной структуры. Полосу 410 нм мы отнесли к внутреннему комплексу иного

строения с менее поляризованной связью I—I. Такое отнесение соответствует данным работы [3], где отмечено, что образовавшиеся на определенном этапе внутренние комплексы могут испытывать различные дальнейшие превращения. На рис. 1 показан один из реализовавшихся спектров. Из него видно, что в условиях опыта преобладали сравнительно мало термически диссоциированные внутренние комплексы. Ощущалось присутствие в небольшом количестве внешних комплексов, ионов I_3^- , свободного иода и π -комплексов. По пригодной для соответствующих определений корреляции $\Delta H-\lambda(I_2)$ в работе [8] мы ориентировочно оценили с учетом сдвига полосы свободного иода также энтальпии межмолекулярных связей в π -комплекссах (таблица). Для сравнения отметим, что энтальпия соответствующей связи в комплексе иода с бензолом обычно близка к 1.5, а в комплексе иода с *o*-ксилолом — к 2.0 ккал/моль [5].

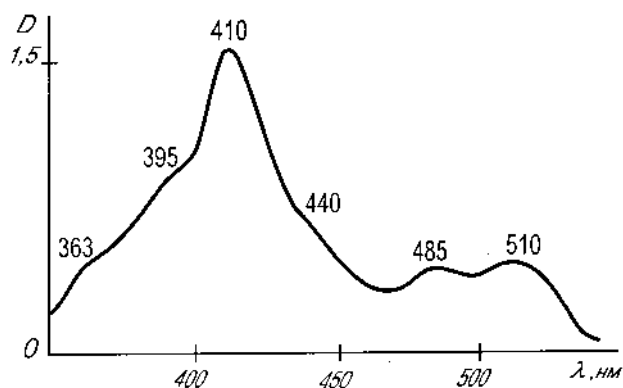


Рис. 1. Абсорбционный электронный спектр одного из растворов комплекса 2,6-лутидина с иодом в хлороформе. $C \cong 0.002$ мг/мл, D — оптическая плотность.

На рис. 2 приведены фрагменты абсорбционных спектров нескольких образцов комплекса I в области длин волн поглощения иода, связанного с атомом азота. Полосы поглощения свободного иода в данных случаях были сдвинуты на 10 нм в коротковолновую область относительно полосы поглощения иода в гептане (520 нм [5]). Из рис. 2 и таблицы видно, что в жидкости реализовался внешний комплекс, в спектрах твердых образцов 2, 3 проявились полосы поглощения внешних и внутренних комплексов. Внешний комплекс преобладал в пленке, полученной выпариванием бензольного раствора, внутренний комплекс — в пленке, полученной выпариванием ацетонового раствора. В спектре жидкости четко

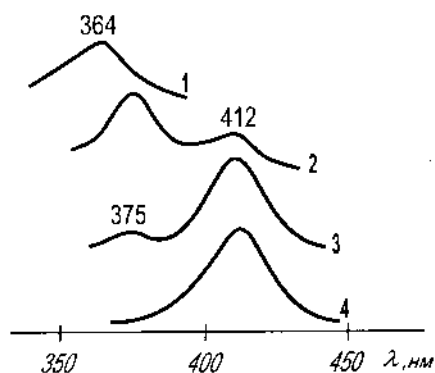
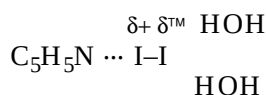


Рис. 2. Полосы поглощения в электронных спектрах твердых образцов комплексов $\text{Ru}\cdot\text{I}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{Ru}\cdot\text{I}_2$, полученных выпариванием ацетонового (2), бензольного (3) растворов; жидкости, выступившей на поверхности одного из безводных образцов при прессовании (4).

обозначалась также полоса ~ 495 нм π -комплекса, в спектре твердого образца 2 эта полоса была менее интенсивна, в спектре образца 3 она отсутствовала. Полоса поглощения образца 1 в указанном на рис. 2 интервале длин волн одиночна. Это соответствует литературным данным, согласно которым из водных растворов кристаллизуется внутренний комплекс [4]. По результатам элементного анализа мы установили, что он имеет состав $\text{I}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом вода в нем удерживается довольно прочно. Положение полосы поглощения комплекса 364 нм совпадает с положением полосы поглощения иона I_3^- . Данное совпадение случайно, поскольку в спектре отсутствует вторая характерная для данного иона, обычно более интенсивная, полоса поглощения 295 нм. Энтальпия связи $\text{N} \dots \text{I}$ в комплексе $\text{I}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 2 ккал/моль больше, чем в комплексе I . Это является следствием гидратации концевой атома иода и сопутствующего ей "кооперативного эффекта" [13], заключающегося в дополнительном воздействии на связь $\text{N} \dots \text{I}$ молекул воды через высокополяризованную связь $\text{I}-\text{I}$. Направленность этого эффекта и пониженная частота $\nu(\text{OH})$ комплексно-связанной воды (3430 см^{-1}) одновременно говорят о том, что механизмом взаимодействия молекул воды с иодом является образование водородных связей:



Такая же величина $\nu(\text{OH})$ была характерна для выделенного из водных растворов гидратированного комплекса 2,6-лутидина с иодом. Со-

ответствующая этой частоте энтальпия водородной связи $\text{I} \dots \text{НОН}$ близка к 4.6 ккал/моль [14].

С целью получения дополнительной информации о свойствах комплекса I в растворах мы продолжили ранее производившиеся [9, 10] спектральные исследования его свойств в хлороформе. В случае свежеприготовленных растворов в полном соответствии с данными этих работ мы наблюдали полосу поглощения комплексно-связанного иода 400 нм. Оценка энтальпии межмолекулярной связи позволила заключить, что эта длина волны соответствует внутреннему комплексу со связью $\text{I}-\text{I}$, менее поляризованной, чем во внутреннем комплексе в твердых пленках. В виде малого плеча на крыле полосы поглощения свободного иода присутствовала полоса поглощения π -комплекса. При концентрации 0.12 мг/мл через несколько часов в спектре в виде плеча на полосе 400 нм появилась полоса поглощения 380 нм более прочного внутреннего комплекса. Через 15 ч интенсивности обеих полос сравнялись. Появилась слабая полоса поглощения иона I_3^- 363 нм. Через двое суток полоса 380 нм доминировала в спектре, полоса 363 нм усилилась.

Заслуживают дополнительного обсуждения данные работы [15], авторы которой в течение 19 сут наблюдали за изменением спектра 0.0004 М раствора иода в пиридине. Максимум реализовавшейся полосы поглощения 380 нм с течением времени сдвигался в коротковолновую область из-за накопления в растворах ионов I_3^- , новых четких полос поглощения других недиссоциированных комплексов не появлялось. Можно на основании этого предположить, что в полярных средах наряду с межмолекулярными связями, представленными в таблице, возможно образование еще одного вида связей $\text{N} \dots \text{I}$ с величиной энтальпии, превышающей 15 ккал/моль. В высокоионизирующих пиридиновых растворах в этих связях, по-видимому, наблюдался практически полный переход атома иода к атому азота, что в дальнейшем приводило к практически полной электролитической диссоциации соответствующего комплекса.

В спектрах жидкого комплекса II , как и в случае комплекса I , присутствовала полоса поглощения внешнего комплекса 424 нм и полоса поглощения π -комплекса 490 нм. В спектрах закристаллизовавшегося вещества, как правило, наблюдались эти полосы, полосы поглощения двух внутренних комплексов 403 и 380 нм, ионов I_3^- 360 и 300 нм, полоса 455 нм, по всей вероятности, отвечающая стерически затрудненной связи $\text{N} \dots \text{I}$

во втором внешнем комплексе. Стерические затруднения создаются присутствующей в молекуле основания группой CH_3 и характером упаковки молекул в кристаллической решетке одной из реализующихся твердых модификаций вещества. Обычно наблюдаемое соотношение интенсивностей полос в "несостаренной" поликристаллической пленке показано на рис. 3, с течением времени происходило перераспределение интенсивностей полос. В растворах в хлороформе при концентрациях комплекса 0.002—0.004 мг/мл, в отличие от комплексов I, III, полосы поглощения внешних и внутренних изомеров со связью

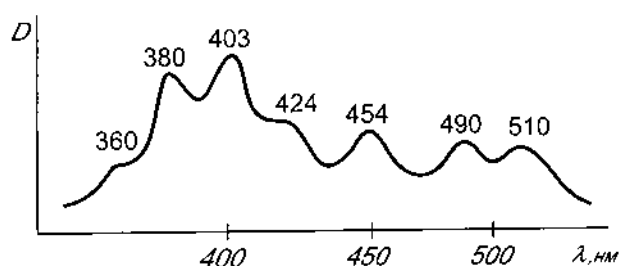


Рис. 3. Абсорбционный электронный спектр одного из твердых образцов комплекса 2-пиколина с иодом. Масштаб по оси ординат условный.

$\text{N} \dots \text{I}$ не просматривались, присутствовали интенсивные полосы поглощения ионов I_3^- , полоса поглощения свободного иода и слабая полоса поглощения π -комплексов. Получасовое облучение раствора УФ-светом привело к диссоциации комплексов со связью $\text{N} \dots \text{I}$ на исходные молекулы и резкому увеличению концентрации π -комплексов.

Для подтверждения правильности определения величин ΔH мы провели калориметрические измерения. Подобно [2] была определена теплота образования (Q) комплекса I в среде жидкого пиридина — к пиридину приливали малое количество раствора иода в бензоле; в расчетах учитывали, что иод в бензольных растворах практически нацело связан в π -комплексы с молекулами растворителя. Полученная Q 11.3 ккал/моль согласуется с величиной ΔH 14.5 ккал/моль в первоначально образующемся комплексе. Разница 3.2 ккал/моль по порядку величины соответствует наблюдающимся при таких значениях ΔH энергиям перестройки взаимодействующих молекул (см. [5]), а также с присутствием в растворах некоторого количества относительно слабых π -комплексов и свободных молекул иода и основания. Из абсолютной величины Q следует также вывод,

что образующийся в пиридине основной комплекс, в отличие от ряда подобных комплексов [5], является эквимольным. Образованию связи по второму атому I, вероятно, препятствует сильная поляризация молекулы I_2 в эквимольном комплексе, приводящая к концентрации на этом атоме существенного отрицательного заряда (см. схему (2)), отталкивающего вторую молекулу основания. В хлороформе величина Q оказалась равной 17 ккал/моль. В расчетах было учтено, что при образовании комплексов I диссоциируют водородосвязанные комплексы $\text{Py} \cdot \text{CHCl}_3$, теплота образования которых равна 2.8 ккал/моль [16]. Повышенное значение Q может быть следствием сольватации комплекса молекулами CHCl_3 по концевому атому I либо образования указанных выше более прочных связей $\text{N} \dots \text{I}$, не зафиксированных спектрально. Теплота образования комплекса III в среде 2,6-лутидина составила 6 ккал/моль. Из этого значения Q еще раз следует, что несмотря на стерические препятствия, создаваемые метильными группами, между 2,6-Lut и I_2 возможно образование внутренних комплексов.

Комментируя полученные результаты, можно также отметить, что отношение энтальпий межмолекулярных связей во внутреннем и внешнем комплексах в некоторых случаях приближается к двум. Близкие значения этих отношений ранее были получены для комплексов иода с диметилсульфоксидом, N-оксидом 2,6-лутидина [1]; брома — с *n*-ксилолом [1] и пиридином [17].

Для комплекса I предпринималась попытка скоррелировать длину волны максимума поглощения иода с диэлектрической проницаемостью (ϵ) среды [9]. Авторы не располагали данными о видах реализующихся комплексов, поэтому чувствительность $\lambda_{\text{макс}}$ к величине ϵ ими была сильно преувеличена.

РЕЗЮМЕ. Вивчено електронні спектри твердих плівок та розчинів у гексані і хлороформі еквімолекулярних комплексів йоду з піридином, 2-піколіном та 2,6-лутидином. В умовах дослідів у них спостерігалася рівновага зовнішніх та внутрішніх ізомерів із зв'язками $\text{N} \dots \text{I}$, π -комплексів. За положенням полос комплексно-зв'язаного йоду визначено ентальпії міжмолекулярних зв'язків.

SUMMARY. The electronic spectral of hard pellicles and solutions in hexane and chloroform of equimolecular complexes iodine with pyridine, 2-picoline and 2,6-lutidine have been studied. In conditions experiments in them was watched the equilibrium of external isomerides with bonding of $\text{N} \dots \text{I}$, π -complexes. In according

location of the absorption stripe of constrained in complexes with iodine determined of enthalpy intermolecular bonding.

1. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Журн. общ. химии. -2004. -74, вып. 12. -С. 2048—2055.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Там же. -2005. -75, вып. 2. -С. 205—210.
3. Сергеев Г.Б. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1974. -19, № 3. -С. 285—294.
4. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. - Киев: Изд-во СП Интертехнодрук, 2003.
5. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. -М.: Химия, 1973.
6. Попов А.И., Swenson R.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -77, № 7. -Р. 3724—3726.
7. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского. -Л.: Химия, 1967. -Т. 4.

8. Ham J. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -76, № 15. -Р. 3875—3880.
9. Mc. Kinney W.J., Popov A.J. // Ibid. -1969. -91, № 19. -Р. 5215—5218.
10. Bhaskar K.R., Singh S. // Spectrochim. acta. -1967. -23A, № 4. -Р. 1155—1159.
11. Reid C., Mulliken R.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -76, № 15. -Р. 3869—3874.
12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Наука, 1985.
13. Эпштейн Л.М., Йогансен А.В. // Усп. химии. -1990. -59, вып. 2. -С. 229—257.
14. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 1. -С. 15—18.
15. Kleinberg J., Colton E., Sattizahn J., Vander Werf C.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 2. -Р. 442—445.
16. Bertrand G.L., Burchfield T.E. // Anal. Calorim. -1974. -3. -Р. 283—292.
17. Цветков В.Г. // Журн. общ. химии. -1980. -50, вып. 2. -С. 258—262.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 14.09.2004

УДК 541.183

А.А. Ключко, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ИММУНОГЛОБУЛИН—ВОДА—КРЕМНЕЗЕМ

Методами адсорбции из водных растворов и ^1H ЯМР-спектроскопии в условиях вымораживания жидкой фазы изучены супрамолекулярные взаимодействия в системе иммуноглобулин—вода—кремнезем. Изотермы адсорбции имеют ленгмюровский тип, а максимальная величина сорбции в изоэлектрической точке (рН 6.6) равна 120 мг/г. Построена карта молекулярных взаимодействий в этой системе; установлено отсутствие коагуляции.

Важной задачей иммунологии в настоящее время является разработка новых способов активирования иммунной системы с помощью искусственных антигенов или вакцин, а также создание новых методов контроля за концентрацией и активностью антигенов (антител) в биологических жидкостях [1]. Антитела представляют собой белковые молекулы — иммуноглобулины (Ig). Они, как и другие белки крови, необратимо сорбируются на частицах высокодисперсного кремнезема (ВДК) [2]. Структурные особенности и свойства Ig подробно описаны во многих статьях и монографиях [3—6]. Молекулы Ig имеют молекулярную массу около 160000. Они содержат по две идентичные тяжелые и две легкие полипептидные цепи, соединенные вместе дисульфидными

связями и межмолекулярными силами. Общая длина молекулы Ig составляет 230 Å, а средний поперечный размер — 50 Å.

Одним из перспективных способов извлечения антигенов из биологических жидкостей может стать использование иммуносорбентов, специфичных к определенным типам антител или антигенов. Такие адсорбенты могут быть созданы путем адсорбционного модифицирования высокодисперсного кремнезема, на поверхности которого необратимо сорбируются молекулы Ig, комплиментарные выбранному типу антигенов. Взаимодействия антиген—антитело обычно происходят в сложных биологических растворах, в которых биополимеры связывают большое количество воды [7] и для осуществления контакта ме-

© А.А. Ключко, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, 2006

жду молекулами Ig и антигена (или частицами ВДК) должна произойти значительная перестройка гидратных слоев всех присутствующих в системе частиц. Поэтому в процессе разработки иммуносорбентов должны быть тщательно изучены самоассоциация белковых молекул, их взаимодействия с растворителем и ВДК, а также влияние на эти взаимодействия концентрации ингредиентов и pH среды.

Наиболее информативными методами исследования молекулярных взаимодействий в водных средах, содержащих твердые частицы и белковые молекулы, являются адсорбция из водных растворов [8, 9] и метод ^1H ЯМР-спектроскопии в условиях вымораживания жидкой фазы [10–13]. Их сочетание дает возможность не только измерить величину адсорбции белковых молекул на поверхности ВДК, но и определить, как в процессе взаимодействия изменяются гидратная оболочка и межфазная энергия на границах всех участвующих во взаимодействии частиц.

В работе использовали аэросил марки А-300 (Калуш, Украина) с удельной поверхностью 320 м²/г, 10 %-й раствор иммуноглобулина человека производства Биофарма (Киев, Украина). Фракция Ig составляет 97 % от общего количества белка, который содержит: полимеров — 3 %, димеров и мономеров — 92 %, фрагментов — 5 %. На иммунофореграмме изученного Ig наблюдается интенсивная дуга преципитации IgG и 4 дополнительных дуги, которые соответствуют IgA, IgM, IgD и IgE.

Растворы Ig необходимой концентрации получали разбавлением стандартного 10 %-го раствора Ig водой или буферным раствором с pH 4.8–8.0 [14]. Концентрацию Ig определяли спектрофотометрически (Specord M-40) при длине волны 278 нм или по биуретовой реакции [15]. Кислотность растворов измеряли на pH-метре ЭВ-74 со стеклянным электродом. Необходимое значение pH растворов устанавливали с помощью подходящих количеств растворов HCl, KOH или буфера.

Адсорбцию Ig из разбавленных растворов (0.015–0.15 %) на поверхности SiO₂ изучали в статистических условиях при температуре 20 ± 1 °C. Отношение массы сорбента к массе раствора Ig во всех случаях составляло 1:200 (0.1 г адсорбента и 20 мл раствора Ig). Для достижения адсорбционного равновесия систему инкубировали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, а потом центрифугировали 15 мин при скорости 8000 об/мин. Величину адсорбции (A , мг/г) Ig на

поверхности ВДК определяли по формуле:

$$A = (C_0 - C_p) V/m,$$

где C_0 и C_p — исходная и равновесная (после сорбции) концентрации Ig в растворе; V — объем раствора; m — масса сорбента.

Десорбцию Ig с поверхности SiO₂ определяли при условии постоянного соотношения масс (1:200) адсорбента с известным количеством сорбированного Ig и растворителя. В качестве растворителя использовали водные растворы с теми же значениями pH, при которых проводилась адсорбция. При изучении десорбции систему инкубировали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, а потом центрифугировали 15 мин при скорости 8000 об/мин и определяли концентрацию Ig в надосадочной жидкости.

Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц и полосой пропускания 50 кГц. Температуру регулировали с точностью ± 1 °C, используя термодатчик Bruker VT-1000. Интенсивности сигналов определяли с точностью ± 10 %. Для предотвращения переохлаждения суспензий концентрацию незамерзающей воды измеряли при нагревании суспензий, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Параметры слоев межфазной воды определялись методом послойного вымораживания жидкой фазы с ЯМР-регистрацией сигнала незамерзающей воды, подробно описанным в ряде публикаций [10–13]. Метод основан на том, что при отсутствии в растворе низкомолекулярных веществ условием заморзания воды на межфазной границе адсорбент (биополимер)—вода является равенство свободных энергий молекул адсорбированной воды и льда. Межфазная вода замораживается при $T < 273$ К. При этом понижение температуры заморзания межфазной воды ($273 - T$) определяется уменьшением свободной энергии воды, вызванным адсорбционными взаимодействиями. Тогда уменьшение свободной энергии воды равно уменьшению с температурой свободной энергии льда ($\Delta G = G_0 - G$, где G_0 — свободная энергия льда при $T = 273$ К). Термодинамические функции льда табулированы с высокой точностью в широком диапазоне температур [16]. При этом установлено, что свободная энергия льда с понижением температуры изменяется по линейному закону:

$$-G = 0.036 \cdot (273 - T).$$

Если определить межфазную энергию систе-

мы дисперсная фаза—вода (γ_S) как суммарное понижение свободной энергии системы, обусловленное присутствием границы раздела фаз, то она может быть рассчитана как площадь, ограниченная кривой зависимости $\Delta G(C_{H_2O})$:

$$\gamma_S = k \cdot \int_0^{C_{H_2O}^{\max}} \Delta G dC_{H_2O}.$$

В этом выражении $C_{H_2O}^{\max}$ — толщина слоя незамерзающей воды при $T \rightarrow 273$ К, а k — размерный коэффициент. В случае, когда поверхность границы раздела фаз известна, а межчастичные взаимодействия незначительны, величина γ_S равна поверхностной энергии. В этом случае $k = 55.6/S$ (где S — удельная поверхность дисперсной фазы). Для биомакромолекул поверхность границы раздела фаз неизвестна, поэтому величину γ_S относят к единице массы дисперсной фазы и измеряют в Дж/г. При этом константа $k = 18^{-1}$. Следует отметить, что величина γ_S определена в изобарическом процессе замораживания—оттаивания, поэтому приходится пренебрегать ее зависимостью от температуры. Тем не менее, сопоставление межфазных энергий γ_S и теплот смачивания, измеренных методом микрокалориметрии, для ряда модифицированных кремнезёмов показали практически полное совпадение измеряемых величин [13]. Погрешность в измерении величины γ_S определяется точностью интегрирования. Обычно она не превышает 15 %.

По зависимостям $\Delta G(C_{H_2O})$ могут быть рассчитаны толщины слоев сильно- и слабосвязанной воды. При этом под слабосвязанной водой понимают ту часть незамерзающей воды, свобод-

ная энергия которой лишь немного понижена адсорбционными взаимодействиями с поверхностью адсорбентов или биополимеров. Она замерзает при температуре, близкой к 273 К. Напротив, сильносвязанная вода может не замерзать даже при значительном охлаждении системы [11]. Толщины слоев каждого типа воды ($C_{H_2O}^s$ и $C_{H_2O}^w$ для сильно- и слабосвязанной воды) и соответствующие им максимальные величины понижения свободной энергии воды (ΔG^s и ΔG^w) могут быть получены экстраполяцией соответствующих участков зависимостей к осям абсцисс и ординат.

На рис. 1 представлена зависимость величины адсорбции Ig ($C_0 = 0.075$ % мас.) от pH раствора. Зависимость имеет колоколообразную форму с максимумом в области изоэлектрической точки (ИЭТ) (для Ig ИЭТ отвечает pH 6.6 [17]) и является типичной для систем, в которых взаимодействие белка с поверхностью кремнезема происходит, главным образом, за счет электростатических сил. Аналогичный вид зависимости $A(pH)$ наблюдается и для других белков крови [18].

Появление отрицательных зарядов на молекулах Ig при значениях $pH > pH_{ИЭТ}$ приводит к понижению адсорбции в результате электростатического отталкивания одноименно заряженных молекул белка и частиц кремнезема. Если $pH < pH_{ИЭТ}$, адсорбция также уменьшается. Вероятным объяснением может служить либо уменьшение концентрации электронодонорных центров на положительно заряженных молекулах белка, которые способны образовывать водородносвязанные комплексы с поверхностными гидроксильными, либо уменьшение конформационной подвижности молекул Ig.

На рис. 2, а приведены изотермы адсорбции Ig из водных растворов на поверхности ВДК. Они имеют ленгмюровскую форму и позволяют определить величину предельной адсорбции Ig, которая при pH 6.6 равна 120, а при pH 7.4 — 105 мг/г. Для белковых молекул изотермы адсорбции и десорбции обычно не совпадают из-за затрудненности последнего процесса в силу многоточечного связывания белковых молекул с поверхностью. Десорбция Ig практически не происходит, если осуществлять ее при тех же условиях, при которых проводилась адсорбция. На рис. 2, б представлена зависимость концентрации десорбированного Ig в растворе от его исходной концентрации на поверхности кремнезема при pH 2. Как видно из рисунка, с увеличением количества адсорбированного Ig монотонно возрастает и количество десорбированного белка. Од-

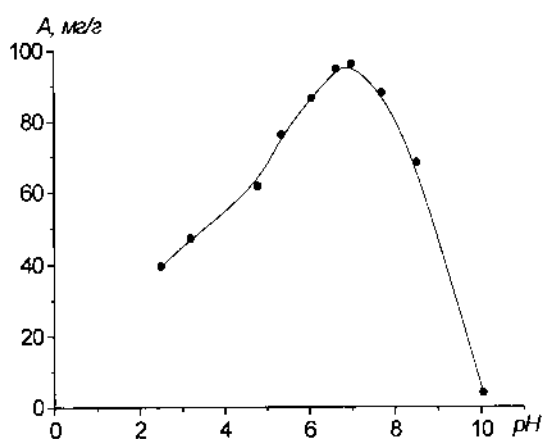


Рис 1. Зависимость адсорбции иммуноглобулина ($C_0 = 0.075$ % мас.) от pH раствора.

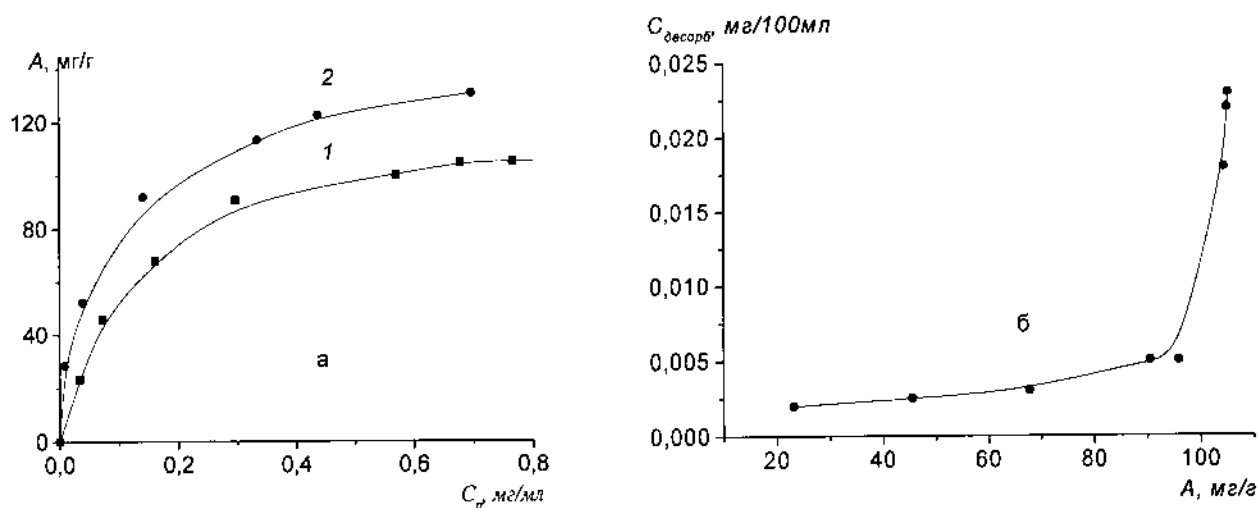


Рис. 2. *a* — изотермы адсорбции иммуноглобулина при pH 7.4 (1) и 6.6 (2); *б* — зависимость концентрации десорбированного иммуноглобулина в растворе от его исходной концентрации на поверхности кремнезема при pH 2.

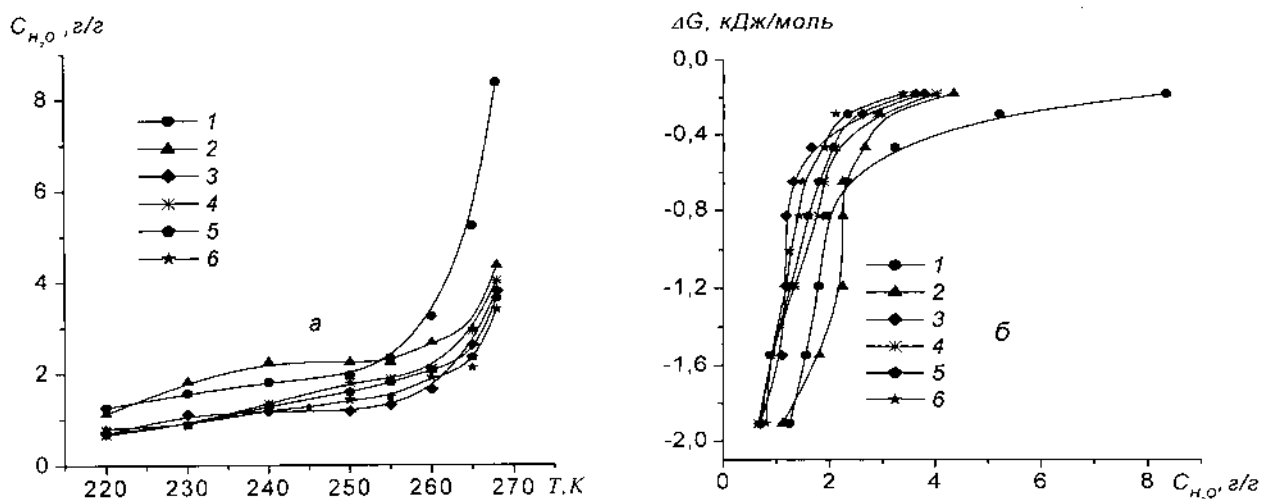


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (*a*) и рассчитанные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды для растворов иммуноглобулина (*б*): 1 — 1; 2 — 1.65; 3 — 3.3; 4 — 5; 5 — 6.5; 6 — 10 % Ig.

нако величина десорбции не превышает $0.2 \cdot 10^{-4}$ % мас. Таким образом, даже при таком сдвиге pH десорбция Ig с поверхности кремнезема невелика.

На рис. 3 приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды для растворов Ig разных концентраций (pH 6.6) и рассчитанные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды. Характеристики слоев связанной воды приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в водной среде молекулы Ig окружены толстым слоем связанной воды, толщина которого в разбавленных растворах увеличивается с уменьшением концентрации бел-

ковых молекул, а при концентрации $Ig > 3.3$ % мас., остается практически постоянной.

Изменение концентрации незамерзающей воды происходит преимущественно за счет слабосвязанной воды. Рост величины межфазной энергии с уменьшением концентрации Ig свидетельствует о сильной ассоциированности белковых молекул. В разбавленных растворах, когда вероятность образования комплексов белок-белок мала, гидратная оболочка белковых молекул не деформирована и имеет максимальную толщину. Соответственно для такого раствора регистрируется наибольшая величина межфазной энергии. Для образования белковых ассоциатов из зоны межчас-

Характеристики слоев связанной воды в растворах Ig, суспензиях кремнезема А-300 и растворах Ig с добавками кремнезема

Система	γ_s , Дж/г	$C_{H_2O}^s$	$C_{H_2O}^w$	$-\Delta G^s$	$-\Delta G^w$
		г/г	г/г	кДж/моль	
1 % мас. Ig	352	2.1	9.9	3.0	0.7
3.3 % мас. Ig	187	1.7	3.8	2.4	0.7
5 % мас. Ig	203	2.0	5.0	2.5	0.7
10 % мас. Ig	205	1.7	5.3	2.9	0.5
4.7 % мас. SiO ₂	106	0.7	2.5	2.4	1.0
7 % мас. SiO ₂	59	0.6	1.6	2.6	0.5
9 % мас. SiO ₂	27	0.25	1.0	2.2	0.6
3.3 % мас. SiO ₂	162	1.8	6.2	3.0	0.5
+ 2.2 % мас. Ig					
3.3 % мас. SiO ₂	149	1.1	6.9	3.0	0.5
+ 1 % мас. Ig					
2.5 % мас. SiO ₂	115	0.8	5.2	4.0	0.4
+ 2.7 % мас. Ig					
2.5 % мас. SiO ₂	200	0.8	6.2	4.8	0.3
+ 1.2 % мас. Ig					
0.25 % мас. SiO ₂	45	0.5	2.5	3.0	0.25
+ 4.8 % мас. Ig					
0.5 % мас. SiO ₂	107	0.75	4.25	2.2	0.3
+ 5.3 % мас. Ig					

тичного контакта должна вытесняться та часть связанной воды, которая находилась в полости между взаимодействующими молекулами. При этом изменение межфазной энергии системы белок—вода должно компенсироваться изменением свободной энергии в результате взаимодействия белок—белок. Тогда свободную энергию взаимодействия белковых молекул можно оценить как изменение межфазной энергии, которое происходит при концентрировании раствора. В водном растворе Ig межфазная энергия изменяется на 169 Дж/г при изменении концентрации раствора от 1 до 3.3 % мас.. Постоянство межфазной энергии в широком диапазоне изменения концентрации Ig может быть связано с тем, что в водной среде преимущественно образуются полиассоциаты, содержащие фиксированное число молекул Ig и слабо взаимодействующие между собой. С ростом концентрации Ig концентрация белковых агрегатов возрастает, а количество входящих в них молекул Ig остается постоянным.

Введение в раствор белка частиц ВДК приводит к значительному понижению межфазной энергии системы, которое особенно заметно при малой концентрации Ig (рис. 4, таблица). На рис.

5 представлена зависимость межфазной энергии от концентрации компонентов в системе Ig—H₂O—SiO₂. На рисунке можно выделить три участка. Если $C_{ВДК}=0$, то зависимость $\gamma_s(C_0)$ представляет собой изменение межфазной энергии в результате самоассоциации белковых молекул. В случае $C_0=0$ зависимость $\gamma_s(C_{ВДК})$ описывает изменение межфазной энергии в результате межчастичных взаимодействий. Если концентрации обеих составляющих дисперсной фазы имеют ненулевые значения, то зависимость $\gamma_s(C_0, C_{ВДК})$ определяется процессами адсорбции или коагуляции. Учитывая лэнгмюровский вид изотерм адсорб-

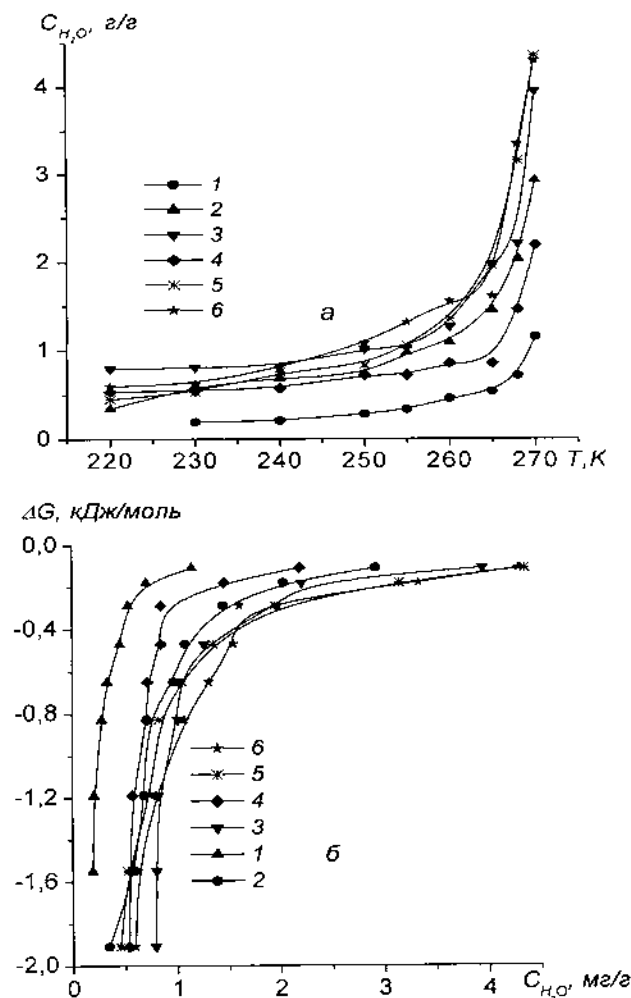


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а) и рассчитанные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды для водных суспензий иммуноглобулина с добавками кремнезема (б): 1 — 0.25 % Ig и 4.8 % SiO₂; 2 — 0.5 % Ig и 5.3 % SiO₂; 3 — 2.5 % Ig и 1.2 % SiO₂; 4 — 2.5 % Ig и 2.7 % SiO₂; 5 — 3.3 % Ig и 1 % SiO₂; 6 — 3.3 % Ig и 2.2 % SiO₂.

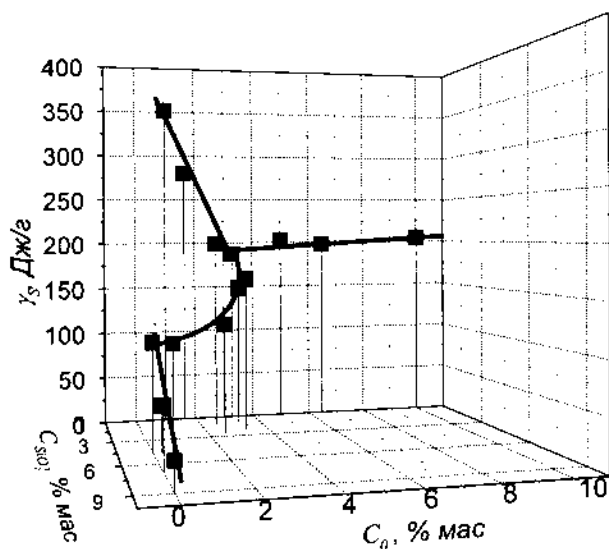


Рис. 5. Карта молекулярных взаимодействий в системе иммуноглобулин—вода—кремнезем.

ции Ig на поверхности ВДК (рис. 2, а), можно предположить, что на поверхности частиц SiO_2 адсорбируется в количестве одного монослоя белка и коагуляция белковых молекул под влиянием поверхности кремнезема не происходит.

Минимальная концентрация, при которой раствор Ig сформирован, в основном, за счет ассоциированных форм белковых молекул, составляет 3 % мас. (рис. 5). Если считать молекулярный вес Ig равным 160000, то несложные расчеты показывают, что на одну молекулу белка в таком растворе приходится $8,3 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$. При этом среднее расстояние между центрами масс белковых молекул составляет 200 $\text{\AA}$, то есть приблизительно равно линейному размеру молекул Ig. Однако образование в растворе линейных полиассоциатов Ig представляется маловероятным, поскольку при взаимодействии белковых молекул только за счет перекрывания гидратных оболочек концевых участков могут происходить относительно небольшие изменения межфазной энергии границы белок—вода. Как следует из данных таблицы, при концентрировании раствора величина γ_s уменьшается почти в 2 раза. Соответственно примерно вдвое уменьшается и концентрация связанной воды в системе белок—вода. Столь значительная дегидратация может происходить при взаимодействии трех и более молекул Ig. В результате в растворе могут образовываться микрорегелевые структуры, состоящие из нескольких молекул белка. Опосредованно эти выводы подтверждаются относительно малой вязкостью кон-

центрированных растворов Ig.

Установлено, что молекулы иммуноглобулина необратимо сорбируются на поверхности частиц ВДК. В зависимости от pH среды предельная адсорбция в монослое составляет 100—120 мг/г. В водных растворах молекулы Ig способны связывать до 10 г/г воды. При этом межфазная энергия системы белок—вода достигает 400 Дж/г, что в 3 раза больше предельного значения межфазной энергии системы ВДК—вода. В тройных коллоидных системах, содержащих воду, ВДК и белковые молекулы, в условиях, когда $C_{\text{Ig}} \ll C_{\text{ВДК}}$, практически весь Ig переходит из раствора в адсорбированное состояние. Этот процесс сопровождается резким уменьшением величины γ_s . Если $C_{\text{Ig}} > C_{\text{ВДК}}$, то изменения γ_s относительно невелики, что свидетельствует об относительно слабом взаимодействии частиц ВДК с адсорбированным иммуноглобулином с молекулами Ig, находящимися в растворе.

РЕЗЮМЕ. Методами ^1H ЯМР-спектроскопії в умовах виморожування рідкої фази та адсорбції з водних розчинів вивчено супрамолекулярні взаємодії в системі імуноглобулін—вода—кремнезем. Ізотерми адсорбції мають лангмюрівський тип, а максимальна величина сорбції в ізоелектричній точці (pH 6.6) становить 120 мг/г. Побудовано карту молекулярних взаємодій в цій системі; встановлено відсутність коагуляції.

SUMMARY. Supramolecular interactions in the system of immunoglobulin—water—silica have been studied by ^1H NMR spectroscopy and adsorption from water solution. The adsorption isotherms are of the Langmuir type and the maximum adsorption value at the isoelectric point (pH 6.6) is 120 mg/g. A map of intermolecular interactions in this system has been built; no coagulation has been found.

1. Фримель Х., Брок Й. Основы иммунологии. -М.: Мир, 1986.
2. Larsericsdotter H., Oscarsson S., Buijs J. // J. Colloid Interface Sci. -2001. -237. -P. 98—103.
3. Ленинджер А. Биохимия. -М.: Мир, 1976.
4. Pink J.R.L., Skvaril F. // FEBS Lett. -1975. -58, № 1. -P. 207—210.
5. Bentley G.A., Boulot G., Mariuzza R.A. // Res. Immunol. -1995. -146. -P. 277—290.
6. Aitken R., Hosseini A., MacDuff R. // Vet. Immunol. -1999. -72. -P. 21—29.
7. Nakasako M. // Mol. Cell. Biol. -2001. -47. -P. 767—790.
8. Krause J.-P., Schwenke K.D. // Colloids Surf. B. -2001. -21. -P. 29—36.
9. Urano H., Fukuzaki S. // J. Coll. Interface Sci. -2002. -252. -P. 284—289.
10. Turov V.V., Barvinchnko V.N. // Coll. and Surf. B.

- 1997. -№ 8. -Р. 125—132.
11. Turov V.V., Lebeda R. // Adv. in Colloid and Interface Sci. -1999. -79. -Р. 173—211.
 12. Туров В.В. // Химия поверхности кремнезема. -2001. -1. -С. 510—607.
 13. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. // Langmuir. -2003. -19. -Р. 10816—10821.
 14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. -М.: Химия, 1971.
 15. Государственная фармакопея СССР: В 2 т. Изд. XI, вып. 2. -М.: Медицина, 1990.
 16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова. -М.: Наука, 1978.
 17. Химия белка. Ч. 2 / Под ред. И.П. Ашмарина. -Изд-во Ленинградского ун-та, 1971. -С. 111.
 18. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 04.01.2005

УДК 547.233.1.723: [546.791:54—36]

О.В. Перлова, А.А. Ширыкалова, В.В. Менчук

АДСОРБЦИЯ ХЛОРИДОВ ДИАЛКИЛАММОНИЯ СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМ ГИДРОКСИДОМ УРАНИЛА

Изучена адсорбция хлоридов диалкиламмония свежесажженным гидроксидом уранила. Предпринята попытка описать экспериментальные изотермы адсорбции некоторыми известными адсорбционными уравнениями (Генри, Ленгмюра, Хилла–де Бура, Харкинса–Юра). Рассчитаны константы этих уравнений и термодинамические характеристики адсорбционного процесса. Установлено, что адсорбция носит преимущественно химический характер. Предложен механизм адсорбции. Найдено, что наблюдается корреляция между адсорбцией хлоридов диалкиламмония свежесажженным гидроксидом уранила и эффективностью флотационного выделения урана (VI) в форме осадка первого рода.

В практике очистки технологических растворов и сточных вод предприятий по производству и переработке урана (VI) часто приходится сталкиваться с необходимостью выделения небольших количеств данного металла из больших объемов водных растворов [1]. Очистку сточных вод, содержащих уран (VI), осуществляют обычно методами химического осаждения, экстракции, ионного обмена, электрокоагуляции и пр. [2]. Однако эти методы малоэффективны, а иногда и экономически невыгодны для обработки больших объемов разбавленных растворов, где с успехом могут быть использованы флотационные методы или их комбинации с другими физико-химическими методами очистки воды [3].

Известно [4], что флотационное выделение ионов тяжелых металлов, в частности урана (VI), может быть осуществлено либо в форме их искусственно гидрофобизированных гидроксидов (осадков первого рода), либо в форме труднорастворимых солей, обладающих естественной гидрофобностью (осадков второго рода). Однако флотационное выделение осадков первого рода имеет ряд технологических преимуществ [5], а именно, меньший расход собирателя, высокую скорость

процесса, низкую чувствительность к присутствующим электролитам. Для выяснения теоретических основ процесса флотационного выделения ионов тяжелых металлов в форме осадков первого рода необходимо изучить основные закономерности адсорбции поверхности активных веществ на поверхности свежесажженных гидроксидов соответствующих металлов.

Цель данной работы — изучение основных закономерностей адсорбции хлоридов диалкиламмония (ХДАА) свежесажженным гидроксидом уранила в связи с перспективой использования данных ПАВ в качестве флотационных собирателей урана (VI) в форме осадка первого рода из щелочных растворов.

Адсорбатами являлись 10^{-2} М растворы ХДАА, содержащие в своем составе 16 и 20 атомов углерода (соответственно хлориды диоктил- и дидециламмония).

В качестве адсорбента ХДАА использовали свежесажженный гидроксид уранила. Гидроксид уранила осаждали из растворов ацетата уранила, содержащих 25 мг металла в литре, добавляя к ним 0.1 М раствора гидроксида калия в количестве, стехиометрически необходимом для полно-

го осаждения гидроксида уранила (концентрация $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ равнялась 0.0334 г/л, pH 10.6). Осадок идентифицировали путем его химического анализа и ИК-спектроскопического исследования.

Химический анализ выделенного из раствора и высушенного на воздухе до постоянной массы осадка осуществляли следующим образом. Навеску осадка растворяли в определенном количестве 1 М азотной кислоты и определяли содержание урана (VI) в полученном растворе по стандартной методике [6]. По результатам анализа рассчитывали массовую долю ω урана (VI), содержащегося в данной навеске. Полученный результат ($\omega_{\text{эксп}} = 77.12\%$) сопоставляли с величинами массовой доли урана (VI), вычисленными по химическим формулам соединений урана (VI), которые могут осаждаться при данных условиях опыта ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$, UO_3 , K_2UO_4 , $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$). Анализ показал, что полученная экспериментально массовая доля урана (VI) наиболее близка к массовой доле урана в гидроксида уранила ($\omega = 78.29\%$).

ИК-спектр исследуемого образца получали на установке Specord в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr. Данные ИК-спектров интерпретировали в соответствии с известными корреляциями [7]. В ИК-спектре адсорбента наблюдаются максимумы поглощения при 3355 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям OH-группы гидроксидов [7], а также при 892 см^{-1} , которые можно отнести к асимметричным валентным колебаниям группы $[\text{UO}_2]^{2+}$ и к деформационным колебаниям связи Me–O–H.

Опыты по адсорбции ХДАА на поверхности свежесажженного гидроксида уранила проводили следующим образом. В стеклянную колбу емкостью 100 мл, содержащую свежесажженный гидроксид уранила, вводили определенное количество ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) адсорбата. Колбу закрывали притертой пробкой и встряхивали в течение 30 мин (как показали наши исследования (рис. 1), этого времени было вполне достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия). Затем содержимое колбы центрифугировали 5 мин на лабораторной центрифуге ЦЛС-3 со скоростью 3000 об/мин. Центрифугат отделяли от осадка, собирали в отдельную колбу и определяли в нем содержание ХДАА. Равновесную концентрацию ХДАА определяли экстракционно-фотометрическим методом с использованием в качестве индикатора бромфенолового синего [8]. Величину адсорбции ХДАА находили по изменению их концентрации в растворе до и после адсорбции.

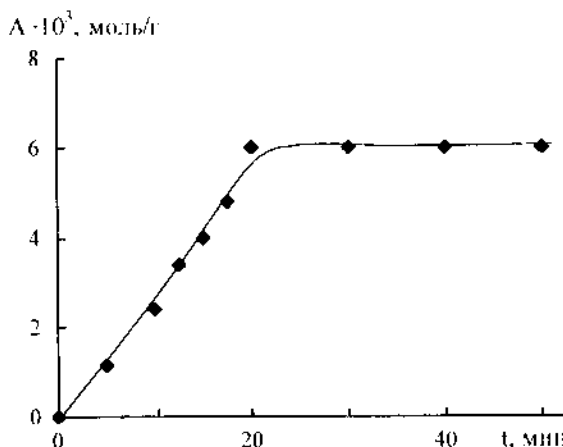


Рис. 1. Динамика адсорбции хлорида дидециламмония свежесажженным гидроксидом уранила. $T = 298\text{ К}$.

Флотационную обработку растворов осуществляли на установке для флотации путем пропускания через раствор диспергированного пористым материалом воздуха, которая представляла собой стеклянную термостатируемую колонку высотой 120 мм, диаметром 35 мм. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шотта № 4). Воздух в колонку подавали снизу через пористую пластинку со скоростью $30\text{ см}^3/\text{мин}$. Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся 50 мл, время флотации 15 мин. Растворы в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них урана (VI). Анализ осуществляли фотоколориметрически по стандартной методике [6]. Оптическую плотность анализируемых растворов определяли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения урана из растворов:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 и C — концентрация урана в растворе, соответственно, до и после флотации.

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом наибольшего давления газовых пузырьков [9]. Время образования пузырька составляло 3—5 мин и было достаточным для установления равновесного значения поверхностного натяжения. Погрешность измерений при коэффициенте надежности 0.95 не превышала 0.2 мН/м.

Опыты по адсорбции ХДАА на границе раздела фаз жидкость—твердое тело проводили при температурах 25, 37 и 45 °С, а опыты по адсорбции ХДАА на границе раздела фаз жидкость—

газ и опыты по флотационному выделению урана (VI) в форме осадка первого рода — при температуре 25 °С.

Значения pH растворов измеряли с помощью иономера универсального ЭВ-74 со стеклянным электродом, pH растворов варьировали, используя 0.1 М раствора КОН.

Проведенные исследования показали, что ХДАА весьма интенсивно адсорбируются свежесажженным гидроксидом уранила, причем адсорбция ХДАА возрастает с увеличением длины углеводородного радикала адсорбата и температуры (рис. 2). Последнее может свидетельствовать о преимущественно химическом характере адсорбции. Изотермы адсорбции хлоридов диалкиламмония свежесажженным гидроксидом уранила имеют форму, близкую к форме изотерм S-типа по классификации Джайлса [10]. В этом случае силы взаимодействия между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое больше сил взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, поэтому молекулы адсорбата стремятся расположиться на поверхности адсорбента в виде цепей или ассоциатов. Такому их положению способствует сильная адсорбция растворителя и монофункциональный характер адсорбата [11].

С целью получения основных количественных характеристик адсорбционного взаимодействия ХДАА с гидроксидом уранила была сделана попытка применения к экспериментально полученным изотермам адсорбции некоторых известных адсорбционных уравнений (Генри, Ленгмюра, Хилла-де Бура, Харкинса-Юра). Проверку соответствия того или иного уравнения адсорбции характеру экспериментальной зависимости осуществляли методом линеаризации.

Ниже приведены используемые в работе адсорбционные равенства:

– уравнение Генри:

$$A = K_G \cdot C_p, \quad (1)$$

где K_G — константа Генри; C_p — равновесная концентрация адсорбата в растворе; A — удельная адсорбция;

– уравнение Ленгмюра в линеаризованной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \beta} \cdot \frac{1}{C_p}, \quad (2)$$

где A_∞ — предельная адсорбция; β — константа адсорбционного равновесия, не учитывающая влияние растворителя на процесс адсорбции;

– уравнение Хилла-де Бура, учитывающее

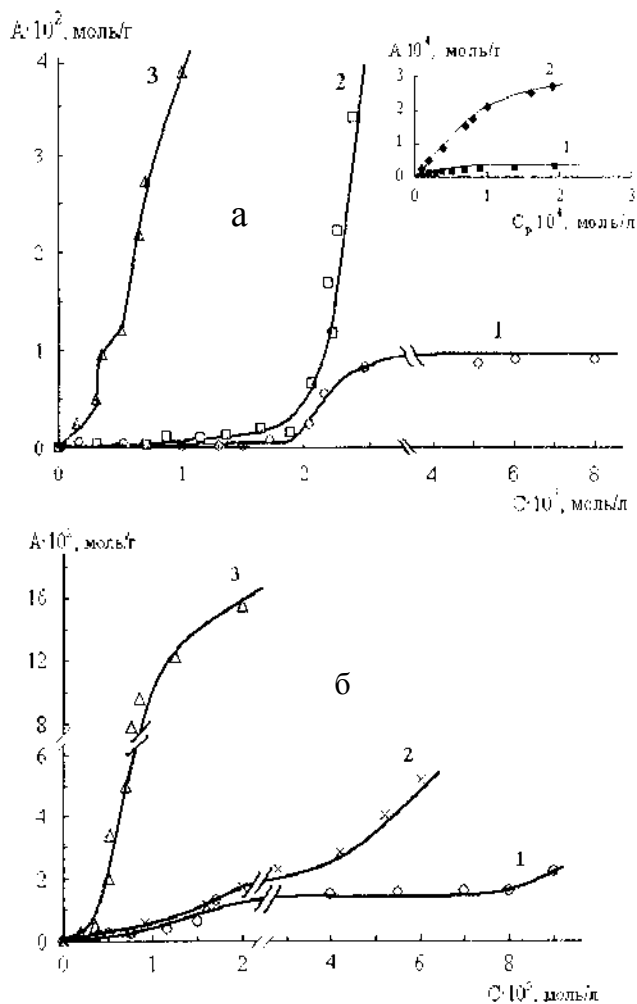


Рис. 2. Изотермы адсорбции хлоридов диоктил- (а) и дидециламмония (б) свежесажженным гидроксидом уранила. Т, К: 298 (1); 310 (2); 318 (3).

ван-дер-ваальсовское взаимодействие между адсорбированными молекулами [11] и в модифицированной для адсорбции из растворов форме имеющее вид:

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{1-\theta} + \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) - \ln C_p = \\ = \ln K_1 \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_B \cdot 55.5} \right) + K_2 \cdot \theta, \end{aligned} \quad (3)$$

где ω , ω_B — соответственно площади, занимаемые на поверхности адсорбента молекулой ХДАА (для хлорида диоктиламмония — $5.90 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$, для хлорида дидециламмония — $6.74 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$; приведенные значения определены нами экспериментально в результате изучения адсорбции ХДАА на границе раздела фаз жидкость—газ [9])

и молекулой воды ($9.63 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$); K_1 — константа адсорбционного равновесия, учитывающая влияние растворителя на процесс адсорбции; K_2 — константа, отражающая межмолекулярное притяжение в адсорбционном слое; $\theta = A/A_\infty$ — относительное заполнение поверхности адсорбента ХДАА; значения A_∞ рассчитывали с помощью уравнения (2);

– уравнение Харкинса–Юра:

$$\ln C_p = K_1' - \frac{K_2'}{A^2}, \quad (4)$$

где K_1' — константа интегрирования; K_2' — константа, характеризующая агрегатное состояние поверхностного слоя адсорбата [12].

Стандартные изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии системы в результате адсорбции ХДАА на границе раздела фаз жидкость—твердое тело рассчитывали по уравнениям:

$$\Delta G_{\text{ж-г}}^0 = -RT \cdot \ln K_1; \quad (5)$$

$$\Delta H_{\text{ж-г}}^0 = RT^2 \frac{d \ln K_1}{dT}; \quad (6)$$

$$\Delta S_{\text{ж-г}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{ж-г}}^0 - \Delta G_{\text{ж-г}}^0}{T}. \quad (7)$$

Свободную энергию адсорбции ХДАА на границе раздела фаз жидкость—газ ($\Delta G_{\text{ж-г}}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G_{\text{ж-г}} = -RT \cdot \ln \left(\frac{\Gamma}{\delta \cdot C} \right), \quad (8)$$

где $\delta = 9 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ — толщина адсорбционного слоя; Γ — гиббсовская адсорбция (поверхностный избыток), рассчитанная по уравнению адсорбции Гиббса [8] на основании изотерм поверхностного натяжения водных растворов ХДАА (рис. 3).

За стандартное принимали состояние системы, когда концентрация ПАВ в объеме раствора и поверхностном слое стремится к нулю. Стандартные изменения свободной энергии системы в результате адсорбции ХДАА на границе раздела жидкость—газ ($\Delta G_{\text{ж-г}}^0$) находили графически:

$$\Delta G_{\text{ж-г}}^0 = \lim_{C \rightarrow 0} \Delta G_{\text{ж-г}}. \quad (9)$$

Значения величин констант, характеризующих процесс адсорбции, вычисленные с помощью уравнений (1)—(4), приведены в табл. 1. Проведенные расчеты показали, что ни одно из используемых адсорбционных уравнений не описывает в целом экспериментальные изотермы адсорбции.

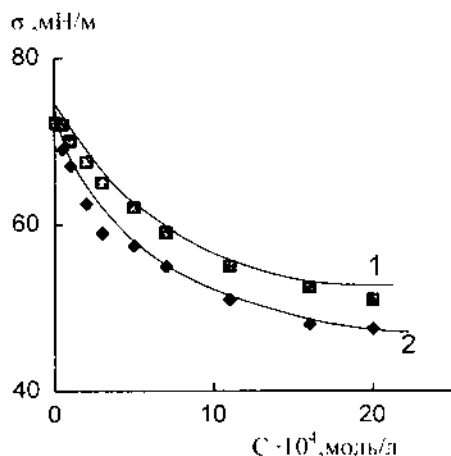


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов хлоридов диоктил- (1) и дидециламмония (2).

Уравнения Генри и Ленгмюра, как и следовало ожидать, описывают изотермы в области малых равновесных концентраций адсорбата, а уравнение Хилла–де Бура — в области степеней заполнения поверхности адсорбента 0.1—0.5. При использовании уравнения Харкинса–Юра прямолинейная зависимость в координатах $\ln C_p = f\left(\frac{1}{A^2}\right)$ наблюдается на двух участках изотерм: в области малых и больших равновесных концентраций ХДАА. Каждому прямолинейному участку соответствует (табл. 1) определенное значение константы K_2' (K_2' и K_2''). На наш взгляд, это можно объяснить, если учесть физический смысл константы K_2' [12] и предположить, что два значения K_2' в пределах одной изотермы свидетельствуют об изменении агрегатного состояния поверхностного слоя адсорбата.

Очевидно, что для описания исследуемых изотерм адсорбции наиболее целесообразно использовать уравнение Хилла–де Бура, так как оно описывает достаточно протяженные участки изотерм, правильно отражает температурную зависимость адсорбции, точнее, констант адсорбционного равновесия (в отличие от уравнения Ленгмюра при описании адсорбции хлорида диоктиламмония), а также учитывает конкурентную адсорбцию растворителя. Учитывая изложенное, для расчета характеристик адсорбции ХДАА свежесажженным гидроксидом уранила были использованы значения константы адсорбционного равновесия K_1 , входящей в уравнение Хилла–де Бура. Величина K_1 , характеризующая способность адсорбата концентрироваться на поверхности адсорбента, увели-

Т а б л и ц а 1

Результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции ХДАА на поверхности свежесозданного гидроксида уранила с помощью различных адсорбционных уравнений

Адсорбат	T, К	Уравнение Генри		Уравнение Ленгмюра		Уравнение Хилла-де Бура		Уравнение Харкинса-Юра	
		K_c , л/г	K_c , л/моль	A_∞ , моль/г	β , л/моль	K_1 , л/моль	K_2	K_2'	K_2''
		моль ² /г ²							
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH ₂ Cl	298	0.17	51.40	6.67·10 ⁻⁵	5.11·10 ³	2.29·10 ⁴	3.5	565.26	7.19
	310	2.22	647.90	6.67·10 ⁻⁴	3.90·10 ³	2.78·10 ⁴	2.7	15.34	5.56
	318	160.00	4.86·10 ⁴	6.20·10 ⁻²	2.50·10 ³	3.47·10 ⁴	3.6	17.78	0.71
(C ₁₀ H ₂₁) ₂ NH ₂ Cl	298	4.67·10 ²	1.42·10 ⁵	1.33·10 ⁻²	4.46·10 ⁴	2.77·10 ⁵	2.7	10.42	0.43
	310	4.94·10 ²	1.50·10 ⁵	1.42·10 ⁻²	4.60·10 ⁴	2.89·10 ⁵	2.4	13.66	0.26
	318	7.25·10 ²	2.20·10 ⁵	1.48·10 ⁻²	5.80·10 ⁴	3.84·10 ⁵	2.5	1.31	0.01

чивается с ростом температуры и длины углеводородного радикала ПАВ. Значения коэффициентов K_2 высоки (табл. 1), что подтверждает сделанное ранее на основании S-типа изотерм адсорбции заключение о значительном межмолекулярном притяжении адсорбата в адсорбционном слое [11].

Из табл. 2 следует, что значения величины $\Delta G_{ж-г}^0$ являющейся мерой сродства адсорбата к адсорбенту, достаточно велики (–24.87 ÷ –33.99 кДж·моль⁻¹). Полученные значения свободной энергии адсорбции указывают на заметное сродство ХДАА к гидроксиду уранила и преимущественно химический характер адсорбции. Значения $\Delta H_{ж-г}^0$ положительны, что также может указывать на преимущественно химический характер адсорбции. Значения $\Delta S_{ж-г}^0$ положительны и достаточно велики. Это может быть объяснено вытеснением молекул растворителя из адсорбционного слоя, а также десольватацией полярных групп адсорбата [11]. Оба процесса приводят к разрушению упорядоченной структуры воды и, следовательно, к увеличению энтропии системы.

Свободная энергия адсорбции хлоридов диалкиламмония на поверхности гидроксида уранила больше свободной энергии адсорбции ХДАА на границе раздела фаз жидкость—газ (табл. 2), следовательно, адсорбция ХДАА на поверхности гидроксида уранила термодинамически более выгодна, чем на поверхности раствора.

Таким образом, учитывая преиму-

щественно химический характер адсорбции изученных ПАВ на поверхности свежесозданного гидроксида уранила, состав и строение молекул адсорбента, а также формы нахождения адсорбата в растворе [13], можно предположить, что адсорбция ХДАА осуществляется на трех видах адсорбционных центров, имеющихся у данного адсорбента. Этими адсорбционными центрами, на наш взгляд, являются: атом урана, имеющий вакантные *f*- и *d*-орбитали и способный к образованию координационной связи с электронно-донорными атомами азота адсорбата; изолированные (не связанные друг с другом водородными связями [10]) гидроксильные группы, являющиеся сильными адсорбционными центрами для молекул (ионов), способных к образованию водородных связей; электронно-донорные атомы кис-

Т а б л и ц а 2

Термодинамические характеристики процесса адсорбции ХДАА на поверхности свежесозданного гидроксида уранила и на границе раздела фаз жидкость—газ

Адсорбат	T, К	$-\Delta G_{\text{ж-г}}^0$	$-\Delta G_{\text{ж-г}}^0$	$\Delta H_{\text{ж-г}}^0$	$\Delta S_{\text{ж-г}}^0$,
		кДж/моль			Дж/(моль·К)
(C ₈ H ₁₇) ₂ NH ₂ Cl	298	23.22	24.87		134
	310		26.37	15.12	134
	318		27.63		134
(C ₁₀ H ₂₁) ₂ NH ₂ Cl	298	24.29	31.04		155
	310		32.40	15.24	154
	318		33.99		155

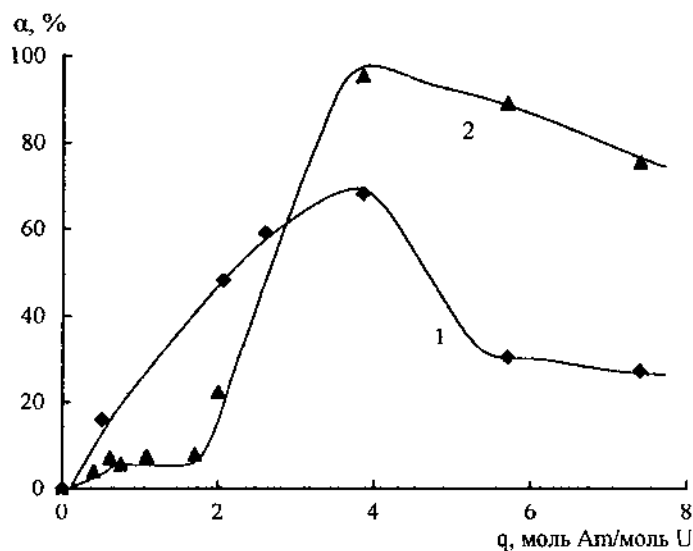


Рис. 4. Влияние расхода (q) хлоридов диоктил- (1) и дидециламмония (2) на степень (α) флотационного выделения урана (VI) в форме осадка первого рода.

лорода, входящие в состав уранильной группы, также способные к образованию водородных связей с молекулами (ионами) исследуемых адсорбатов.

Очевидно, что такое взаимодействие адсорбата и адсорбента сопровождается гидрофобизацией поверхности адсорбента вследствие ориентации молекул адсорбата полярной группой к гидрофильной поверхности адсорбента, а углеводородными радикалами — к водной фазе.

Таким образом, на основании проведенных исследований и расчетов можно сделать вывод о том, что адсорбция хлоридов диалкиламмония на поверхности гидроксида уранила термодинамически выгодна, носит химический характер. Этот факт, наряду с гидрофобизацией поверхности гидроксида уранила данными ПАВ, позволяет предположить, что хлориды диалкиламмония могут быть использованы в качестве эффективных флотационных собирателей гидроксида уранила, что подтверждено нами экспериментально (рис. 4). Максимальная степень флотационного выделения урана наблюдается при добавлении 3.6 моль ХДАА на 1 моль находящегося в растворе урана и составляет 65 % в случае использования в качестве собирателя хлорида диоктиламмония и 92 % — в случае использования в качестве собирателя хлорида дидециламмония. Сопоставление результатов исследования (рис. 2, табл. 2 и рис. 4) показало, что наблюдается корреляция между адсорбцией хлоридов диалкиламмония

свежеосажденным гидроксидом уранила и эффективностью флотационного выделения урана в форме осадка первого рода.

При добавлении к растворам, содержащим свежеосажденный гидроксид уранила, все возрастающих количеств хлоридов диалкиламмония степень флотационного выделения урана из них сначала повышается (в связи с увеличением количества адсорбированного ПАВ), а затем уменьшается (в связи с повышенным пенообразованием растворов и конкуренцией за место на поверхности пузырьков воздуха между частицами гидроксида уранила, адсорбировавшего ПАВ, и ионами собирателя).

В заключение отметим, что флотационное выделение урана (VI) с помощью ХДАА в форме осадка первого рода более эффективно, чем в форме осадка второго рода [14], так как достигается более высокая степень флотационного выделения урана (VI) при меньшем расходе ПАВ.

РЕЗЮМЕ. Вивчено адсорбцію хлоридів діалкіламонію свіжоосадженим гідроксидом уранілу. Зроблено спробу описати експериментальні ізотерми адсорбції деякими відомими адсорбційними рівняннями (Генрі, Ленгмюра, Хілла-де Бура, Харкінса-Юра). Розраховані константи цих рівнянь і термодинамічні характеристики адсорбційного процесу. Встановлено, що адсорбція має хімічний характер. Запропоновано механізм адсорбції. Знайдено, що спостерігається кореляція між адсорбцією хлоридів діалкіламонію свіжоосадженим гідроксидом уранілу та ефективністю флотацийного вилучення урану у формі осаду першого роду.

SUMMARY. Dialkylammonium chlorides adsorption by freshly precipitated uranyl hydroxide has been studied. An attempt to describe the experimental adsorption isotherms by some known adsorption equations (Henry, Langmuir, Hill-de Boer, Harkins-Jura) has been made. These equations constants and the adsorption process thermodynamic characteristics were calculated. It has been found that adsorption has chemical nature. The adsorption mechanism has been offered. It has been established that correlation between dialkylammonium chlorides adsorption by freshly precipitated uranyl hydroxide and the efficiency of the uranium flotation allocation in the form of the first sort precipitate was observed.

1. Бахуров В.Г., Луценко И.К., Шайкина И.Н. Радиоактивные отходы урановых заводов. -М.: Атомиздат, 1965.
2. Вдовенко В.М. Химия урана и трансурановых

- элементов. -М.: Изд-во АН СССР, 1960.
3. *Гольман А.М.* Ионная флотация. -М.: Недра, 1982.
 4. *Гольман А.М.* Современное состояние и перспективы развития теории флотации. -М.: Наука, 1979.
 5. *Кузькин С.Ф., Гольман А.М.* Флотация ионов и молекул. -М.: Недра, 1971.
 6. *Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В.* Уран и методы его определения. -М.: Атомиздат, 1964.
 7. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
 8. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение. -Л.: Химия, 1988.
 9. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии* / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. -М.: Химия, 1986.
 10. *Адсорбция* из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
 11. *Когановский А.М., Клименко Н.А.* Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. -Киев: Наук. думка, 1978.
 12. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1984.
 13. *Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С.* Флотационные реагенты и их применение. -М.: Недра, 1986.
 14. *Менчук В.В.* Дисс. ... канд. хим. наук. -Одесса, 1983.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 17.01.2005

УДК 5411.3

В.В. Нечипорук, І.В. Берладин, М.М. Ткачук

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ОСЦИЛЯЦІЙ СТРУМУ ПРИ КАТОДНОМУ ОСАДЖЕННІ МЕТАЛІВ

Для електрохімічної системи при катодному осадженні металів у присутності сильного окисника запропоновано математичну модель у вигляді трьох нелінійних диференціальних рівнянь, що враховує виділення на електроді газоподібного водню. Використовуючи методи лінійної теорії стійкості та біфуркаційний аналіз, знайдено умови біфуркації Хопфа для потенціостатичного режиму. Нелінійна система рівнянь розв'язана за допомогою математичної програми Mathcad та знайдено вигляд автоколивань густини струму, ступеня запасивованої поверхні та концентрації йонів металу.

Багатогранна поведінка далеких від рівноваги електрохімічних систем у вигляді множинних стаціонарних станів, осциляцій і детермінованого хаосу може бути зумовлена автотермічністю, формуванням граничного шару, дифузією пор, адсорбат-адсорбат взаємодією, поверхневими фазовими переходами, вимогою вакантних місць для реакцій, явищем активних-пасивних переходів при електророзчиненні металу тощо [1—5].

В даний час важко встановити механізм такої складної поведінки у будь-якій експериментальній системі через те, що відповідальними можуть бути або один із перерахованих факторів, або їх сукупна дія.

Очевидно, цим зумовлений той факт, що хоча автоколивання струму або потенціалу в залежності від режиму процесу спостерігаються як при катодному осадженні, так і при анодному розчиненні, кількість математичних моделей, які б описували таку поведінку з використанням механізму коливань, є обмеженою.

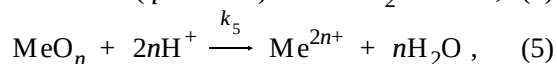
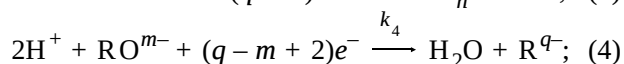
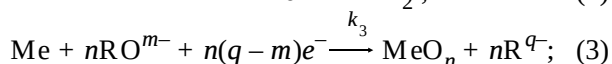
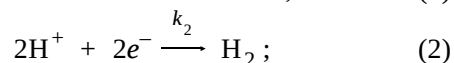
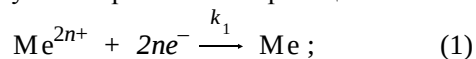
Розглядаючи експериментальну поведінку електрохімічної системи при катодному осадженні металів, можна виділити дві групи процесів, при проходженні яких за певних умов спостерігаються коливання струму в потенціостатичних умовах чи коливання потенціалу в гальваностатичних умовах [6]: осадження, що проходить у присутності сильного окисника і осадження, що відбувається в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР).

В обох випадках коливання в системі, очевидно, зв'язані з утворенням та розчиненням пасиваційної плівки: у першому випадку — за ра-

хунок взаємодії окисника з поверхнею катода, а в другому — завдяки адсорбції ПАР на поверхні електроду.

Нами детально розглянуто перший випадок та запропонована його математична модель.

В основу моделі покладено наступні припущення і спрощення. Процеси, що відбуваються на катоді, описуються рівняннями реакцій:



де R^{q-} — йон (наприклад, NO_2^{-} або Cl^{-}), що утворюється після відновлення на катоді йона сильного окисника (NO_3^{-} або ClO_3^{-}).

Вважається, що реакції (1) і (2) відбуваються лише на вільній поверхні електрода і не проходять на поверхні, зайнятій окисною плівкою MeO_n ; на поверхні електрода не відбувається хімічне осадження солей катіонів Me^{2n+} з утворенням сольової плівки за реакцією $m\text{Me}^{2n+} + 2n\text{RO}^{m-} \rightarrow \text{Me}_m(\text{RO})_{2n} \downarrow$, оскільки ми вважаємо, що $[\text{Me}^{2n+}] \cdot [\text{RO}^{m-}] < \text{ДР}_{\text{Me}_m(\text{RO})_{2n}}$.

Число переносу йонів водню набагато більше, ніж число переносу йонів металу, отже основний вклад в процес переносу заряду в розчині вносять саме йони H^{+} [5].

Концентрація йонів H^{+} у дифузійному шарі

залежить від концентрації йонів Me^{2n+} , які відтісняють від поверхні електрода йони H^+ (йони водню мають на порядок вищу рухливість). Умова електронейтральності в кожній точці описується наступним рівнянням:

$$C_{\text{H}^+}^0 + 2nC_{\text{Me}^{2n+}}^0 + mC_{\text{RO}^{m-}}^0 + qC_{\text{R}^{q-}}^0 = C_{\text{H}^+}^{\text{розч}} + 2nC_{\text{Me}^{2n+}}^{\text{розч}} + mC_{\text{RO}^{m-}}^{\text{розч}} + qC_{\text{R}^{q-}}^{\text{розч}}. \quad (6)$$

Концентрацію окисника в розчині та на поверхні катоду приймаємо незмінною в часі завдяки відносно малій швидкості реакцій (3) і (4). При цьому концентрації аніонів біля поверхні електрода ($C_{\text{RO}^{m-}}^0$ і $C_{\text{R}^{q-}}^0$) та в об'ємі ($C_{\text{RO}^{m-}}^{\text{розч}}$ і $C_{\text{R}^{q-}}^{\text{розч}}$) задовольняють рівнянню:

$$mC_{\text{RO}^{m-}}^0 + qC_{\text{R}^{q-}}^0 = mC_{\text{RO}^{m-}}^{\text{розч}} + qC_{\text{R}^{q-}}^{\text{розч}}. \quad (7)$$

Співвідношення концентрацій катіонів водню і металу біля поверхні електрода ($C_{\text{H}^+}^0$ і C_0 відповідно) і в об'ємі розчину ($C_{\text{H}^+}^{\text{розч}}$ і $C_{\text{Me}^{2n+}}^{\text{розч}}$) одержуємо з (6) та (7):

$$C_{\text{H}^+}^0 = C_{\text{H}^+}^{\text{розч}} + 2nC_{\text{Me}^{2n+}}^{\text{розч}} - 2nC_0 = C_{\text{H}^+ + \text{Me}^{2n+}}^{\text{розч}} - 2nC_0.$$

Товщина дифузійного шару $\delta_0 = \text{const}$.

У процесі електророзчинення металу утворюється газоподібний водень, що виділяється на поверхні електрода, це приводить до неоднорідного розподілу концентрації йонів металу з максимумом на віддалі δ_x від поверхні електрода. Це є однією з основних причин появи та існування автоколивань у системі [7]. Профіль концентрації йонів металу в дифузійному шарі вважати лінійним в областях $[0, \delta_x]$ і $[\delta_x, \delta_0]$ (рис. 1).

Розглянемо паралелепіпед з основою Q (Q — повна площа електрода) та висотою δ_x (рис. 1).

Сумарний потік речовини в об'єм, що обмежений поверхнями в точках 0 та δ_x , визначається наступним рівнянням:

$$J = J_K + J_D + J_M = \frac{dn_{\text{Me}^{2n+}}(t)}{Qdt}, \quad (8)$$

де J — потік речовини; J_K — потік йонів металу, зумовлений реакціями на катоді; J_M — міграційний потік; J_D — дифузійний потік; $n_{\text{Me}^{2n+}}$ — кількість йонів металу в об'ємі $V = Q\delta_x$.

Згідно з рівнянням (8) приріст кількості йонів металу в об'ємі паралелепіпеда за час dt становить:

$$dn_{\text{Me}^{2n+}}(t) = n(t+dt) - n(t) = Q \int_0^{\delta_x} J dt = Q \int_0^{\delta_x} [C(t+dt, x) - C(t, x)] dx. \quad (9)$$

Врахувавши реакції (1) та (5), одержуємо:

$$J_K = k_5 \Theta (C_{\text{H}^+}^0)^{2n} - k_1 (1 - \Theta) C_0, \quad (10)$$

де Θ — відношення поверхні електрода, яка є запасованою, до загальної.

Згідно з першим законом Фіка,

$$J_D = -D \cdot \text{grad} C_{\text{Me}^{2n+}} = D \cdot \left(\frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right), \quad (11)$$

де D — коефіцієнт дифузії йонів Me^{2n+} ; C_{δ_0} — концентрація йонів металу в об'ємі розчину.

Міграційний потік визначається наступним рівнянням:

$$J_M = \frac{t_{\text{Me}^{2n+}} I}{FQ}, \quad (12)$$

де I — сила струму; F — число Фарадея; $t_{\text{Me}^{2n+}}$ — число переносу йонів металу. Оскільки число переносу йонів Me^{2n+} набагато менше, ніж число переносу йонів водню, міграційним потоком для йонів металу можна знехтувати.

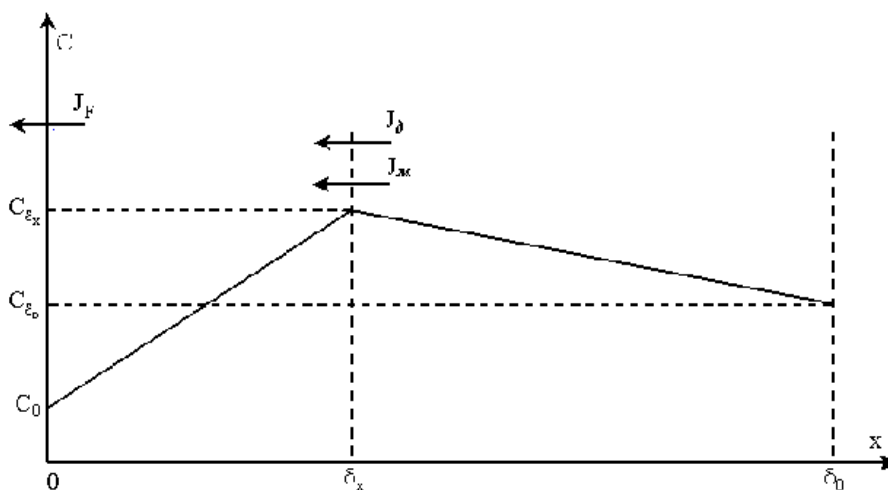


Рис. 1. Розподіл концентрації та потоків йонів металу в дифузійному шарі в момент виділення газу.

Тоді, згідно з рівняннями (9)–(12), одержуємо:

$$dn_{Me^{2n+}}(t) = Q \left[k_5 \Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - k_1(1 - \Theta)C_0 + \right. \\ \left. + D \cdot \left(\frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \right] dt. \quad (13)$$

Ми вважаємо, що концентрація йонів є функцією часу і віддалі від електрода:

$$C = C(t, x).$$

Прийmemo, що концентрація лінійно залежить від віддалі x . При $t = \text{const}$ маємо:

$$C(t, x) = \alpha(t)x + \beta(t). \quad (14)$$

Із рівняння (14) при $x=0$ одержимо:

$$C(t, x|_0) = C_0(t) = \beta(t), \\ C(t, x|\delta_x) = C_{\delta_x}(t) = \alpha(t)\delta_x + C_0(t) \Rightarrow \\ \Rightarrow \alpha(t) = \frac{C_{\delta_x}(t) - C_0(t)}{\delta_x}.$$

Отже,

$$C(t, x) = \frac{C_{\delta_x}(t) - C_0(t)}{\delta_x} \cdot x + C_0(t); \quad (15)$$

$$C(t+dt, x) = \frac{C_{\delta_x}(t+dt) - C_0(t+dt)}{\delta_x} \cdot x + C_0(t+dt). \quad (16)$$

Згідно з рівняннями (9), (15) і (16)

$$dn_{Me^{2n+}}(t) = Q \int_0^{\delta_x} \left[\frac{C_{\delta_x}(t+dt) - C_0(t+dt)}{\delta_x} \cdot x + \right. \\ \left. + C_0(t+dt) - \frac{C_{\delta_x}(t) - C_0(t)}{\delta_x} \cdot x - C_0(t) \right] dx = \\ = \frac{Q \delta_x}{2} [C_{\delta_x}(t+dt) + C_0(t+dt) - C_{\delta_x}(t) - C_0(t)] = \\ = \frac{Q \delta_x}{2} [dC_{\delta_x}(t) + dC_0(t)]. \quad (17)$$

З рівнянь (13) та (17) маємо:

$$\frac{dn_{Me^{2n+}}(t)}{dt} = Q \left[k_5 \Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - k_1(1 - \Theta)C_0 + \right. \\ \left. + D \cdot \left(\frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \right] = \\ = \frac{Q \delta_x}{2} \left[\frac{dC_{\delta_x}(t)}{dt} + \frac{dC_0(t)}{dt} \right].$$

Тоді

$$\frac{dC_{\delta_x}(t)}{dt} + \frac{dC_0(t)}{dt} = \frac{2}{\delta_x} \left[k_5 \Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - k_1(1 - \Theta)C_0 + \right.$$

$$\left. + D \cdot \left(\frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \right]. \quad (18)$$

Представимо зміну в часі концентрації йонів металу на віддалі δ_x від поверхні електрода $\left(\frac{dC_{\delta_x}}{dt} \right)$ у вигляді суми:

$$\frac{dC_{\delta_x}}{dt} = \frac{dC'_{\delta_x}}{dt} + \frac{dC''_{\delta_x}}{dt}, \quad (19)$$

що враховує наявність на віддалі δ_x від електрода відмінної від нуля дивергенції дифузійного потоку (складова $\frac{dC'_{\delta_x}}{dt}$) і виділення газоподібного водню (складова $\frac{dC''_{\delta_x}}{dt}$).

Уточнимо наші припущення щодо лінійного розподілу концентрації йонів металу (і залежного від неї дифузійного потоку) в дифузійному шарі. Для $0 \leq x \leq \delta_x - (\Delta x)/2$ дифузійний потік

$$J_1 = -D \cdot \text{grad} C_1 = D \cdot \frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} = \text{const}, \quad (20)$$

а для $\delta_x + \frac{\Delta x}{2} \leq x \leq \delta_0$:

$$J_2 = -D \cdot \text{grad} C_2 = D \cdot \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} = \text{const}. \quad (21)$$

Вважаємо, що біля точки δ_x ($\delta_x - \frac{\Delta x}{2}$, $\delta_x + \frac{\Delta x}{2}$) дифузійний потік змінюється лінійно і його дивергенція описується наступним рівнянням:

$$\text{div } J|_{\delta_x} = \frac{J_2 - J_1}{\Delta x}. \quad (22)$$

Для знаходження першої складової $\frac{dC'_{\delta_x}}{dt}$ скористаємося фундаментальним співвідношенням:

$$\frac{dC'_{\delta_x}}{dt} = -\text{div } J = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{J_1 - J_2}{\Delta x} \right). \quad (23)$$

Враховуючи (20), (21) і (23), одержимо:

$$\frac{dC'_{\delta_x}}{dt} = \frac{D}{\Delta x} \cdot \left(\frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right). \quad (24)$$

Другу складову $\frac{dC''_{\delta_x}}{dt}$ знаходимо, виходячи з припущення:

$$\frac{dC''_{\delta_x}}{dt} = K v_2, \quad (25)$$

де K — коефіцієнт пропорційності, $v_2 = k_2(1 - \Theta) \cdot (C_{H^+}^0)^2$ — швидкість реакції (2).

Остаточно отримуємо з (24) і (25):

$$\frac{dC_{\delta_x}}{dt} = \frac{D}{\Delta x} \cdot \left(\frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) + Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2. \quad (26)$$

З урахуванням (26) рівняння (18) можна записати так:

$$\begin{aligned} \frac{dC_0(t)}{dt} = & \frac{2}{\delta_x} [k_1\Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - k_1(1 - \Theta)C_0 + \\ & + D \cdot \left(\frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right)] - \frac{D}{\Delta x} \cdot \left(\frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \right. \\ & \left. - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) - Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2. \end{aligned} \quad (27)$$

Зміна площі запасивованої поверхні Θ в часі визначається кінетикою рівнянь (3) і (5):

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_3(1 - \Theta) - k_5\Theta(C_{H^+}^0)^{2n}. \quad (28)$$

Значення густини струму можна розрахувати, прийнявши, що повний струм у системі дорівнює фарадєйському струму, обумовленому електрохімічними реакціями: $i = i_F = F \sum_k n_k \nu_k$, де ν_k — швидкість електрохімічної реакції, n_k — кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті реакції.

Тоді, з урахуванням реакцій (1) і (2), густину струму можна описати наступним рівнянням (реакції (3) і (4) внаслідок їх малої швидкості помітний вклад у перенесення заряду через поверхню електрода не вносять):

$$i = F \sum_k n_k \nu_k = 2F [k_1(1 - \Theta)C_0 + \delta_0 k_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2].$$

Таким чином, система нелінійних диференціальних рівнянь для параметрів, що характеризують поведінку даної електрохімічної системи, виглядає так:

$$\begin{aligned} f_1(\Theta, C_0) &= \frac{d\Theta(t)}{dt} = k_3(1 - \Theta) - k_5\Theta(C_{H^+}^0)^{2n}; \\ f_2(\Theta, C_0, C_{\delta_x}) &= \frac{dC_0(t)}{dt} = \frac{2}{\delta_x} \left[k_5\Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - \right. \\ &- k_1(1 - \Theta)C_0 + D \cdot \left(\frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \Big] - \\ &- \frac{D}{\Delta x} \cdot \left(\frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) - Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_3(\Theta, C_0, C_{\delta_x}) &= \frac{dC_{\delta_x}(t)}{dt} = \frac{D}{\Delta x} \cdot \left(\frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) + \\ &+ Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2. \end{aligned} \quad (29)$$

Для дослідження стабільності в лінійному наближенні введемо малі збурення так, що $\theta = \Theta - \Theta_S$, $c_0 = C_0 - C_{0S}$ і $c_{\delta_x} = C_{\delta_x} - C_{\delta_x S}$. При цьому лінеаризована система рівнянь для збурень буде наступною:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \theta \\ c_0 \\ c_{\delta_x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \theta \\ c_0 \\ c_{\delta_x} \end{pmatrix}, \quad (30)$$

$$\text{де при } n=1 \quad a_{11} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial \theta} \right|_0 = -[k_3 + k_5(C_{H^+}^0)^2],$$

$$a_{12} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial C_0} \right|_0 = 4k_5\Theta_S(C_{H^+}^0), \quad a_{13} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial C_{\delta_x}} \right|_0 = 0,$$

$$a_{21} = \left. \frac{\partial f_2}{\partial \theta} \right|_0 = \frac{2}{\delta_x} [k_5(C_{H^+}^0)^2 + k_1C_{0S}] + Kk_2(C_{H^+}^0)^2,$$

$$\begin{aligned} a_{22} &= \left. \frac{\partial f_2}{\partial C_0} \right|_0 = -\frac{2}{\delta_x} [4k_5\Theta_S(C_{H^+}^0) + k_1(1 - \Theta_S) + \\ &+ \frac{D}{\delta_x}] - \frac{D}{\Delta x \delta_x} + 4Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0), \quad a_{23} = \left. \frac{\partial f_2}{\partial C_{\delta_x}} \right|_0 = \end{aligned}$$

$$= \frac{D \cdot (2\Delta x(\delta_0 - 2\delta_x) + \delta_0\delta_x)}{\delta_x^2(\delta_0 - \delta_x)\Delta x}, \quad a_{31} = \left. \frac{\partial f_3}{\partial \theta} \right|_0 =$$

$$= -Kk_2(C_{H^+}^0)^2, \quad a_{32} = \left. \frac{\partial f_3}{\partial C_0} \right|_0 = \frac{D}{\Delta x \delta_x} -$$

$$- 4Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0), \quad a_{33} = \left. \frac{\partial f_3}{\partial C_{\delta_x}} \right|_0 =$$

$$= -\frac{D \cdot \delta_0}{\Delta x \delta_x(\delta_0 - \delta_x)}.$$

Характеристичне рівняння для (30) має вигляд:

$$\omega^3 - T\omega^2 + \Psi\omega - \Delta = 0. \quad (31)$$

Для рівняння (31) з урахуванням, що $a_{13}=0$, маємо:

$$\begin{aligned} T &= a_{11} + a_{22} + a_{33}, \quad \Psi = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} + \\ &+ a_{11}a_{33} + a_{22}a_{33} - a_{32}a_{23} \quad \text{і} \quad \Delta = a_{11}a_{22}a_{33} + \\ &+ a_{12}a_{23}a_{31} - a_{21}a_{12}a_{33} - a_{11}a_{32}a_{23}. \end{aligned}$$

При певних умовах (наприклад, $D=10^{-9}$ м²·с⁻¹, $k_1=10^{-4}$, $k_2=1.58 \cdot 10^{-4}$, $k_3=10^{-5}$, $k_5=10^{-5}$, $K=$

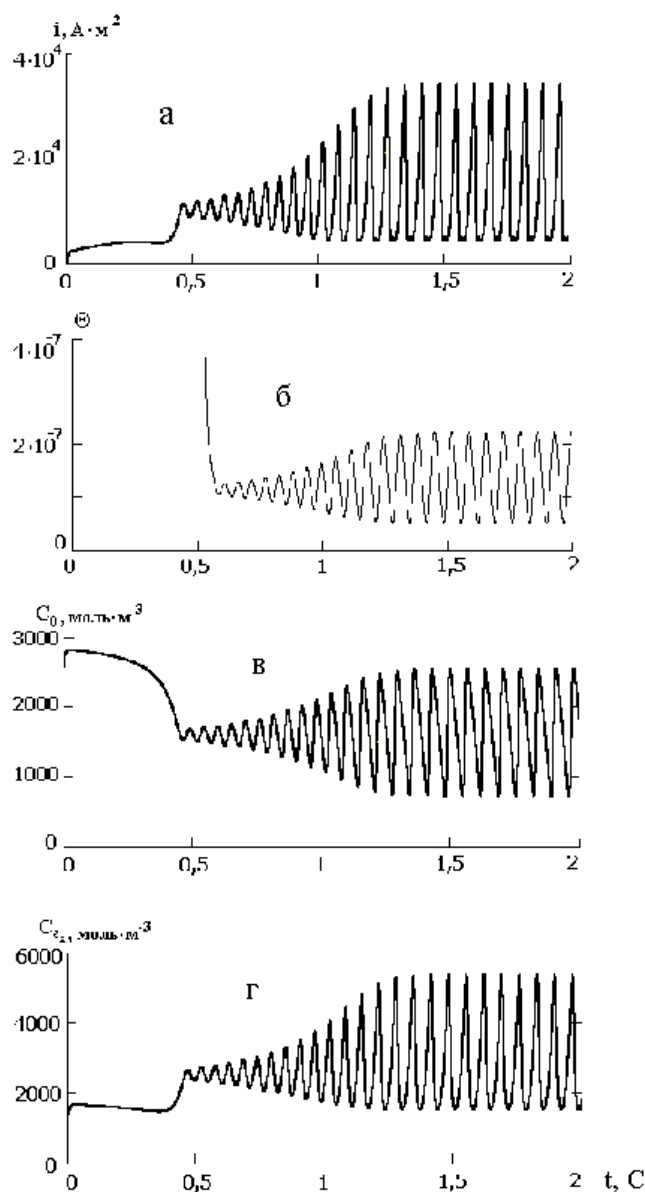


Рис. 2. Автоколивання деяких параметрів системи при катодному осадженні металів: густини струму (а); ступеня запасивованої поверхні (б); концентрації йонів металу біля поверхні електрода (в) і концентрації йонів металу в площині δ_x (г).

$=250$, $C_{H^+}^{розч} = 1000$ моль·м⁻³, $\delta_0 = 10^{-4}$ м, $\delta_x = 10^{-5}$ м) слід T матриці Якобі в стаціонарному стані для системи рівнянь (30) при значенні параметра $C_{Me^{2n+}}^{розч} = 2673$ моль·м⁻³ змінює знак, що говорить про можливість існування незатухаючих коливань у системі. Це припущення підтверджується при розв'язанні системи рівнянь (29) за допомогою математичної програми Mathcad (рис. 2).

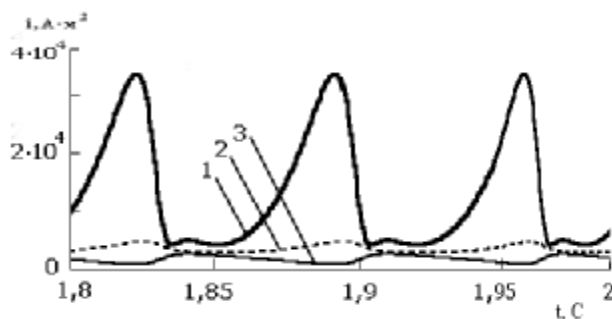


Рис. 3. Зміна з часом густини струму (1), концентрації йонів металу в площині (2) та біля поверхні електрода (3).

Періодичні розв'язки системи рівнянь (29) показують досить незначну амплітуду коливань ступеня запасивованої поверхні при максимальному його значенні $\Theta_{\max} = 2 \cdot 10^{-7}$ (рис. 2, б). Отже, можна вважати, що процес утворення-розчинення пасиваційної плівки не впливає на зміну сили струму в системі.

Розглядаючи зміну параметрів i , Θ , C_0 та C_{δ_x} в часі, характер якої визначається для кожного з параметрів знаком першої похідної по часу, відмітимо, що вона по чергово приймає позитивні та негативні значення в залежності від співвідношення конкуруючих узагальнених сил внаслідок проходження реакцій (1), (2) і (5), дифузійних потоків та виділення газу. З рис. 3 видно наприклад, що зростання сили струму супроводжується зменшенням концентрації йонів металу біля поверхні електрода та збільшенням на відстані δ_x від нього. Така поведінка пояснюється виділенням водню на катоді, який відтісняє йони металу від поверхні електрода в розчин.

РЕЗЮМЕ. Для электрохимической системы при катодном осаждении металлов в присутствии сильного окислителя предложена математическая модель в виде трех нелинейных дифференциальных уравнений, которая учитывает выделение на электроде газообразного водорода. Используя методы линейной теории устойчивости и бифуркационный анализ, определены условия бифуркации Хопфа для потенциостатического режима. Нелинейная система уравнений решена с помощью математической программы Mathcad и определен вид автоколебаний плотности тока, степени запассивированной поверхности и концентрации ионов металла.

SUMMARY. We consider the cathode sedimentation of metals in the presence of a strong oxidizer. A mathematical model consisting of three nonlinear differential equations is proposed that takes into account the isolation of gaseous hydrogen on the electrode. Using the linear stability theory and the bifurcation analysis, we find the

Hopf bifurcation conditions for the potentiostatic process. The nonlinear system of equations is solved using Mathcad. We obtain autooscillations of current density, the fractional coverage of the electrode with the passive oxide layer, and the concentration of metal ions.

1. Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surf. Sci. -1984. -**137**. -P. 151—166.
2. Быков В.И., Яблонский Г.С., Слинко М.Г., Покровская С.А. // Докл. АН СССР. -1976. -**230**, № 4. -С. 872—875.

3. Быков В.И., Яблонский Г.С., Ким В.Ф. // Там же. -1978. -**242**, № 3. -С. 637—639.
4. Talbot J.B., Oriani R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 10. -P. 1277—1284.
5. Koper M.T.M. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
6. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. // Итоги науки и техники. Сер. электрохим. -1989. -**30**. -С. 170—231.
7. Нечипорук В.В., Берладин І.В. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 2. -С. 99—103.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Надійшла 09.12.2004

УДК 543.63:546.5:669.21

Я.Р. Базель, Б.М. Ломага, Т.О. Кулакова

НОВИЙ АУРУМ-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД З ПЛАСТИФІКОВАНОЮ МЕМБРАНОЮ

Створено новий аурум-селективний електрод з пластифікованою мембраною на основі йонного асоціату ауруму (III) з кристалічним фіолетовим. Досліджено вплив різних факторів на функціонування електроду та розраховані його найважливіші хіміко-аналітичні властивості (лінійність електродної функції, кут нахилу, час відгуку та ін.). Отримано значення коефіцієнтів селективності щодо багатьох речовин, в тому числі тих металів, які супроводжують аурум в реальних зразках. Розроблена нова методика визначення ауруму в зразках руд Мужівського комбінату.

На даний час визначення мікрокількостей ауруму в реальних зразках залишається складною задачею аналітичної хімії. Більшість відомих методів визначення ауруму передбачають процедуру попереднього концентрування чи розділення через їх недостатню чутливість або селективність [1, 2]. Метод атомно-абсорбційного аналізу дозволяє селективно визначати аурум в розчинах і є достатньо чутливим, але потребує складної пробопідготовки та кошовної апаратури. Інші методи вимагають великих затрат ресурсів та часу, а найголовніше — не забезпечують необхідної правильності результатів. У випадку аналізу золотомісних зразків ця проблема стає ключовою.

На сьогоднішній день великою популярністю користуються йонометричні методи аналізу з використанням йоноселективних електродів (ЙСЕ). ЙСЕ дозволяють визначати чимало елементів та сполук у широкому інтервалі концентрацій [3—8]. Проте серійні аурум-селективні електроди промисловістю не виробляються. Хоча відомо [9—11], що аурум можна визначати ЙСЕ з рідкою мембраною, що містить йонні асоціати (ЙА) з основними барвниками. Так, авторами [9] опи-

сані ЙСЕ на основі 10^{-3} М розчину ЙА малахітового зеленого з диціаноауратом в *o*-дихлорбензолі. Отримано лінійну залежність $E-pC$ у діапазоні $5 \cdot 10^{-6}$ — 10^{-1} М KAu(CN)_2 з нахилом 58 мВ/рС та межею визначення ауруму $1.2 \cdot 10^{-4}$ М. У роботі [10] описано методику визначення ауруму в гальванічних ваннах позолоти шляхом потенціометричного титрування диціаноаурату водним розчином кристалічного фіолетового (КФ) в двофазній системі вода—хлороформ з рідинним ЙСЕ. Мембраною електроду служив 10^{-3} М розчин пікрату КФ у нітробензолі. Мембрана на основі ЙА родаміну Б з тетрахлорауратом у ди-хлоретані є зворотною до AuCl_4^- з крутизною електродної функції 56 мВ/рС [8]. Аналогічні властивості має і мембрана на основі ЙА метиленового голубого в *o*-дихлорбензолі: 56 мВ/рС в межах 10^{-4} — 10^{-1} М AuCl_4^- при рН 2. Селективність електродів не висока. Крім того, відомо, що конструкція електродів з рідкою мембраною є досить складною та ненадійною [2, 7]. Для стабілізації межі розділу фаз використовують пористий диск з нерозчинного матеріалу. В корпусі передбачається порожнина з розчином електродо-

© Я.Р. Базель, Б.М. Ломага, Т.О. Кулакова, 2006

активної речовини для "підпитки" мембрани. Конструкція вимагає періодичного поновлення мембрани. Зручнішими при виготовленні та експлуатації є електроди з пластифікованими мембранами (найчастіше полівінілхлоридними) [12, 13].

Метою даної роботи є створення йоноселективного електроду з пластифікованою мембраною, придатного для контролю вмісту йонів AuCl_4^- в розчинах та розробка нової методики визначення ауруму в зразках руд.

При дослідженнях використовували 10^{-2} М розчин кристалічного фіолетового (КФ), який готували розчиненням точної наважки попередньо очищеного перекристалізацією з метанолу препарату кваліфікації ч.д.а. у воді. Для кращої розчинності наважку барвника змочували декількома краплями етанолу. Стандартний 0.1215 М розчин ауруму готували з препарату $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кваліфікації х.ч. (вміст ауруму 47.85 %) розчиненням точної наважки у 1 М розчині HCl . Розчини ауруму меншої концентрації готували розведенням вихідного 1 М розчином HCl у день експерименту.

Для створення умов, сприятливих для домінування в розчині однозарядних аніонів AuCl_4^- , використовували 0.1—1 М розчини KCl та HCl , а для встановлення відповідної кислотності — ацетатно-аміачний буферний розчин та розчини HCl .

ЙА отримували шляхом осадження при змішуванні 0.01 М розчинів КФ та AuCl_4^- у співвідношенні 1:1. Суміш перемішували і відстоювали протягом однієї години. Тоді осад фільтрували, промивали невеликою кількістю дистильованої води і висушували на повітрі протягом 1—2 діб при кімнатній температурі.

Синтезували пластифіковані мембрани згідно з рекомендаціями [2, 7] за наступною методикою. На аналітичних терезах зважували 0.2 г полівінілхлориду (ПВХ), певну кількість електродоактивної речовини (ЙА), а тоді суміш ретельно гомогенізували шляхом перемішування. Після цього вводили 0.2 мл пластифікатору (дибутилфталат) та 1.5 мл розчинника (циклогексанон) і знову ретельно перемішували до розчинення.

Отриманий розчин обережно виливали у скляне кільце діаметром 3 см, попередньо відшліфоване і приклеєне до чашки Петрі, та висушували при кімнатній температурі протягом 2—3 діб.

З отриманих плівок різцем для гумових пробок вирізали диски діаметром 0.5—1 см і щільно приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки такого ж діаметру. Ступінь гомогенності мем-

бран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі МЕТАМ Р 1 (збільшення в 500 разів). Використовували зразки ПВХ різного ступеня полімеризації (від 600 до 1700) виробництва Росії та Франції. Виявилось, що ступінь гомогенності та електрохімічна поведінка мембран, виготовлених на основі ПВХ різного ступеня полімеризації, суттєво різняться. Доцільним вважаємо використання ПВХ з величиною ступеня полімеризації не більше 800.

Для вимірювання значень електродного потенціалу використовували іономір ЭВ-150, електродом порівняння був хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М3. Схема електрохімічної комірки для вимірювання ЕРС мала наступний вигляд:

$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас}}/\text{досліджуваний}$
розчин//мембрана//внутрішній
розчин/ AgCl/Ag .

Як внутрішній розчин використовували суміш 10^{-2} М $[\text{AuCl}_4^-]$ з $5 \cdot 10^{-3}$ М KCl . Сталу йонну силу розчинів з різною концентрацією ауруму підтримували введенням 1 М розчину KCl . Для отримання стабільних значень електродного потенціалу і покращення метрологічних характеристик електроду проводили попереднє вимочування мембран безпосередньо перед вимірюваннями потенціалу протягом 30 хв у 10^{-2} М розчині AuCl_4^- . Вивчення електрохімічних властивостей пластифікованих мембран з вмістом ЙА ауруму з катіонним барвником КФ в межах 1—10 % показало, що всі вони дають відгук на йони AuCl_4^- в інтервалі концентрацій від 10^{-1} до 10^{-5} моль/л. При цьому кут нахилу електродних характеристик близький до теоретичного для однозарядних йонів, а межа визначення досягає значення $3 \cdot 10^{-5}$ М (табл. 1).

Вивчали також вплив кислотності середовища на електродний потенціал. Проблема полягала в тому, що використання різних буферних

Т а б л и ц я 1

Хіміко-аналітичні властивості ЙСЕ (лінійність електродної функції 10^{-2} — 10^{-4} моль/л розчину AuCl_4^-)

Вміст ЕАР, %	$C_{\text{мін}} \cdot 10^5$, моль/л	Кут нахилу S , мВ/рС	Час відгуку, с
1	4.7	56	30
5	3.2	57	40
10	6.8	50	60

сумішей не дозволяє підтримувати сталою величину рН розчинів з різним вмістом ауруму внаслідок їх недостатньої буферної ємності. Тому практично стали кислотність середовища підтримували введенням розчину НСІ. Відгук на йони AuCl_4^- для мембран з вмістом ЙА 1—10 % зберігається практично сталим при зміні концентрації НСІ у досліджуваних розчинах 0.1—1.0 моль/л. Дрейф потенціалу не перевищує 1—2 мВ за 10 хв. Постійне значення електродного потенціалу встановлюється за 30—60 с. Електроди з вмістом ЙА 5 % зберігають кондиційність щонайменше 4 міс.

Створений електрод залишається селективним по відношенню до йонів AuCl_4^- у присутності багатьох сторонніх речовин. Коефіцієнт селективності електродів щодо йонів AuCl_4^- розраховували згідно з рекомендаціями IUPAC [3] при сталій концентрації сторонніх йонів та змінній концентрації йонів AuCl_4^- за наступною формулою:

$$a_A / a_B = k_{A,B}.$$

Розраховані значення коефіцієнтів селективності досліджуваних мембран подані в табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Селективність створеного AuCl_4^- електрода

Сторонні йони	Коефіцієнт селективності $K_{\text{AuCl}_4^-}$
SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , Br^-	10^{-3} , $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3}
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} ,	10^{-3} , $4 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , 10^{-3} , 10^{-2} ,
Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ir^{3+} , Rh^{3+}	$3 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$
Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+}	10^{-3} , $4 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3}

Особливо цінною є можливість проводити визначення ауруму в присутності елементів, що супроводжують його в реальних зразках руд (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+}).

Таким чином ЙА, що утворюються в системі AuCl_4^- — катіон барвника КФ, можуть служити електроактивною речовиною аурум-селективного електрода. За своїми хіміко-аналітичними та метрологічними характеристиками вони щонайменше не поступаються відомим у літературі електродам такого типу. Для оцінки можливості їх практичного використання проводилось визначення вмісту ауруму в збагачених зразках поліметалічних руд Мужівського комбінату.

Наважку руди масою 10 г розчиняли в 100 мл суміші концентрованих $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3) та випарювали майже досуха. До охолодженого залишку додавали 20 мл 0.5 М розчину НСІ, осад AgCl промивали декантацією водою 5 разів, збираючи маточний розчин та промивні води в мірну колбу ємністю 50 мл.

Кількість ауруму в руді визначали методом стандартних добавок, суть якого полягає в тому, що електродний потенціал вимірюють як до, так і після добавлення відомої кількості потенціалвизначаючих йонів (AuCl_4^-). Якщо в пробі об'ємом V_x потрібно встановити концентрацію C_x визначуваного йона, то спочатку вимірюють ЕРС E_{x_0} електрохімічної комірки з йон-селективним електродом. Після цього до пробки добавляють V мл стандартного розчину визначуваного йона концентрацією C_s і вимірюють потенціал E_{x_1} . Концентрацію ауруму вираховували з формули:

$$C_x = \frac{C_s}{\left[10^{\Delta E_1 / S} \left(1 + \frac{V_x}{V_s} \right) - \frac{V_x}{V_s} \right]},$$

$$\Delta E_1 = E_{x_1} - E_{x_0}.$$

За результатами аналізу у стандартному зразку руди (проба № 358007), що містила, окрім 22.6 г/т ауруму, також 19.4 г/т Ag, 0.53 % Pb, 0.24 % Zn, 0.20 % Cu, знайдено 23.4 ± 1.9 г/т ауруму ($n=5$; $P=0.95$). У зразках збагачених руд знайдено ауруму в межах 80—270 г/т. Відносне стандартне відхилення в залежності від вмісту ауруму становить 0.05—0.08.

РЕЗЮМЕ. Создан ионоселективный электрод, чувствительный к изменению концентрации ионов AuCl_4^- в растворе в пределах 10^{-1} — 10^{-5} М. Определены его химико-аналитические свойства. Разработана новая методика определения золота в образцах руд.

SUMMARY. Ion-selective electrode with plasticized membrane, sensitive for ions AuCl_4^- in solutions, was created. Its chemical-analytical characteristics were determined. Method of determination of gold in ores was developed.

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. -М.: Наука, 1973.
2. Маслей Н.Н., Набиванец Б.И., Задорожная Е.М. // Завод. лаборатория. -1976. -42, № 10. -С. 1165—1166.
3. Камман К. Работа с ионоселективными электро-

дами. -М.: Мир, 1980.

4. *Ионоселективные электроды* / Под ред. Р. Дарста. -М.: Мир, 1972.
5. *Лакиминаранайах Н.* Мембранные электроды. -Л.: Химия, 1979.
6. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. -М.: Мир, 1989.
7. *Петрухин О.М.* Ионоселективные электроды. -М.: Знание, 1986.
8. *Байулеску Г., Кошофрең В.* Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. -М.: Мир, 1980.
9. *Голубев В.Н., Тимофеева С.К.* // Журн. аналит. химии. -1983. -**38**, № 11. -С. 1998—2001.
10. *Гадашевич М.З., Гурьев И.А., Гуцина Е.А. и др.* // Завод. лаборатория. -1981. -**47**, № 8. -С. 11—13.
11. *Qin T., Dan D.* // Fenxi Huaxue. -1989. -**14**, № 4. -Р. 328—330.
12. *Базель Я.Р.* // Журн. аналит.химии. -2002. -**57**, № 12. -С. 1252—1256.
13. *Базель Я.Р.* // Укр. хим. журн. -1988. -**64**, № 1. -С. 62—66.

Ужгородський національний університет
Університет ім. П.Й. Шафарика, Словачія

Надійшла 20.12.2004

УДК 546.94:543

Ф.О. Чмиленко, С.М. Худякова, А.Б. Вишнікін

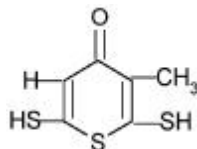
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ОСМІЮ (VI)

З 3-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТІОПІРОНОМ У КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Спектрофотометричним, амперометричним та потенціометричним методами досліджено реакцію взаємодії осмію (VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M) у сульфатному середовищі (рН 2.2—3.7). Виявлено утворення малорозчинних сполук, в яких молярне співвідношення $Os(VI):H_2M$ становить 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 і 1:4. Для сполук з молярним співвідношенням 1:1 і 1:4 в оптимальних умовах комплексоутворення визначено ефективні молярні коефіцієнти поглинання та умовні константи стійкості ($n=3$, $P=0.95$): $\epsilon=(8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ і $\beta=(1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$ (1:1); $\epsilon=(21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ і $\beta=(2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$ (1:4).

Останнім часом відкрились нові можливості застосування електроаналітичних і спектрофотометричних методів визначення металів платинової групи (МПГ) завдяки високовибірковим і високочутливим органічним реагентам [1, 2]. Найбільш ефективними реагентами для визначення осмію, його концентрування, відділення від супутніх елементів є сульфурвмісні сполуки [3—5]. Димеркаптотіопірони (ДТ) вперше були запропоновані Ю.І. Усатенко і О.М. Арішкевичем в якості аналітичних реагентів на багато елементів, а в подальшому — і на МПГ. Взаємодія ДТ з йонами металів, як правило, приводить до утворення малорозчинних сполук, які інтенсивно забарвлені, мають низькі величини добутку розчинності, високу термодинамічну стійкість у широкому інтервалі кислотності. Найкращими реагентами для визначення Pd (II), Pt (II) і Pt (IV) різними методами аналізу є метил-, метилфеніл- і деякі інші похідні ДТ [6]. В літературі є відомості про можливу взаємодію ДТ з осмієм [7], проте дослідження цієї реакції не проводилось.

Метою роботи було вивчення в кислому середовищі реакції комплексоутворення осмію (VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M), формулу якого наведено нижче ($pK_1=4.19$, $pK_2=$



$=5.89$). Вихідний розчин осмію (VI) з концентрацією 760 мкг/мл готували наступним чином. Проводили лужно-окисне плавлення наважки афі-

нованої губки осмію з KNO_3 і KOH (1:3). Плавлений складав 5-кратний надлишок відносно маси губки. Суміш повільно нагрівали в корундовому тиглі до $300^\circ C$ і витримували при цій температурі 45—60 хв. Плав вилужували гарячою дистильованою водою, робочі розчини з меншою концентрацією готували розбавленням вихідного розчину 0.3 М KOH і стандартизували в день експерименту потенціометричним титруванням гідроксиламіном [8, 9]. Йонний стан контролювали по електронних спектрах поглинання [10].

H_2M синтезували за методикою [11]. Для дослідження готували ~ 0.01 М розчин шляхом розчинення відповідної наважки реагенту в 0.3—0.5 М KOH . Титр розчину встановлювали амперометрично по солі бісмуту кваліфікації ос.ч. [12]. Інші реактиви готували із препаратів кваліфікації х.ч. або ч.д.а.

Комплексоутворення осмію (VI) з H_2M вивчали в сульфатному середовищі (рН 2.2—3.7) методами спектрофотометрії, амперометрії і потенціометрії. Для стабілізації сполук, які утворюються, і H_2M в спектрофотометрії та для зменшення пасивації електроду в амперометрії в розчин вводили полівінілпіролідон, $M_r=8 \cdot 10^3$ (ПВПД). Для повної солюбілізації комплексів осмію достатньо, щоб концентрація ПВПД була на порядок меншою за концентрацію інших реагентів. При більших концентраціях ПВПД у системі $Os(VI)-H_2M$ встановлення рівноваги уповільнюється.

Вимірювання оптичної густини і реєстрація електронних спектрів поглинання здійснювалась на спектрофотометрі Spescord M-40 (Німеччина). Вимірювання рН і потенціометричне титрування

проводили на йонімірі І-130, застосовували в якості індикаторних електродів скляний або платиновий, а електроду порівняння — аргентумхлоридний. Для амперометричного титрування використовували амперометричну установку з графітовим мікроелектродом, насичений каломельний електрод і гальванометр М 2005. Усі вимірювання проводили при кімнатній температурі. Концентрація Os(VI) змінювалась від $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Число світлопоглинаючих часток розраховували за допомогою програми TRIANG [13], а також програми, складеної на мові Object Pascal в середовищі DELPHI 6.0, в якій ранг матриці світлопоглинань визначали на підставі індикаторних функцій, запропонованих у роботі [14]. Матрицю світлопоглинань складали по результатах вимірювань оптичної густини при 20 довжинах хвиль в інтервалі від 280 до 580 нм. У робочих розчинах із сумарною концентрацією $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л співвідношення мольної частки Os(VI) до H_2M змінювали від 1:0 до 0:1.

При вивченні взаємодії H_2M з Os(VI) встановлено, що комплексні сполуки утворюються в широкому інтервалі кислотності: в лужному середовищі — розчинні продукти, а в кислому спостерігається випадіння осаду. Якщо проводити реакцію в присутності ПВПД, осад не випадає, забарвлення розчинів розвивається від 1 до 10 хв, стійке протягом 1.5—2 год, в залежності від середовища змінюється від світло-жовтого до коричневого. При вивченні впливу кислотності на комплексоутворення в системі $\text{Os(VI)}-\text{H}_2\text{M}$ були встановлені області спектру 285—370 і 465—550 нм, в яких спостерігається максимальна різниця оптичної густини розчинів реагентів і комплексів, які утворюються. Також встановлено, що світлопоглинання розчинів комплексів незначно змінюється в інтервалах кислотності 0.05—1 М H_2SO_4 , рН 5.1—8.0 і постійне при рН 2.2—3.7. Приблизно в цих інтервалах домінують певні хімічні форми ДТ і Os(VI) [15, 16]. У даній роботі для більш докладного вивчення була обрана область рН 2.2—3.7. В цих умовах Os(VI) знаходиться в розчині у вигляді осміл-йону OsO_2^{2+} , а реагент — переважно в молекулярній формі.

На рис. 1 представлені спектри поглинання молекулярної (крива 1) і йонної (крива 2) форм реагенту H_2M і його сполук з Os(VI) (криві 3, 4), які отримані при рН 2.2 і 8.0. Спектр поглинання молекулярної форми реагенту в видимій області має смугу з максимумом при 415 нм, який зміщується для йонної форми до 380 нм. Спектр

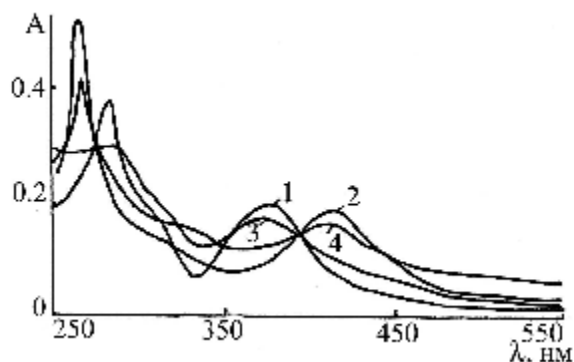


Рис. 1. Електронні спектри поглинання молекулярної (1) та йонної (2) форм реагенту H_2M і його комплексів з Os(VI) (3,4): 1, 3 — рН 2.2; 2, 4 — рН 8.0. $C_{\text{Os(VI)}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{H}_2\text{M}} = 8.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

поглинання комплексів Os(VI) з H_2M у кислому середовищі подібний до спектру поглинання молекулярної форми реагенту.

Враховуючи перекривання спектрів поглинання H_2M і комплексів, складність знаходження областей індивідуального утворення і поглинання, найбільш адекватну інформацію про число комплексів можна отримати на підставі чисельного аналізу спектрів поглинання, при цьому визначають ранг матриці світлопоглинань тим чи іншим методом. За відсутності відомостей про похибки визначення оптичної густини дуже зручними є критерії, які запропоновані Малиновським [14]. Для визначення числа ненульових власних значень, яке співпадає з рангом матриці і числом поглинаючих часток у системі, використовуються індикаторні функції. Особливістю критеріальних функцій є те, що вони не потребують попереднього знання похибки у визначенні світлопоглинання, тим більше, що одним із результатів їх визначення є ця похибка. Найбільш просто визначається число поглинаючих часток із використанням індикаторної функції ind , яка має мінімум, що відповідає вірному числу поглинаючих часток. Значення двох інших функцій (re — real error — дійсна похибка, яка за величиною близька до реальної похибки вимірювання світлопоглинання та ie — imbedded error — привнесена похибка) практично перестають змінюватися, якщо врахувати інформацію, що відноситься до вірного числа поглинаючих часток. На рис. 2 представлена зміна критеріальних функцій у залежності від числа поглинаючих часток для ізомольної серії. Аналіз цих даних дозволяє зробити висновок про існування семи світлопоглинаючих форм у системі $\text{Os(VI)}-\text{H}_2\text{M}$, що також підтверджується результатами роз-

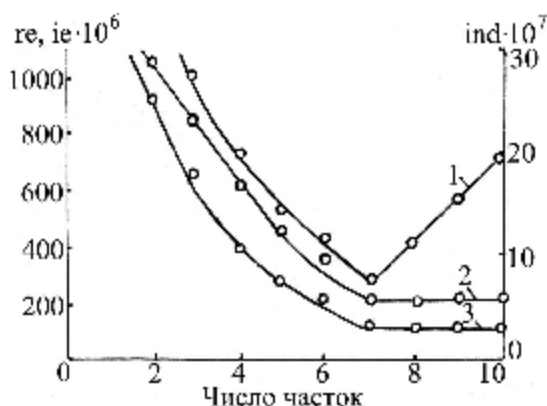


Рис. 2. Визначення числа поглинаючих частот у системі Os(VI)—H₂M: 1 — ind; 2 — re; 3 — ie. $C_{Os(VI)} + H_2M = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 2.3.

рахунків за програмою TRIANG, якщо задати передбачувані похибки оптичної густини в інтервалі 0.004—0.04. S_A для Spescord M-40 оцінюється величиною 0.006. З урахуванням світлопоглинання реагуючих компонентів кількість комплексів, що утворює Os(VI) з H₂M, дорівнює п'яти.

На кривих методу молярних відношень (рис. 3, а, б) намічаються перегини, які відповідають молярним співвідношенням Os(VI) : H₂M = 1:1, 1:2, 1:3 і 1:4. На відповідних кривих при $C_{Os} = \text{const}$ максимальне насичення досягається при співвідношенні 1:4, при $C_{H_2M} = \text{const}$ — 1:1.

Раніше вивчена електрохімічна поведінка ДТ у різних середовищах на твердих індикаторних електродах. Показано, що H₂M придатний для амперометричного титрування по струму його окиснення на графітовому електроді при потенціалі, який дорівнює 0.7 В відносно насиченого каломельного електроду. На кривій амперометричного титрування Os(VI) реагентом H₂M по струму окиснення продуктів реакції титрування і H₂M спостерігається п'ять перегинів (рис. 4, крива 1). Перший перегин відповідає утворенню сполуки з молярним співвідношенням Os(VI) : H₂M = 1 : 1. Потім фіксується чіткий перегин, який відповідає утворенню, ймовірно, багатоядерного комплексу із співвідношенням 1:1.5. При подальшому титруванні утворюються сполуки з молярними відношеннями Os(VI) до H₂M, які дорівнюють 1:2, 1:3 і 1:4, після чого значне збільшення дифузійного струму відбувається за рахунок окиснення надлишку H₂M.

Зіставляючи дані спектрофотометричного дослідження реакції взаємодії Os(VI) і H₂M з результатами, які відповідають різним ділянкам кривих амперометричного титрування, можна при-

пустити, що ця взаємодія має ступінчастий характер, який виявляється в змінюванні співвідношення реагуючих компонентів від 1:1 в надлишку металу до 1:4 в надлишку H₂M, хоч можливе і утворення багатоядерних комплексів. На диференціальній потенціометричній кривій титрування (рис. 4, крива 2) спостерігається 5 піків, які відповідають послідовному утворенню комплексів з молярними співвідношеннями Os(VI) : H₂M = 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 і 1:4. Більш чіткі піки спостерігаються завдяки присутності ПВПД у системі Os(VI)—H₂M, концентрація якого була підібрана експериментально.

Вимірювання реальних потенціалів пар Os(VI)/Os(IV) (0.674 В) і дисульфід/H₂M (0.567 В) показало, що різниця між ними менша за 0.13 В, і, згідно з [17], редокс-реакція між Os(VI) і H₂M є малоімовірною. Таким чином, комплексоутворення в системі Os(VI)—H₂M є домінуючим процесом.

Результати по визначенню числа комплексів і їх складу, які отримані трьома методами, знаходяться в хорошій відповідності один з одним. Це

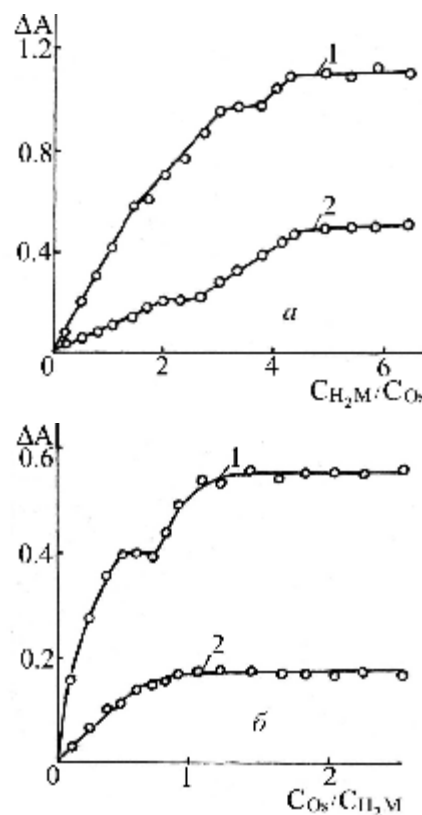


Рис. 3. Криві молярних відношень системи Os(VI)—H₂M: 1 — 350; 2 — 500 нм. а — $C_{Os(VI)} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л = const; б — $C_{H_2M} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л = const; pH 2.3.

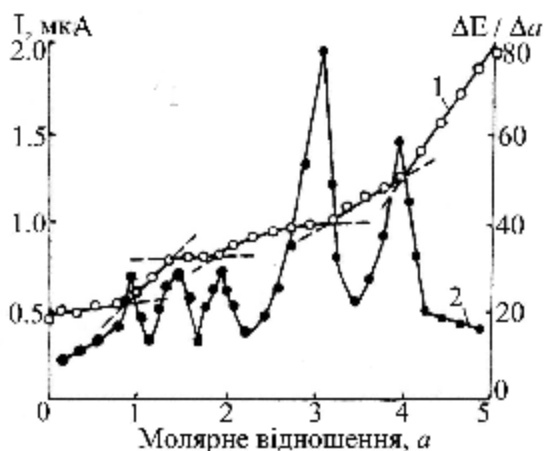


Рис. 4. Криві амперометричного (1) і диференціального потенціометричного (2) титрування Os(VI) реагентом H_2M . $C_{\text{Os(VI)}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{H}_2\text{M}} = 7.3 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{ПВПД}} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH 2.3; a — $C_{\text{H}_2\text{M}}/C_{\text{Os(VI)}}$

дозволило нам, використовуючи дані кривих насичення, розрахувати умовні константи стійкості і молярні коефіцієнти поглинання (350 нм) комплексів, в яких молярне співвідношення Os(VI) до H_2M дорівнює 1:1 і 1:4. Для комплексів із співвідношенням 1:1 $\epsilon = (8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ і $\beta = (1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$, для 1:4 $\epsilon = (21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ і $\beta = (2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$, $n=3$, $P=0.95$.

Враховуючи подібність спектрів комплексів і H_2M у лужному та кислому середовищах, а також появу на вольт-амперних кривих системи $\text{Os(VI)}-\text{H}_2\text{M}$, які отримані для сумішей з певними молярними співвідношеннями, анодної хвилі дифузійного струму при 0.4—0.8 В, подібної до H_2M , можна припустити, що комплекси, які утворюються в кислому середовищі, мають одну незакомплексовану SH-групу. H_2M утворює з осміл-йонами комплекси з координацією по гетероатому сульфуру піронового кільця і SH-групи з витісненням протону, що також характерно для утворення меркаптідів Pd(II) , Pt(II) і Pt(IV) [6].

Дані проведеного дослідження є основою пояснення наявності одного або декількох перегибів на кривих амперометричного, потенціометричного, спектрофотометричного титрування осмію (VI), його сумішей з іншими редокс-формами осмію, МПГ та розробки відповідних методик їх визначення за допомогою димеркаптопіронону H_2M .

РЕЗЮМЕ. Спектрофотометричним, амперометричним і потенціометричним методами досліджена реакція взаємодії осмію (VI) з 3-метил-2,

6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M) в сульфатній середі (pH 2.2—3.7). Виявлено утворення малорастворимих сполучень, в яких молярне співвідношення $\text{Os(VI)}:\text{H}_2\text{M}$ складає 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 і 1:4. Ефективні молярні коефіцієнти поглинання і умовні константи устійності для сполучень з молярним співвідношенням 1:1 і 1:4 складають відповідно: $\epsilon = (8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ і $\beta = (1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$ (1:1); $\epsilon = (21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ і $\beta = (2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$ (1:4).

SUMMARY. The reactions of osmium (VI) with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone have been investigated by spectrophotometric, amperometric and potentiometric methods in sulfuric acid medium (pH 2.2—3.7). Formation of the sparingly soluble compounds with molar ratio of 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 and 1:4 was shown. The molar absorptivity and conditional formation constants were correspondingly $(8.40 \pm 0.03) \cdot 10^3$ and $(1.65 \pm 0.30) \cdot 10^8$ for 1:1 complex and $(21.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ and $(2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{24}$ for 1:4 complex.

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
2. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 11. -С. 1158—1171.
3. Супрунович В.И., Федорова Н.Г., Авдijenко Т.Н., Лапенко Е.В. // Там же. -1989. -44, № 8. -С. 1452—1454.
4. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Бахвалова И.П. и др. // Там же. -1998. -53, № 11. -С. 1170—1173.
5. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. // Там же. -2004. -59, № 6. -С. 614—620.
6. Аришкевич А. М. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 1975.
7. Усатенко Ю. И., Дрюк Л. Ф. // Тез. докл. XII Всесоюз. Черняев. совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -М: Наука, 1982. -С. 224.
8. Норкус П.К., Янкаускас Ю.Ю. // Журн. аналит. химии. -1973. -28, № 1. -С. 127—129.
9. Мартынов В.И. // Там же. -1981. -36, № 11. -С. 2156—2159.
10. Ionic Interactions from Dilute Solutions to Fused Salts / Ed. S.N. Petrucci. Y. Etal: Acad. Press, 1971. -P. 177—179.
11. Аришкевич А.М., Данилевская А.И., Усатенко Ю. И. // Химия гетероцикл. соединений. -Рига: Зинатне, 1965. -№ 2. -С. 232—234.
12. Ахметшин А.Г., Усатенко Ю.И., Аришкевич А.М. // Ускоренные методы химического анализа металлов и сплавов. -М.: Рото МДНТП. -1965. -Сб. 2. -С. 103—107.
13. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М: Мир, 1983.
14. Malinovsky E.R. // Analyt. Chem. -1977. -49, № 4. -P. 612—617.
15. Усатенко Ю.И., Климович Е.А., Панченко И.С. // Журн. неорган. химии. -1975. -20, № 2. -С. 401—405.
16. Линько И.В., Молодкин А.К., Зайцев Б.Е. и др. //

Тез. докл. XII Всесоюз. Черняев. совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -М.: Наука, 1982. -С. 137.

17. Хольцбехер З., Дивин Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. -М.: Мир, 1979.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 15.09.2004

УДК 543.068.3

С.И. Кричмар, А.А. Мишекин

ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДОКСИПРИМЕСЕЙ С БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИЕЙ

Предложен метод непроточного инъекционного анализа окислителей и восстановителей в иод-иодидной системе с биамперометрической индикацией. Для калибровки использована кулонометрическая стандартизация, осуществляемая перед серией измерений. Чувствительность определения жидких проб составляет 10^{-8} , газообразных проб — 10^{-7} моль, при объеме жидкой пробы — не более 0.1 мл, газообразной — не более 2 мл. Ресурс рабочего раствора — 25 определений, время проведения анализа — не более 3 мин.

Обычно для экспрессных определений используется проточный вариант инъекционного анализа [1, 2]. Метод заключается в следующем. Проба вводится в поток вещества носителя, полученная смесь претерпевает либо не претерпевает химические превращения и попадает в анализатор.

Задача работы — разработать серийный экспрессный метод анализа с биамперометрической индикацией и кулонометрической стандартизацией для определения примесей окислителей и восстановителей из малых объемов проб.

Проба вводится в рабочий раствор, в котором располагается электродная система, фиксирующая изменение электрохимических параметров раствора. В данном случае используется биамперометрическая индикация в иод-иодидной системе с кулонометрической стандартизацией [3]. Измерения проводятся в четырехэлектродной кулонометрической ячейке, которая представлена на рис. 1.

Ячейка состоит из индикаторной пары — дисковый стеклоуглеродный катод и составной анод из нихромовой и серебряной проволоки. Генераторные электроды — стерженьки нержавеющей стали с электрохимически полированной поверхностью. Рабочий раствор (электролит многократного использования) — раствор с молярной концентрацией иодида калия 0.1 моль/л, 25—30 мл, содержащий $2 \cdot 10^{-5}$ % поверхностно-активных веществ (кокоамфоацетат натрия, алкилсульфат натрия, входящие в состав бытовых моющих средств). Генераторная система подключена к

гальваностату, позволяющему изменять ток в пределах от 25 до 1000 мкА. Биамперометрическая индикация конечной точки титрования осуществляется регистрирующим наноамперметром и

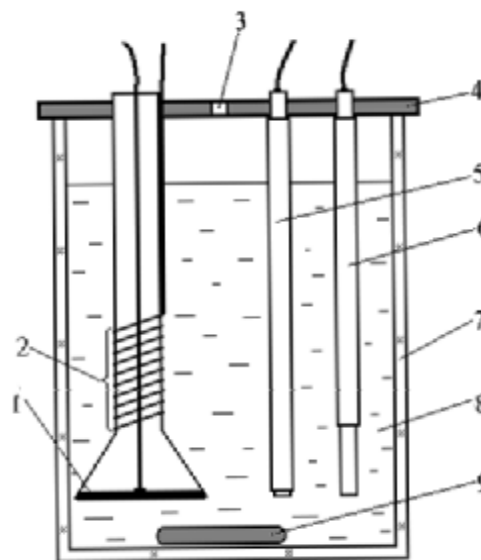


Рис. 1. Кулонометрическая ячейка с биамперометрической индикацией: 1 — индикаторный дисковый стеклоуглеродный катод (диаметр 15 мм); 2 — индикаторный анод (биспираль из нихромовой и серебряной проволоки); 3 — отверстие для ввода пробы; 4 — крышка; 5 — генераторный катод — торец стерженька из нержавеющей стали (4 мм^2); 6 — генераторный анод — стерженек из нержавеющей стали (100 мм^2); 7 — стеклянный стакан; 8 — электролит; 9 — вертушка магнитной мешалки.

компенсационной системой. Его максимальная чувствительность — $2 \cdot 10^{-8}$ А/деление 100 %-й шкалы.

Количество определяемого вещества ν рассчитывали по соотношению, полученному на основании закона Фарадея:

$$\nu = \frac{Iti_x}{zFi_0} \text{ моль,}$$

где I — ток генерации, А; t — время, с; i_x — сигнал индикации, полученный при титровании, А; z — количество электронов, участвующих в элементарном акте взаимодействия рабочего раствора с анализируемым веществом; F — постоянная Фарадея; i_0 — калибровочный сигнал, А.

Для калибровки на генераторном аноде продуцируют иод, причем его количество должно быть заметно меньше, чем количество, вызванное химической реакцией. Для этого включают генераторный ток на определенное время и замечают изменение сигнала.

В наших условиях (электролит и кулонометрическая система), как видно из табл. 1 и рис. 2, анализ возможен при токах генерации от 25 мкА и выше. На основании данных, приведенных на рис. 2, можно сделать вывод, что при переходе от тока генерации 25 мкА до тока 200 мкА сохраняется постоянство количества электричества с точностью не менее 5 %. Так, если при токе 25 мкА (кривая 4) сигнал индикации при 100 с составляет 55 делений ($2.5 \cdot 10^{-3}$ Кл), то при токе 200 мкА (кривая 1) для того же значения количества электричества (время — 12.5 с) сигнал индикации равен 58 делениям. В работе [3] показано, что при ис-

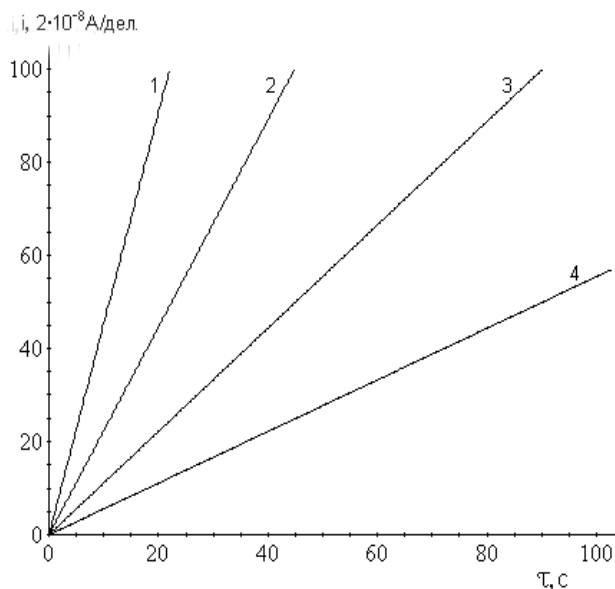
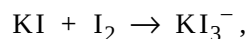


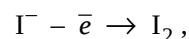
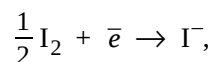
Рис. 2. Зависимость сигнала индикации (i) от времени (τ) при разных токах генерации, мкА: 1 — 200; 2 — 100; 3 — 50; 4 — 25.

пользовании в качестве генераторного анода полированной нержавеющей стали выход по току иода равен 1. Приведенные данные на рис. 2 этому не противоречат, во всяком случае, в изученном диапазоне токов 25—200 мкА и при используемом электролите.

При повышении или понижении концентрации иода в растворе за счет введения в него пробы либо электрохимической генерации иода происходит изменение сигнала индикации. Ток восстановления трииодида калия, образующегося в результате реакции



связан с диффузионным массопереносом у стеклоглеродного катода. Он происходит в области диффузионного предельного тока и, как видно из рис. 3, пропорционален концентрации иода. При введении пробы в раствор электролита восстановитель или окислитель реагирует с иодидом калия или с генерированным иодом по схемам:



за счет изменения количества иода изменяется сигнал регистратора.

Т а б л и ц а 1

Статистическая обработка результатов определения тиосульфата натрия (стандартного вещества)

Генераторный ток, мкА	Взято	Найдено	Среднее арифметическое	ДИ* (n=5, P=0.95)
		$\cdot 10^{-9}$ моль		
25.0	5.0	4.1; 4.9; 6.0; 6.2; 6.2	5.48	0.83
50.0	5.0	6.1; 6.4; 6.6; 6.9; 5.8	6.36	0.38
100	20.0	21.0; 21.0; 21.0; 20.0; 21.0	20.8	0.39
500	100	100; 110; 100; 110; 110	106	4.8

* ДИ (n=5, P=0.95) — доверительный интервал для 5 параллельных определений при доверительной вероятности 0.95.

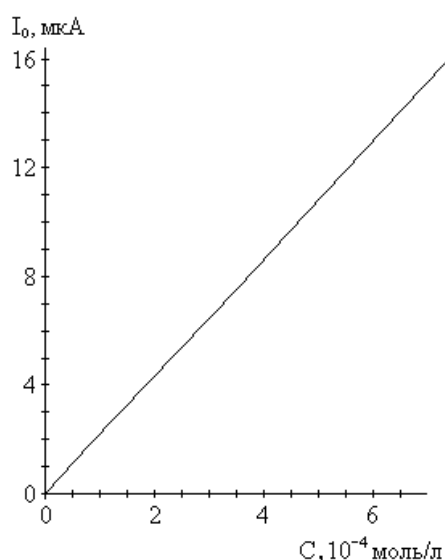


Рис. 3. Зависимость тока восстановления на стеклогуглеродном катоде (I_0) от концентрации (C) иода в растворе электролита.

В табл. 1 приведены результаты определений тиосульфата натрия, приготовленного из тест-титра (в дальнейшем раствор тиосульфата натрия использовался в некоторых методиках как стандартное вещество).

Жидкие пробы готовили разведением из тест-титров. Газообразные пробы готовили из 100 %-х газов разведением в медицинском шпри-

це. Пробы вводили в электролит предварительно прокалброванными шприцами: для жидкостей — микрошприцем или инсулиновым (5—100 мкл), для газов — медицинскими шприцами (0.5—2 мл).

В зависимости от анализируемого объекта применяли следующие приемы пробоподготовки: 1) жидкие пробы, содержащие окислители или восстановители (KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, аскорбиновая кислота), вводили в ячейку микрошприцем погружением иглы в рабочий раствор; 2) пробы, содержащие ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и др.), смешивали со стандартным веществом, затем набирали в инсулиновый шприц определенное количество стандартного вещества и добирали определенным объемом анализируемого вещества полученный раствор вводили в ячейку; 3) газовые пробы вводили медицинским шприцем со скоростью, не превышающей 0.5 мл/с, иглу погружали в рабочий раствор на глубину не менее 3–4 см [4]. В табл. 2 приведены данные по количественному определению жидких и газообразных окислителей и восстановителей.

Как видно из табл. 2, у предлагаемого метода широкие возможности. Существенно, что при определении концентрации на уровне 10^{-4} моль/л и малом объеме вводимых проб (для жидкостей — 5–100 мкл, для газов — 0.5–2 мл) погрешность определения не превышает 7 %. Продолжительность единичного определения с учетом пробоподготовки составляет не более 3 мин. Калибровку проводят один раз перед серией из 25 определений в одном и том же электролите.

Аналитический предел определения при предлагаемых параметрах электродных систем и объеме рабочего раствора составляет $3 \cdot 10^{-9}$ — $2 \cdot 10^{-9}$ моль.

В отличие от классического иод-иодидного титрования после введения пробы по изменению величины тока регистрации по отношению к фоновому значению сразу обнаруживается, к какой группе принадлежит определяемое вещество — окислителю или восстановителю. С другой стороны, селективность определяется окислительно-восстановительными потенциалами титранта и титрата, поэтому при одно-

Т а б л и ц а 2

Результаты определения окислителей и восстановителей

Определяемое вещество	C, 10 ⁻³ моль/л	Правильность			ДИ (n=5, P=0.95)	Пробо- подго- товка
		Взя- то	Найде- но	Δ, %		
Окислители						
Перманганат калия	0.10	0.20	0.19	3.20	0.11	1
Нитрат меди II	0.50	5.00	5.10	1.72	1.42	2
Нитрат ртути II	7.20	7.20	7.40	3.03	1.08	2
Нитрат железа III	7.80	7.80	7.70	1.80	1.33	2
Оксид азота IV	1.60	6.40	6.30	0.63	2.02	3
Хлор	0.66	3.30	3.10	6.80	2.60	3
Восстановители						
Тиосульфат натрия	0.10	1.00	1.10	6.20	0.34	1
Аскорбиновая кислота	4.00	4.00	3.80	3.80	1.01	1
Оксид серы IV	0.44	2.30	2.40	0.86	0.83	3
Сероводород	0.21	1.10	1.00	4.62	0.27	3

ременном присутствии в пробе компонентов с близкими потенциалами они определяются совместно.

Возможности метода позволяют проводить серийный анализ при очень малых объемах пробы в биологии, в промышленной санитарии, в тонкой химической технологии, в областях, где регламентирован объем пробы. Например, мы использовали метод для анализа проб газа, из которого готовили стандартные смеси для калибровки сенсоров.

Следует отметить, что ячейка выполняется из доступных недорогих материалов, в частности, в ней не используются драгоценные металлы.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано метод непроточного інжекційного аналізу окиснювачів та відновників у йод-йодидній системі з біамперометричною індикацією. Для калібрування використовується кулонометрична стандартизація, яка здійснюється перед серією вимірів. Чутливість визначення рідких проб складає 10^{-8} , газоподібних — 10^{-7} моль, при об'ємі рідкої проби не

більше 0.1 мл, газоподібної — не більше 2 мл. Ресурс робочого розчину — 25 визначень, час проведення аналізу — не більше 3 хв.

SUMMARY. The method of the landlocked injection analysis of oxidizers and reducers in iodine-iodide is offered to system with biamprometric indication. For calibration the standardization that is carried out before a series of measurements is used coulometric. Sensitivity of definition of liquid tests makes 10^{-8} , gaseous tests — 10^{-7} mole, at volume of liquid test no more than 0.1 ml, gaseous — no more than 2 ml. Resource of a working solution — 25 definitions, time of carrying out of the analysis — no more than 3 min.

1. Шнигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ. -М.: Знание, 1990.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. -М.: Мир, 2004. -Т. 1.
3. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Ефимцев В.П. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 6. -С. 627—629.
4. Кричмар С.И., Безпальченко В.М. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. -1995. -61, № 8. -С. 12, 13.

Херсонский национальный технический университет

Поступила 22.09.2004

УДК 541(64+127):539.2

Т.Т. Алексеева, Н.В. Бабкіна, С.І. Гришук, Н.В. Ярова, Ю.С. Ліпатов

ВПЛИВ СТАРІННЯ МОДИФІКОВАНИХ НАПІВ-ВПС (ПУ/ПС) НА ЇХ В'ЯЗКОПРУЖНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Вплив фізичного старіння на в'язкопружні та теплофізичні властивості було вивчено для вихідних та модифікованих напів-ВПС на основі сітчатого поліуретану та полістиролу після термобробки при температурі 338 К. Монометакрилатетиленгліколь та олігоуретандиметакрилат були використані як суміщуючі добавки. Показано, що структурні зміни, що відбуваються в модифікованих системах, у процесі фізичного старіння суттєво залежать від співвідношення ПУ/ПС.

Процеси фізичного старіння полімерів і полімерних композицій відбуваються в області склоподібного стану макромолекул, які знаходяться в термодинамічно нерівноважному стані в даному діапазоні температур (частот). Молекулярна рухливість в цих умовах дуже низька для проходження релаксацийних процесів до кінця. Однак і в склоподібному стані відбувається встановлення рівноважних характеристик полімерів і полімерних композицій. В деяких роботах [1—3] досліджували фізичне старіння аморфних полімерів і полімерних матеріалів. Встановлено, що у широкому температурному діапазоні нижче температури склування існує універсальна залежність часу релаксації від хімічної структури, термічної передісторії або температури дослідження. Теоретичні роботи у цьому напрямку були зроблені в рамках лінійної теорії в'язкопружності з припущенням існування єдиного закону розділення часів релаксації [3]. Очевидно, що фізичне старіння є типовим для всіх полімерних систем, включаючи суміші і взаємопроникні полімерні сітки (ВПС). Однак для гетерогенних полімерних систем процеси фізичного старіння мають свою специфіку, пов'язану з розділенням на мікрофази, молекулярна рухливість у яких суттєво відрізняється. Структурні зміни при старінні у таких системах відбуваються незалежно в кожній із фаз і характеризуються різним часом. Особливості старіння проявляються також у тому, що при температурах, вищих за температуру склування, основну роль у зміні властивостей системи відіграють процеси фазового розділення і формування морфології, в той час як при температурах, нижчих за температуру склування, основну роль відіграють процеси

перерозподілу міжмолекулярних взаємодій у системі. Для даних систем фізичне старіння — це, перш за все, зміна ступеня мікрофазового розділення у часі в інтервалі температур, нижчих або вищих за температуру склування.

У зв'язку з викладеним вище мало як теоретичний, так і практичний інтерес встановити закономірності процесів фізичного старіння, що відбуваються в гетерогенних системах типу напів-ВПС.

Для даного дослідження були вибрані досить добре вивчені напів-ВПС на основі поліуретану (ПУ) та полістиролу (ПС) складу ПУ/ПС 70/30 та 30/70 % мас., як без добавок, так і модифіковані суміщуючими (компатибілізуючими) добавками — олігоуретандиметакрилатом (ОУДМ) та монометакрилатетиленгліколем (МЕГ). Напів-ВПС отримували методом одночасного формування сітчастого ПУ на основі макродіізоціанату (2,4-,2,6-толуїлендіізоціанат (80/20 % мас.) і поліоксипропіленгліколь ($M=1000$)) і триметилпропану в присутності стирулу при 333 К. Концентрація ініціатора і каталізатора складала відповідно $1.0 \cdot 10^{-2}$ і $0.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полімери досліджувалися у вигляді плівок. Одержані плівки вихідних напів-ВПС і після термообробки протягом 30 днів при температурі 338 К були вивчені методом динамічного механічного аналізу з використанням частотного релаксметра [4] при частоті вимушених синусоїдальних коливань 100 Гц у температурному інтервалі від 200 до 460 К і диференціальної скануючої калориметрії, використовуючи диференціальний скануючий калориметр (ДСК-Д), в температурному інтервалі від 150 до 413 К. Вибрана температура знахо-

диться вище, ніж температура склування поліуретанової складової, що дозволяє передбачити можливі суттєві зміни молекулярної рухливості у напів-ВПС при таких умовах термообробки. З температурних залежностей $C_p = f(t)$ визначали температуру склування T_c і стрибок теплоємності при ній ΔC_p . Показано, що використовуючи рівняння, яке приведене в роботі [5] для багатокомпонентних фазорозділених полімерних систем, можна приблизно оцінити частку міжфазних областей $(1-F)$:

$$F = (\omega_{10}\Delta C_{p1} + \omega_{20}\Delta C_{p2}) / (\omega_{10}\Delta C_{p10} + \omega_{20}\Delta C_{p20}),$$

де ω_{10} , ω_{20} — вагові долі полімера 1 і 2 відповідно; ΔC_{p10} , ΔC_{p20} і ΔC_{p1} , ΔC_{p2} — інкремент теплоємності в області T_c вихідних полімерів 1, 2 та в суміші відповідно.

З температурних залежностей тангенсів механічних втрат ($\text{tg}\delta$) визначали значення температури склування T_c (за $\text{max tg}\delta$). У таблиці приведені температури склування та значення максимумів релаксацийних переходів ($\text{max tg}\delta$) для всіх досліджених систем.

Вивчення в'язкопружних властивостей методом ДМА показали, що вихідні напів-ВПС (до старіння) утворюють двофазну полімерну систему при всіх досліджуваних співвідношеннях компонентів (рис. 1, криві 1, 2). На це вказує наявність двох релаксацийних максимумів,

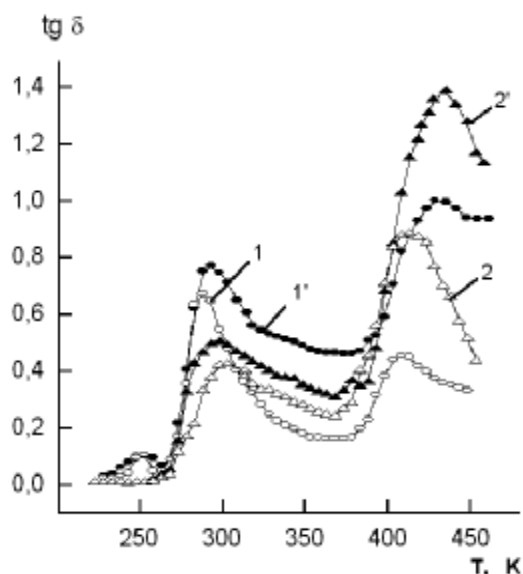


Рис. 1. Температурні залежності механічних втрат для напів-ВПС ПУ/ПС із співвідношенням компонентів 70/30 (1, 1') та 30/70 % мас. (2, 2') до (1, 2) і після (1', 2') фізичного старіння.

що відповідають ПУ та ПС складовим у напів-ВПС. Зсув T_c та істотна зміна рівня максимумів механічних втрат для складових компонентів (таблиця) свідчать про інверсію фаз при зміні складу в напів-ВПС та утворенні в системі двох фаз різного складу, відмінних за власти-

Дані ДМА та ДСК для вихідних та модифікованих напів-ВПС після фізичного старіння

Склад (ПУ/ПС+добавка), % мас.	ДСК					ДМА			
	T_c , К		ΔC_p , Дж/г·град		1-F	T_c , К		max $\text{tg}\delta$	
	ПУ	ПС	ПУ	ПС		ПУ	ПС	ПУ	ПС
70/30	258	373	0.55	0.37	0.176	288	408	0.67	0.47
70/30 після старіння	267	369	0.57	0.30	0.188	293	428	0.76	1.0
30/70	258	368	0.35	0.35	0.297	303	413	0.43	0.89
30/70 після старіння	256	376	0.27	0.41	0.261	298	433	0.50	1.38
70/30 + 20 % ОУДМ	255		0.60		—	353		0.52	
70/30 + 20 % ОУДМ після старіння	260		0.42		—	288	378	0.19	0.53
30/70 + 20 % ОУДМ	315		0.30		—	373		1.01	
30/70 + 20 % ОУДМ після старіння	263	328	0.18	0.31	0.527	368		1.03	
70/30 + 5 % МЕГ	265		0.6		—	323		0.84	
70/30 + 5 % МЕГ після старіння	270		0.63		—	328		0.84	
70/30 + 10 % МЕГ	283		0.85		—	323		0.94	
70/30 + 10 % МЕГ після старіння	310		0.9		—	323		1.08	
30/70 + 5 % МЕГ	330		0.40		—	376		1.33	
30/70 + 5 % МЕГ після старіння	323		0.30		—	378		1.38	

востями від вихідних компонентів [6].

Результати дослідження температурних залежностей механічних втрат напів-ВПС ПУ/ПС після фізичного старіння вказують на зміну молекулярної рухливості в системі. Про це свідчить підвищення механічних втрат в області склування ПУ-збагаченої фази та значне зростання $\tan \delta$ для фази, збагаченої ПС (рис. 1, криві 1', 2'). При цьому температура склування ПС-фази зростає майже на 20 градусів (таблиця). На відміну від ПУ/ПС складу 30/70 % мас. для напів-ВПС з співвідношенням компонентів 70/30 % мас. спостерігається значне підвищення рівня механічних втрат в області між двома релаксацийними максимумами, що відповідають ПУ- та ПС-складовим відповідно (крива 1'). Це вказує на збільшення міжфазної області в процесі фізичного старіння для системи, яка містить більше ПУ-складової. Таким чином, напів-ВПС ПУ/ПС є термодинамічно нерівноважною системою, молекулярна рухливість в якій змінюється в процесі тривалої термообробки в результаті постполімеризаційних ефектів.

Виявлено, що введення 20 % мас. ОУДМ у процесі формування напів-ВПС ПУ/ПС приводить до збільшення сумісності компонентів у системі [7]. Для такої модифікованої системи спостерігається один релаксацийний перехід при різних співвідношеннях компонентів ПУ/ПС (таблиця). Однак структурні зміни, що відбуваються в модифікованій олігоуретандиметакрилатом системі в процесі фізичного старіння, суттєво залежать від співвідношення ПУ/ПС. Методом ДМА показано, що для модифікованої 20 % мас. ОУДМ системи з співвідношенням ПУ/ПС 30/70 % мас. після старіння зберігається наявність одного релаксацийного переходу, в той час як для модифікованої системи із співвідношенням ПУ/ПС 70/30 % мас. спостерігаються два релаксацийних переходи (таблиця), що свідчить про зростання в системі фазового розділення в процесі фізичного старіння.

При введенні компатибілізуючої добавки МEG в процесі формування напів-ВПС ПУ/ПС утворюється однофазна система (рис. 2, а-в, криві 1) [6, 8]. Дослідження в'язкопружних властивостей показали, що для систем, модифікованих МEG, спостерігається один релаксацийний перехід як при введенні різної кількості добавки (рис. 2, а, б), так і при різних співвідношеннях компонентів ПУ/ПС (рис. 2, а, в). Один релаксацийний максимум на температурних залежностях механічних втрат спостерігається також для напів-ВПС,

модифікованих МEG, досліджених після старіння (рис. 2, криві 2). Однак якщо для системи ПУ/ПС із співвідношенням 30/70 % мас., що модифікована 5 % мас. МEG, термообробка протягом 30 діб практично не впливає на релаксацийні властивості (рис. 2, в, крива 2), то для систем ПУ/ПС із співвідношенням 70/30 % мас., вміщуючих 5 (рис. 2, а, крива 2) та 10 % мас. МEG (рис. 2, б, крива 2) після старіння спостерігається суттєве розширення релаксацийного максимуму та підвищення рівня механічних втрат в області температур вище T_g , що свідчить про зростання неоднорідності структури.

Таким чином, збільшення вмісту ПУ в складі напів-ВПС посилює нерівноважність системи після фізичного старіння як для немодифікованих, так і для модифікованих систем.

Експериментальні дані, отримані методом ДСК, показують, що на кривих теплоємності вихідних напів-ВПС ПУ/ПС складу 70/30 та 30/70 % мас. спостерігаються два стрибки — низько-

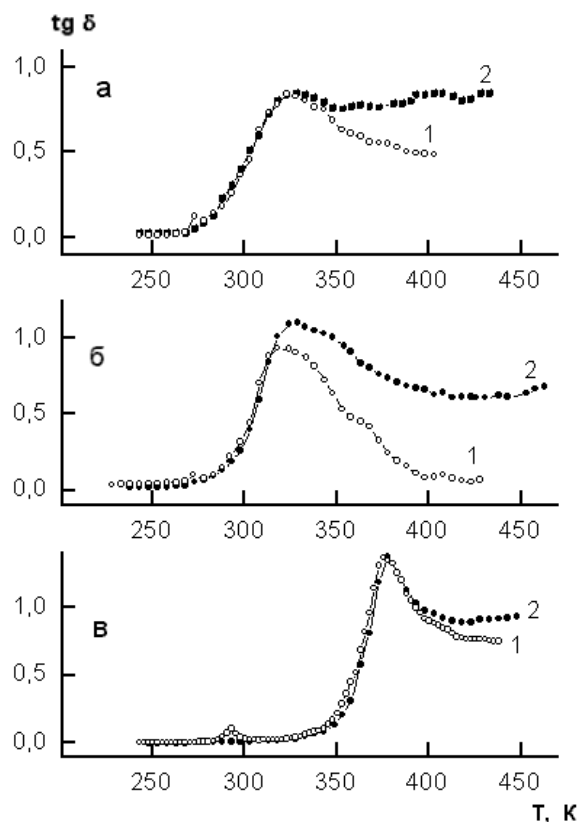


Рис. 2. Температурні залежності механічних втрат для модифікованих напів-ВПС компатибілізуючою добавкою МEG в кількості 5 (а, б) та 10 % мас. (б) при співвідношенні компонентів ПУ/ПС 70/30 (а, б) та 30/70 % мас. (в) до (1) та після (2) фізичного старіння.

температурний, пов'язаний з процесом склування олігоефірного компонента ПУ-сітки в області від 255 до 273 К, і високотемпературний при температурі від 365 до 375 К (таблиця), тобто в температурному діапазоні склування полістиролу [9].

Результати дослідження теплофізичних характеристик вихідних напів-ВПС та після фізичного старіння, в залежності від співвідношення компонентів, вказують на розширення міжфазної області для складу ПУ/ПС 70/30 % мас. та зменшення частки міжфазної області (1- F) [10] для напів-ВПС ПУ/ПС складу 30/70 % мас. (таблиця). Збільшення частки міжфазної області вказує на підвищення ступеня сумісності компонентів [10], а зменшення цієї величини характерне для підсилення фазового розділення компонентів внаслідок процесів фізичного старіння. При цьому для системи складу 70/30 % мас. спостерігається незначне підвищення ΔC_p для ПУ-збагаченої фази і зменшення цього параметру для ПС-збагаченої фази. Разом з тим внаслідок старіння відбувається також зближення температур склування фаз (підвищення першої температури склування та зниження другої) по відношенню до системи, яка не піддавалася старінню. Для напів-ВПС складу 30/70 % мас. після старіння спостерігається підвищення як температури склування, так і стрибка теплоємності для ПС-складової, у той час як для ПУ-складової ΔC_p зменшується, а значення T_c майже не змінюється (таблиця). Такі зміни вказують на перерозподіл молекулярної рухливості в складових напів-ВПС після фізичного старіння протягом 30 діб та нерівноважність вихідних систем напів-ВПС різного складу. Результати, отримані для вихідних напів-ВПС методами ДМА та ДСК, співпадають.

Введення сумішучих добавок значно впливає на теплофізичні характеристики вихідних напів-ВПС. При введенні 20 % мас. ОУДМ спостерігається тільки один стрибок теплоємності, що вказує на підвищення сумісності компонентів. Після термообробки протягом 30 діб спостерігаються значні зміни в релаксацийних переходах у модифікованих напів-ВПС різного складу (таблиця, рис. 3, *a, б*). Так, для системи складу ПУ/ПС 70/30 % мас. з 20 % мас. ОУДМ також проявляється один низькотемпературний стрибок в області 255 К, характерний для ПУ-компоненти, але при цьому значно зменшується ΔC_p , що вказує на обмеження сегментальної рухливості фрагментів між вузлами ПУ-сітки, а процес розкладування ПС-фази практично не фіксується, на відміну від даних ДМА (таблиця). Для напів-ВПС

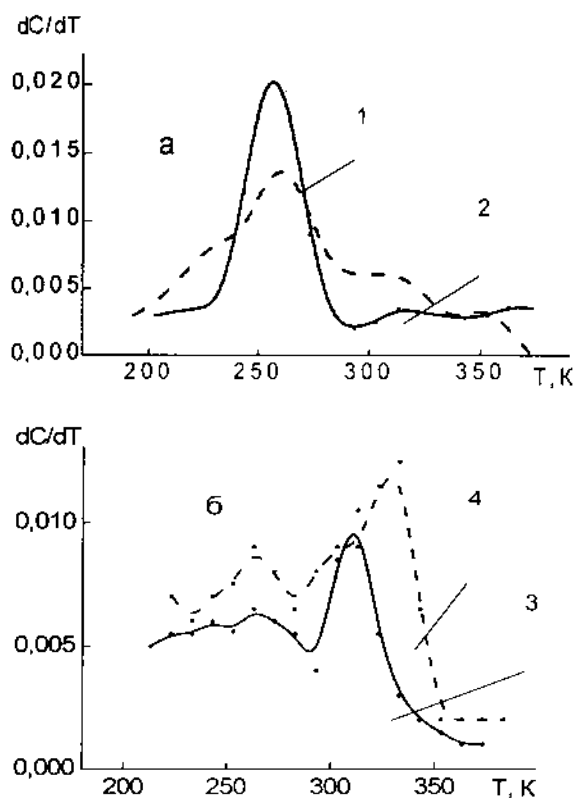


Рис. 3. Залежності dC_p/dT для напів-ВПС ПУ/ПС у присутності 20 % мас. ОУДМ складу 70/30 (*a*) та 30/70 % мас. (*б*) до (1, 3) і після (2, 4) фізичного старіння.

складу ПУ/ПС 30/70 % мас. з 20 % мас. ОУДМ після фізичного старіння проявляються два стрибки теплоємності в області температур склування, характерних для ПУ- та ПС-складових (таблиця; рис. 3, *a, б*, криві 1-4), на відміну від результатів, отриманих методом ДМА (таблиця). Це дає змогу оцінити частку міжфазної області в цій системі. Як видно із даних таблиці, в результаті старіння системи ПУ/ПС 30/70 % мас., модифікованої 20 % мас. ОУДМ, значення (1- F) падає від ≈ 1 до 0.527. Отже сумісна на початку система розділилася майже на 50 % внаслідок перегрупування компонентів напів-ВПС при старінні.

Відмінності методів в результатах ДСК і ДМА можуть пояснюватися різними масштабними рівнями детектування та різними процесами, що фіксуються цими методами. Різниця в даних, одержаних двома різними методами, пов'язана з відмінностями в частотних режимах, властивих різним методам [11]. Докладно це питання обговорено в роботі [6].

Таким чином, отримані результати показують, що незважаючи на значне підвищення рух-

ливості ПУ-компоненти (ПС-складова перебуває у склоподібному стані), тепловий рух в умовах старіння визначає суттєву перебудову структури напів-ВПС і збільшує ступінь мікрофазового розділення в них.

Вплив різної кількості МEG (5 і 10 % мас.) на теплофізичні властивості напів-ВПС вивчено на прикладі полімерної системи з різним співвідношенням компонентів. Як показують експериментальні дані для системи ПУ/ПС 70/30 % мас., спостерігається тільки один стрибок теплоємності в інтервалі температур від 265 до 283 К в залежності від вмісту МEG; величини T_g і ΔC_p збільшуються з ростом вмісту МEG (таблиця). В зв'язку з тим, що система, в яку вводиться МEG, містить 70 % мас. ПУ-компоненти, зміни параметрів фазових переходів спостерігаються в температурній області, близькій до температури склування ПУ-складової напів-ВПС.

При зменшенні вмісту ПУ в складі напів-ВПС до 30 % мас. значення T_g зсувається в область більш високих температур (таблиця), однак у всіх випадках утворюється сумісна система з однією температурою склування.

Для напів-ВПС складу ПУ/ПС 70/30 % мас., модифікованих МEG, фізичне старіння мало впливає на релаксаційні переходи на відміну від системи складу ПУ/ПС 30/70 % мас. (таблиця). Для напів-ВПС складу ПУ/ПС 30/70 % мас. після фізичного старіння зменшується значення як T_g , так і ΔC_p (таблиця), при цьому також утворюється сумісна система. Це, ймовірно, вказує на утворення системи з вищою впорядкованістю, що наводить на думку про більш регулярний перерозподіл вільного об'єму, коли зменшується частка малих і великих "дірок", але збільшується кількість "дірок" середнього, але достатнього для сегментальної рухливості розміру.

Таким чином, дослідження структури напів-ВПС на основі ПУ і ПС показали, що в основі фізичного старіння таких нерівноважних систем лежить процес мікрофазового розділення термодинамічно несумісних компонентів, який може проявлятися і для вимушено сумісних систем після тривалої термообробки. Очевидно, гетерогенні системи типу ВПС настільки нерівноважні,

що релаксаційні процеси можуть проходити в них протягом значного періоду часу.

РЕЗЮМЕ. Влияние физического старения на вязкоупругие и теплофизические свойства было изучено для исходных и модифицированных полу-ВПС на основе сетчатого полиуретана и полистирола после термообработки при температуре 338 К. Монометакрилатэтиленгликоль и олигоуретандиметакрилат были использованы как совмещающие компатибилизирующие добавки. Показано, что структурные изменения, происходящие в системах, модифицированных олигоуретандиметакрилатом, в процессе физического старения существенно зависят от соотношения ПУ/ПС.

SUMMARY. The effect of physical ageing on viscoelastic and thermophysical properties has been studied for starting and modified semi-interpenetrating networks based on cross-linked polyurethane and polystyrene after heat treatment at 338 K. Monomethacrylateethylene glycol and oligourethanedimethacrylate were used as compatibilizing additives. It has been shown that the structural changes that take place in oligourethanedimethacrylate-modified systems during physical ageing depend strongly on the PU/PS ratio.

1. *Struik L.C.* Physical aging in amorphous polymers and other materials. -Elsevire: Amsterdam, 1978.
2. *Kobayashi N., Zheng W., Meyer E.F. et al.* // Macromolecules. -1989. -**22**, № 9. -P. 2302—2306.
3. *Vieeshouwers S., Jamieson A.M., Simha R.* // Polym. Eng. and Sci. -1989. -**29**. -P. 662—670.
4. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В.* // Физические методы исследования полимеров. -К.: Наук. думка, 1981. -С. 82—91.
5. *Beckman E.J., Karasz F.E., Porter R.S. et al.* // Macromolecules. -1988. -**21**, № 4. -P. 1193.
6. *Алексеева Т.Т., Гришук С.И., Липатов Ю.С. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. -2003. -**45**, № 8. -С. 1237—1245.
7. *Гришук С.И., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т та ін.* // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -№ 4. -С. 72—79.
8. *Гришук С.И., Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С. и др.* // Там же. -2002. -№ 3. -С. 45—51.
9. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* // Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Л.: Химия, 1990.
10. *Pang Y.X., Jia D.M., Hu H.J. et al.* // Polymer. -2000. -**41**. -P. 357.
11. *Макнайт В., Караиш Ф., Фрид Дж.* // Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. -М.: Мир, 1981. -Т. 1. -С. 219.

Л.И. Шолудченко, Ю.П. Гетманчук

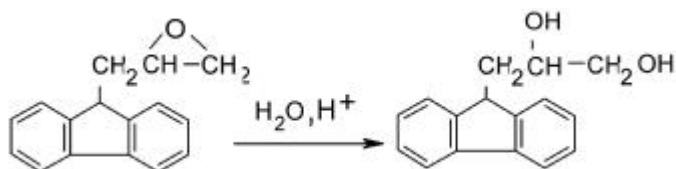
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИОЛОВ

Описан синтез новых мономеров — флуоренилсодержащих диолов. Неравновесной поликонденсацией с дихлорсиланами получены олигоорганосилоксаны. Изучены информационные свойства фототермопластических регистрирующих сред на основе синтезированных олигомеров.

Для фототермопластической записи оптической информации в качестве регистрирующих сред используются низкоплавкие пленкообразующие аморфные олигомеры, содержащие в боковых цепях хромофорные заместители — производные конденсированных многоядерных углеводородов [1]. Информационные свойства олигомерных фототермопластиков в значительной степени зависят от их деформационных свойств, которые определяются гибкостью основной цепи олигомера. Введение в полимерную цепь силоксановой связи повышает гибкость цепи, что обусловлено не только вращением вокруг нее заместителей, но и возможностью значительных обратимых деформаций валентного угла Si—O—C [2, 3]. Значительные успехи в создании фототермопластических регистрирующих сред, сочетающих высокую фоточувствительность с хорошими деформационными свойствами силоксановой цепи были достигнуты при синтезе карбазолилсодержащих олигоорганосилоксанов [4].

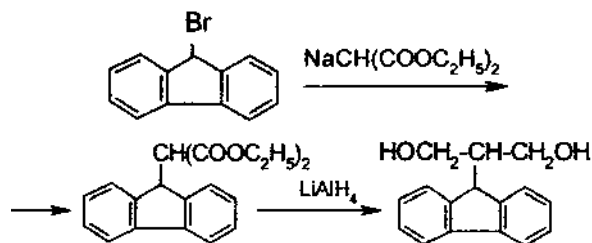
Ранее нами было показано, что среди материалов, перспективных для фототермопластической записи оптической информации, представляют интерес олигомеры на основе флуорена — структурного аналога карбазола [5, 6]. В связи с этим целью настоящей работы был синтез флуоренилсодержащих диолов — новых мономеров для поликонденсации и получение на их основе фоточувствительных олигоорганосилоксанов.

Гидролизом эпоксидного производного флуорена — 9-глицидилфлуорена [6] в присутствии минеральных кислот в водной среде или в среде органического растворителя, содержащего воду, нами впервые получен 3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,2 (ФПД-1,2):

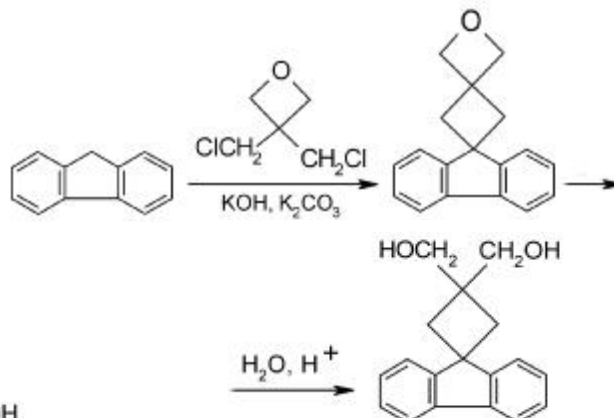


Этот диол несимметричен — содержит первичную и вторичную гидроксильные группы, реакционноспособность которых значительно различается, что отражается на длительности процесса поликонденсации с дихлорсиланами, на выходе олигоорганосилоксана и на его молекулярной массе.

Симметричный 2-(9'-флуоренил)пропандиол-1,3 (ФПД-1,3), имеющий две равноценные гидроксильные группы — первичные, синтезировали по следующей схеме:



Продуктом кислотного гидролиза спиро-оксетанового производного флуорена — флуорен-9-спиро-1'-циклобутан-3'-спиро-3''-оксетана (ФСО) [7] является также диол с первичными гидроксильными группами — флуорен-9-спиро-1'-циклобутан-3',3'-бис(гидроксиметил) (ФСГ):



Гидролиз флуоренилсодержащего оксетана в отличие от гидролиза ГФ осуществляется только в среде органического растворителя, содержащего воду.

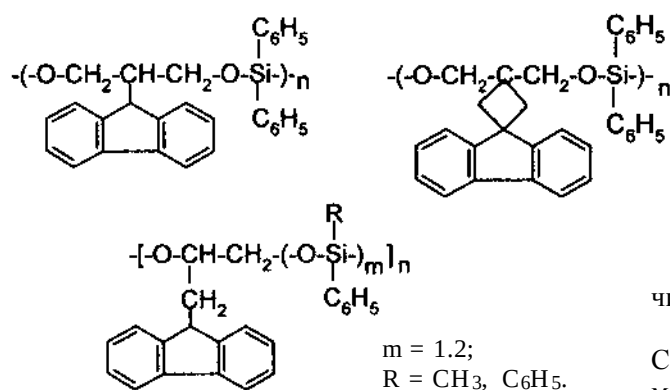
Строение синтезированных мономеров подтверждено данными функционального анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектрах флуоренилсодержащих диолов присутствует широкая интенсивная полоса поглощения в области $3200\text{—}3400\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям ОН-группы. Интенсивные полосы в области $1020\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями связи С–О и указывают на образование первичных и вторичных гидроксильных групп. Кроме того, в ИК-спектрах диолов исчезают полосы, отвечающие эпоксидному и оксетановому кольцу — при 1260 и 980 см^{-1} соответственно. Спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле.

В спектре ПМР ФПД-1,2, записанного в дейтеродиметилсульфоксиде, присутствуют синглеты при 4.90 и 4.69 м.д., которые принадлежат протонам первичной и вторичной гидроксильных групп. Протон метиленовой группы флуорена поглощает при 4.17 м.д., группы $\text{CH}\text{--}\text{OH}$ — при 3.93 м.д., $\text{--CH}_2\text{OH}$ — при 3.42 ; $\text{C--CH}_2\text{--C}$ — при 2.05 и 1.55 м.д.

В спектре ПМР ФПД-1,3, записанного в дейтерохлороформе, наблюдается протонный синглет ОН-группы при 2.35 м.д., протон --CH дает сигнал при 2.72 м.д., CH_2OH — при 3.66 (мультиплет), протон метиленовой группы флуорена наблюдается в виде дублета при 4.11 м.д.

В ПМР-спектре ФСГ, записанного в дейтеродиметилсульфоксиде, протоны метиленовых групп в циклобутановом кольце и экзоциклических метиленовых групп образуют два синглета при 2.40 и 3.78 м.д. соответственно, гидроксильных групп — синглет при 4.91 м.д.

Неравновесной поликонденсацией синтезированных нами флуоренилсодержащих диолов с дихлорсиланами получены олигоорганосилоксаны следующего строения:



Реакцию проводили в растворе в присутствии акцептора выделяющегося HCl . Условия

получения и свойства олигосилоксанов представлены в таблице.

При реакции ФПД-1,3 с дифенилдихлорсиланом (ДФДХС) получен олигосилоксан с большим выходом и более высокой молекулярной массой, чем в случае с ФПД-1,2, что можно объяснить наличием двух равноценных первичных ОН-групп с большей реакционной способностью, чем у вторичных ОН-групп, и меньшей склонностью ФПД-1,3 образовывать циклические продукты. Молекулярные массы продуктов поликонденсации ФПД-1,2 с тетрафенилдихлорсиланом (ТФДХС), рассчитанные по содержанию концевых гидроксильных групп, не совпадают с молекулярными массами, определенными измерением тепловых эффектов конденсации (ИТЭК), что свидетельствует об образовании циклических продуктов поликонденсации.

В ИК-спектрах синтезированных олигомеров обнаружены полосы поглощения в области $1020\text{—}1170$ и при $820, 835\text{ см}^{-1}$, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям связи Si--O--C соответственно, широкая интенсивная полоса поглощения в области $400\text{—}600\text{ см}^{-1}$ характерна для симметричных колебаний связи Si--O--Si .

Синтезированные олигомеры хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и образуют прозрачные и однородные пленки.

Изучение информационных свойств синтезированных олигомеров, сенсibilизированных добавками акцепторов электронов, в частности, тетрацианохинодиметаном, показало, что они обладают достаточно высокой пороговой голографической чувствительностью ($100\text{—}200\text{ м}^2/\text{Дж}$) и дифракционной эффективностью (до 28%), что позволяет использовать их для записи голограмм.

3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,2 (методика I). 4 г (0.018 моль) 9-глицидилфлуорена, 1400 мл воды и 6 мл концентрированной серной кислоты кипятили при перемешивании в течение 2.5 ч . Реакционную смесь фильтровали горячей через бумажный фильтр. Выпавший при охлаждении продукт в виде белых блестящих пластинок отфильтровывали, промывали водой. Выход 3.8 г (88%). Т.пл. $110\text{—}111^\circ\text{C}$ (из бензола).

Найдено, %: ОН 14.03 . $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: ОН 14.15 .

3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,2 (методика II). Смесь 20 г (0.09 моль) 9-глицидилфлуорена, 200 мл ацетона, 50 мл воды и 10 мл 42% -й хлорной кислоты кипятили до исчезновения в реакционной смеси глицидилфлуорена. Контроль за хо-

Поликонденсация флуоренилсодержащих диолов с дихлорсиланами

Номер опыта	Диол	Дихлорсилан	$T_{\text{реак}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	М	
						по конц. группам	методом ИТЭК
1	ФПД-1,2	МФДХС	-5	35	40-43	2000	680
2	ФПД-1,2	ДФДХС	-5	41	50-60	2300	740
3	ФПД-1,2	ТФДХС	20	70	127-133	4800	1100
4	ФПД-1,2	ТФДХС	-5	86	108-126	5000	2440
5	ФПД-1,3	ДФДХС	-5	62	65-80	1250	1160
6	ФСГ	ДФДХС	-2	29	95-99	870	780

Примечание. В опытах 1—5 в качестве акцептора HCl использовали пиридин, в качестве растворителя — хлористый метилен, в опыте 6 — триэтиламин и смесь хлористого метилена с метилпирролидоном-2 соответственно.

дом синтеза осуществляли методом ТСХ. Ацетон частично отгоняли, остаток выливали в воду, осадок отфильтровывали и промывали водой. Выход 20.9 г (97 %). Продукт идентичен описанному в методике I.

Флуоренилмалоновый эфир. Охлажденный раствор этилата натрия, полученного из 50 мл абсолютного этилового спирта и 1.15 г (0.05 моль) натрия, постепенно смешивали с 8.25 г (0.051 моль) малонового эфира. Затем прибавляли небольшими порциями 12.26 г (0.05 моль) 9-бромфлуорена, полученного по методике [8]. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до нейтральной реакции на лакмус. После охлаждения выливали в воду со льдом и выпавший осадок промывали гексаном или спиртом и перекристаллизовывали из гексана. Вещество представляет собой бесцветные иглообразные кристаллы, растворимые в эфире, ацетоне, бензоле. Выход 13.6 г (84 %). Т.пл. 70—71 °С.

Найдено, %: Э.Ч. 344.6. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: Э.Ч. 345.27.

3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,3. 3.79 г (0.1 моль) алюмогидрида лития в 100 мл сухого эфира помещали в реактор и при перемешивании добавляли по каплям раствор 16.22 г (0.05 моль) флуоренилмалонового эфира в 150 мл эфира со скоростью, обеспечивающей слабое кипение смеси. Затем перемешивание продолжали еще в течение

30 мин. Избыток алюмогидрида лития разлагали водой и раствором гидроксида натрия. Эфирный слой отделяли, промывали водой, сушили безводным сернокислым магнием. Эфир отгоняли, остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход 8.5 г (71 %). Т.пл. 112—113 °С.

Найдено, %: ОН 14.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: ОН 14.15.

Флуорен-9-спиро-1'-циклобутан-3',3'-бис(гидроксиметил). ФСГ получали аналогично ФПД-1,2 (методика II) из 1.74 г (0.007 моль) FSO_2 , 20 мл диоксана, 5 мл воды и 3.4 мл 30 %-й хлорной кислоты. Выход 1.8 г (96 %). Т.пл. 204 °С (из спирта).

Найдено, %: ОН 12.67. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: ОН 12.76.

РЕЗЮМЕ. Описано синтез новых мономерів — флуоренилвмісних діолів. Нерівноважною поліконденсацією з дихлорсиланами одержано олігоорганосилоксани. Досліджено інформаційні властивості фототермопластичних реєструючих середовищ на основі синтезованих олігомерів.

SUMMARY. The synthesis of new monomers — fluorenylcontaining diols are described. The oligoorganosiloxanes are received by nonequilibrium polycondensation with dichlorsilanes. The information properties of photoplastic films from synthesized oligomers are investigated.

1. Гетманчук Ю.П., Лазникова И.Д. // Журн. научн. и прикладной фотографии и кинематографии. - 1993. -38, № 1. -С. 42—54.
2. Карташева Г.Г., Эренбург Е.Г. // Высокомолекуляр. соединения. -1969. -Б 11, № 9. -С. 693—697.
3. Воронков М.Г., Милешкевич В.П. Силоксановая связь. -Новосибирск: Наука, 1976.
4. А.с. 722158 (СССР) / Гетманчук Ю.П., Гуменюк Л.Н., Старенькая В.Н. // Открытия. Изобрет. -1980, № 10.
5. А.с.923138 (СССР) / Гетманчук Ю.П., Шолудченко Л.И., Феш Н.С. // Там же. -1982, № 15.
6. Гетманчук Ю.П., Шолудченко Л.И., Лазникова И.Н. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 8. -С. 115—118.
7. Гетманчук Ю.П., Шолудченко Л.И. // Там же. -2001. -67, № 10. -С. 123—125.
8. Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. -Изд-во иностр. лит., 1963.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.11.2004

Т.Б. Желтоножська, О.В. Демченко, Л.Р. Куницька, В.Г. Сиромятніков

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ЩЕПЛЕНЬ НА СИСТЕМУ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ І СТАН У РОЗЧИНАХ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

Досліджено зміни в системі водневих зв'язків у прищеплених кополімерах поліакриламід до полівінілового спирту (ПВС-*g*-ПАА_N) в залежності від молекулярної маси (довжини) прищеплених ланцюгів. Виявлено ефект "відчуження" щеплень від основного ланцюга при збільшенні їх молекулярної маси вище певного критичного значення ($M_{v*ПАА} = 4.3 \cdot 10^5$ при $N=9$). Проведена кореляція між перерозподілом водневих зв'язків і поведінкою макромолекул прищеплених кополімерів у водних розчинах. Встановлено покращення термодинамічної якості води по відношенню до ПВС-*g*-ПАА_N при зростанні $M_{vПАА}$. Показано, що в розчинах кополімерів ефект "відчуження" щеплень приводить до набухання макроклукбів і утворення ними пухких асоціатів.

Молекулярна маса (M) прищеплених ланцюгів є одним з найважливіших факторів керування структурою і властивостями прищеплених кополімерів [1—3]. До недавнього часу в експериментальних роботах, в яких прищеплені кополімери отримували методом радикальної щепленої кополімеризації, розглядали вплив на їх структуру і властивості середньої M щеплень. Інші можливості відкрив синтез прищеплених кополімерів за участю макромономерів, у яких монодисперсний "хвіст" (майбутній прищеплений ланцюг) приєднаний до подвійного зв'язку [4]. Прищеплені кополімери поліакриламід до полівінілового спирту (ПВС-*g*-ПАА_N), яким присвячена дана робота, також синтезували методом радикальної щепленої кополімеризації і, з першого погляду, повинні були отримати широкий ММР для прищеплених ланцюгів. Однак результати попередніх кінетичних досліджень [5] свідчать про те, що реакція радикальної щепленої кополімеризації ПАА до ПВС, в якій основний та зростаючі прищеплені ланцюги є хімічно комплементарними, носить матричний характер. Відомо, що в процесах матричного синтезу полімерів досягається вузький ММР і певна хімічна структура полімерів, яка визначається структурою матриці [6]. Це дозволяє передбачати аналогічні ефекти, зокрема, вузький ММР для прищеплених ланцюгів і при синтезі ПВС-*g*-ПАА_N.

Загальною метою роботи було встановлення впливу M (довжини) щеплень на структуру і властивості прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_N. У представленій частині розглянуто систему водневих зв'язків і стан макромолекул кополімерів у водних розчинах у залежності від $M_{vПАА}$.

Для досліджень синтезували ряд прищеплених кополімерів з постійною M основного ланцюга ($M_{vПВС} = 8 \cdot 10^4$), з однаковою кількістю щеп-

лень ($N=9$), але різною M прищеплених ланцюгів, $M_{vПАА} = 3.27 \cdot 10^5$ (ПВС-*g*-ПАА_{N1}), $4.3 \cdot 10^5$ (ПВС-*g*-ПАА_{N2}) та $5.1 \cdot 10^5$ (ПВС-*g*-ПАА_{N3}). Методика синтезу та очищення прищеплених кополімерів детально описані раніше [5]. Для синтезу використовували ПВС марки Serva (Швеція) з вмістом залишкових ацетатних груп 13 %, сіль Се (IV) (як ініціатор), вироблену в Китаї, та акриламід фірми Reanal (Угорщина). Для досягнення постійного значення N і різних значень $M_{vПАА}$ мольне співвідношення $[Ce(IV)]/[BC] = 1.4 \cdot 10^{-2}$ в реакційній суміші зберігали постійним, а мольне співвідношення $[Ce(IV)]/[AA]$ зменшували від $1 \cdot 10^{-3}$ до $2.5 \cdot 10^{-4}$. Кількість та M щеплень в синтезованих кополімерах визначали методами віскозиметрії та елементного аналізу [7]. З цих даних розраховували M прищеплених кополімерів: $M_{ПВС-g-ПАА_N} = 3.44 \cdot 10^6$, $3.95 \cdot 10^6$ та $4.67 \cdot 10^6$ для 1-го, 2-го та 3-го зразків відповідно.

Систему водневих зв'язків у прищеплених кополімерах з різною довжиною щеплень характеризували методом ІЧ-спектроскопії по аналогії з попередніми дослідженнями структури Н-зв'язків в інтермолекулярних полікомплексах ІнтерПК (ПВС+ПАА) [8] та в зразках ПВС-*g*-ПАА_N з різною кількістю (густиною) щеплень [9]. Підготовку плівок ($l \sim 10$ мкм), запис ІЧ-спектрів на приладі UR-20 (Німеччина) та первинну їх обробку проводили так, як описано раніше [8]. Щоб обійти ускладнення, пов'язані з різним вмістом вологи в плівках, вибирали в спектрах, як і раніше, єдиний внутрішній стандарт — смугу ν_{C-H} коливань метиленових груп при $\nu = 2945 \text{ см}^{-1}$. ІЧ-спектри ПВС-*g*-ПАА_{N1-3}, а також для порівняння зразка ПАА ($M_v = 4.4 \cdot 10^6$), які нормовані на смугу ν_{C-H} коливань, представлені на рис. 1 в двох найважливіших областях. Для кількісного аналізу роз-

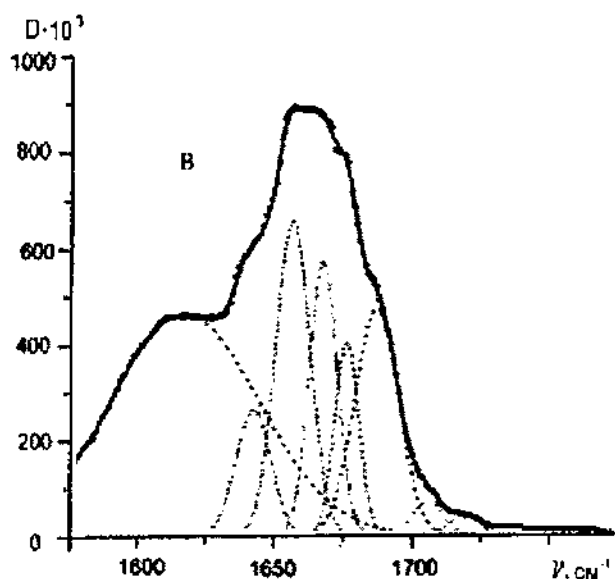
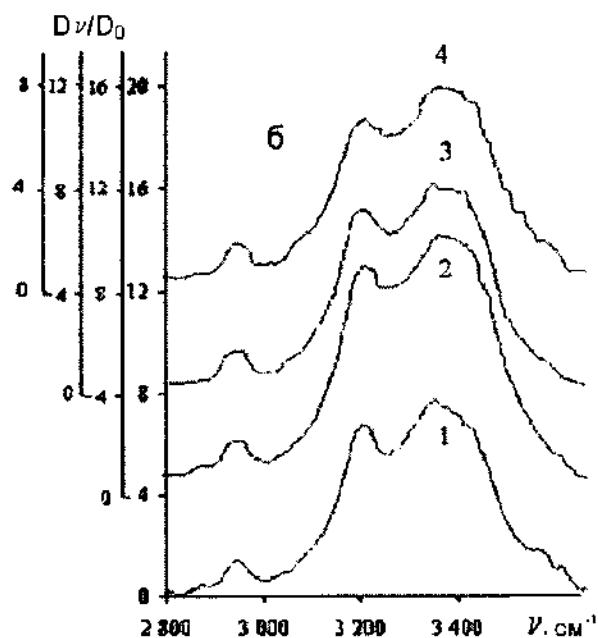
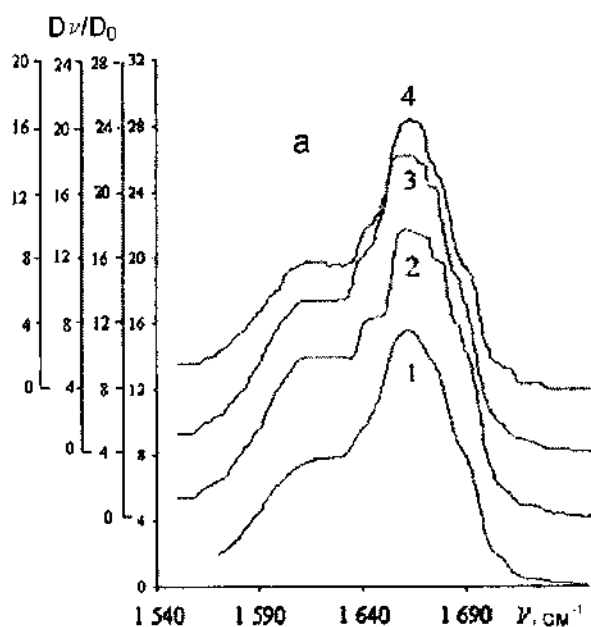


Рис. 1. Приведені ІЧ-спектри ПАА (1), ПВС-*g*-ПАА_N1 (2), ПВС-*g*-ПАА_N2 (3) і ПВС-*g*-ПАА_N3 (4) в областях амід І, амід ІІ (а) та $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{O-H}}$ коливань (б), а також приклад комп'ютерної обробки ІЧ-спектрів ПВС-*g*-ПАА_N2 за методом сплайнів (в). Експериментальний (...) та розрахований (—) контури смуг (в).

трів, які включають точні положення смуг коливань (ν), їх напівширини ($\Delta\nu_{1/2}$) і уявні інтегральні коефіцієнти поглинання (B_i), а також стандартні відхилення для коефіцієнтів поглинання смуг (δ_{B_i}), приведені в табл. 1. Для досліджених спектрів точність підгонки розрахованих контурів смуг в області амід І, амід ІІ до експериментальних була високою ($\chi^2 \leq 0.225$). Приклад комп'ютерної обробки спектрів за методом сплайнів для одного із зразків кополімерів показаний на рис. 1, в.

поділу амідних груп між різними структурами Н-зв'язків у прищеплених кополімерах проводили комп'ютерне розділення смуг коливань, що сильно перекриваються, в області амід І, амід ІІ за методом сплайнів [8]. При цьому за табличну лінію вибирали, як і в попередніх дослідженнях [8, 9], смугу $\nu_{\text{C-H}}$ коливань $-\text{CH}_2$ -груп при 1451 cm^{-1} . Крім параметрів табличної лінії, в комп'ютер вводили загальну кількість смуг, які проявляються в даній області спектру у вигляді піка чи плеча, а також уявні значення положень, амплітуд та напівширин цих смуг.

Результати комп'ютерної обробки ІЧ-спек-

Детальне обґрунтування віднесення окремих смуг в ІЧ-спектрах ІнтерПК (ПВС+ПАА) та ПВС-*g*-ПАА_N в областях амід І, амід ІІ та $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{N-H}}$ та $\nu_{\text{O-H}}$ коливань до конкретних хімічних груп чи типів водневих зв'язків було проведено в роботах [8, 9]. На цій основі, а також інформації, отриманої для зразків ПВС-*g*-ПАА_N1-3, були встановлені такі типи амідних груп: вільні амідні групи — смуга при $\nu \sim 1707 \text{ cm}^{-1}$ в табл. 1, кінцеві і зв'язані амідні групи у стані *транс*-мультимерів — дві смуги при $\nu \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu \sim 1678 \text{ cm}^{-1}$, а також зв'язані амідні групи у стані *цис-транс*-мультимерів амідних груп — смуга при $\nu \sim 1661 \text{ cm}^{-1}$. Виявлено також невелику кількість

Т а б л и ц я 1

Параметри смуг коливань амід І, амід ІІ у спектрах ПАА та ПВС-*g*-ПАА_N

Полімер	ν	$\Delta\nu_{1/2}$	B_i	δ_{B_i}
	см^{-1}			
ПАА	1618.4	62.8	17.19	0.14
	1642.4	20.5	1.90	0.08
	1662.9	26.1	13.57	0.12
	1676.9	12.0	2.16	0.07
	1689.6	17.3	4.28	0.07
	1708.0	7.9	0.26	0.01
	1722.6	9.8	0.01	0.02
	1739.2	6.1	0.01	0.005
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N1}	1619.4	65.4	44.52	0.23
	1644.4	13.8	4.64	0.12
	1659.7	14.2	12.89	0.14
	1670.2	10.6	7.27	0.13
	1678.4	11.0	6.90	0.13
	1689.7	16.8	10.98	0.12
	1707.8	12.3	1.19	0.05
	1722.3	15.6	0.82	0.03
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N2}	1740.4	11.7	0.25	0.02
	1619.5	63.8	31.30	0.20
	1644.5	14.8	4.17	0.11
	1658.7	14.6	10.22	0.13
	1669.8	11.7	7.14	0.12
	1678.1	10.0	4.40	0.11
	1688.8	18.3	9.23	0.11
	1707.6	12.6	0.96	0.04
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N3}	1721.1	13.7	0.56	0.03
	1738.8	15.7	0.25	0.02
	1617.2	60.0	15.8	0.14
	1645.4	16.9	2.96	0.09
	1659.3	14.1	5.87	0.10
	1668.7	10.6	3.15	0.09
	1678.8	13.8	5.24	0.09
	1692.1	11.5	2.38	0.06
	1707.5	8.8	0.71	0.03
	1722.9	7.8	0.11	0.01

карбоксильних груп, які з'явилися внаслідок гідролізу акриламідних ланок і утворюють Н-зв'язки типу "відкритого димеру" — смуга $\nu_{\text{C=O}}$ коливань при $\nu \sim 1722 \text{ см}^{-1}$. Це вказує на участь —COOH груп у будові *транс*-мультимерів амідних груп.

На відміну від кополімерів ПВС-*g*-ПАА_N з різним N [9] та ПАА в ІЧ-спектрах ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} в області амід І визначається ще одна смуга коливань з $\nu \sim 1670 \text{ см}^{-1}$, яка характеризує

Н-зв'язки між основним і прищепленими ланцюгами. Поява цієї смуги в ІЧ-спектрах ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} підтверджує той факт, що дані прищеплені кополімери з хімічно комплементарними полімерними компонентами відносяться до особливого класу полімерних сполук — інтрамолекулярних полікомплексів (ІнтраПК). Як було показано раніше [8, 9], ця смуга була знайдена в спектрах ІнтерПК (ПВС+ПАА) і в спектрах прищепленого кополімеру ПВС-*g*-ПАА_N з невеликою кількістю щеплень ($N=4$). Однак при $N \geq 25$ смуга при $\nu \sim 1670 \text{ см}^{-1}$ не виявлялась окремо, а входила у значно більш інтенсивну смугу амід І для *цис-транс*-мультимерів амідних груп ($\nu \sim 1661 \text{ см}^{-1}$). Таким чином, можна заключити, що при $N=9$ в зразках ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} зберігається ще велика кількість Н-зв'язків типу основа—щеплення, завдяки чому смуга $\nu \sim 1670 \text{ см}^{-1}$ проявляється окремо.

Для встановлення змін у структурі прищеплених кополімерів у залежності від довжини щеплень проводили далі порівняння кількості амідних груп, що знаходяться в тому чи іншому стані, на основі розробленої системи подвійного нормування [8]:

$$\frac{B_i}{B_0 \cdot X_{\text{нПАА}}} = A_i^* \cdot \alpha_i. \quad (1)$$

У цій формулі B_0 — уявний інтегральний коефіцієнт поглинання смуги внутрішнього стандарту, $X_{\text{нПАА}}$ — мольна доля акриламідних ланок у полімерній речовині, A_i^* — приведений інтегральний коефіцієнт поглинання i -тої смуги амід І, α_i — мольна доля амідних груп, що знаходяться в i -тому стані. Далі передбачається, що для однієї і тієї ж смуги амід І, тобто для певного i -того стану:

$$A_i^*_{\text{ПАА}} = A_i^*_{\text{ІнтерПК}} = A_i^*_{\text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N}. \quad (2)$$

Співвідношення (1) та (2) є основою порівняння кількості амідних груп, що знаходяться в i -тому стані, в різних зразках прищеплених кополімерів, ІнтерПК та ПАА [8]. Правомірність такого підходу підтверджують, зокрема, практично однакові значення зсувів $\Delta\nu$ положень смуг амід І зв'язаних —CONH_2 груп відносно смуги амід І вільних амідних груп для зразків ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} та ПАА. Приведені уявні інтегральні інтенсивності смуг амід І в спектрах досліджених полімерів показані в табл. 2 разом зі значеннями параметру β , який характеризує ефективну довжину *транс*-мультимерів амідних груп [8, 9].

Т а б л и ц я 2

Приведені уявні інтегральні коефіцієнти поглинання смуг амід I та ефективна довжина *транс*-мультимерів для прищеплених кополімерів та ПАА

Полімер	Величина $B_i/(B_0 X_{n\text{ПAA}})$ з формули (1) для смуг амід I					β^*
	1661 см^{-1}	1670 см^{-1}	1678 см^{-1}	1690 см^{-1}	1707 см^{-1}	
ПАА	8.37	—	1.33	2.64	0.16	0.50
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N1}	4.22	2.38	2.26	3.59	0.39	0.63
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N2}	3.52	2.46	1.48	3.18	0.33	0.46
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N3}	3.62	1.94	3.23	1.46	0.44	2.21

* Ефективна довжина *транс*-мультимерів амідних груп $\beta = B_{1678}/B_{1690}$.

Видно, що найбільша кількість *цис-транс*-мультимерів амідних груп (смука з $\nu \sim 1661 \text{ см}^{-1}$) спостерігається в структурі індивідуального ПАА. В кополімерах вона знижується у 2 рази і більше за рахунок зв'язування частини амідних груп щеплень з основним ланцюгом. При збільшенні M щеплень кількість *цис-транс*-асоціатів спочатку значно зменшується, досягаючи мінімального значення для ПВС-*g*-ПАА_{N2}, а потім трохи підвищується. Число Н-зв'язків між ПАА та ПВС (смука при $\nu \sim 1670 \text{ см}^{-1}$) змінюється інакше: спочатку спостерігається незначне підвищення кількості таких зв'язків, а потім — відчутне її зниження. Одночасно, при переході від ПВС-*g*-ПАА_{N2} до ПВС-*g*-ПАА_{N3}, у 2.2 рази зменшується кількість *транс*-мультимерів амідних груп (смука з $\nu \sim 1690 \text{ см}^{-1}$), а їх довжина, яку характеризує параметр β , зростає у 4.8 рази, що свідчить про різке підвищення жорсткості прищеплених ланцюгів. Слід відмітити, що в структурі ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} порівняно з ПАА різко (у 2 і більше разів) зростає кількість вільних амідних груп (смука з $\nu \sim 1707 \text{ см}^{-1}$). Цей ефект вказує на зниження доступності амідних груп для зв'язування. Найбільшу кількість вільних амідних груп містить ПВС-*g*-ПАА_{N3}.

Описані зміни в розподілі амідних груп між різними структурами Н-зв'язків приводять до висновку, що в ряду кополімерів збільшення M (чи довжини) прищеплених ланцюгів ПАА вище певного критичного значення приводить до їх "відчуження" і витягування по різні боки від ланцюгів ПВС.

Цей процес відбувається за рахунок перекриття і взаємодії щеплень на далеких відстанях від основи (рис. 2). Зрозуміло, що критичне значення M не буде постійним, а буде залежати від кількості прищеплених ланцюгів. Для зразків ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} з $N=9$ $M_{\nu\text{ПAA}}^*$ дорівнює $4.30 \cdot 10^5$.

Розглянемо поведінку ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} у водному середовищі. Нагадаємо, що, як було показано нами раніше [10], при розчиненні їх у воді більша частина Н-зв'язків між основним і прищепленими ланцюгами, а також *цис-транс*-мультимерів амідних груп між ланцюгами ПАА не буде

руйнуватися, оскільки вода не є конкурентом по відношенню до цих типів водневих зв'язків. Таким чином, Інтра-ПК, які існують у макромолекулах кополімерів у блочному стані, зберігаються і у водному середовищі. Зразки ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} добре розчинялись у воді при кімнатній температурі, тому всі були використані для досліджень методом пружного світлорозсіювання. Методика експериментів і ускладнення, пов'язані з інтерпретацією даних світлорозсіювання в розчинах кополімерів, детально обговорені в роботі [11]. Коефіцієнт надлишкового розсіювання вертикально поляризованого світла вимірювали на приладі ФПС-3 (Росія) для кутів розсіювання $\theta = 20^\circ - 160^\circ$ в області концен-

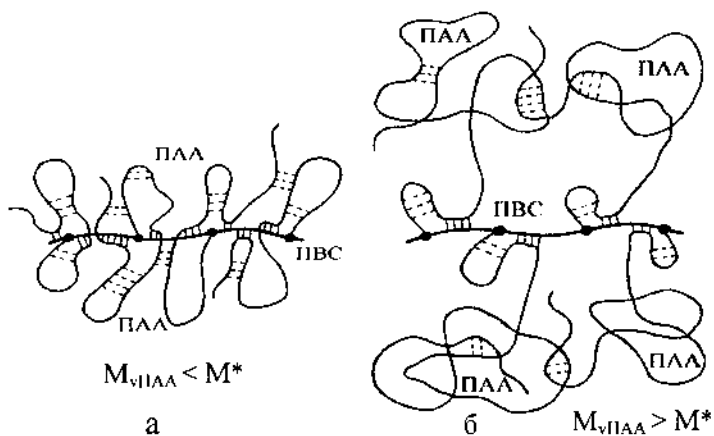


Рис. 2. Схематичне зображення компактної структури ІнтраПК в макромолекулах ПВС-*g*-ПАА_N при $M_{\nu\text{ПAA}} < M^*$ (а) і ефекту "відчуження" щеплень від основного ланцюга при $M_{\nu\text{ПAA}} > M^*$ (б).

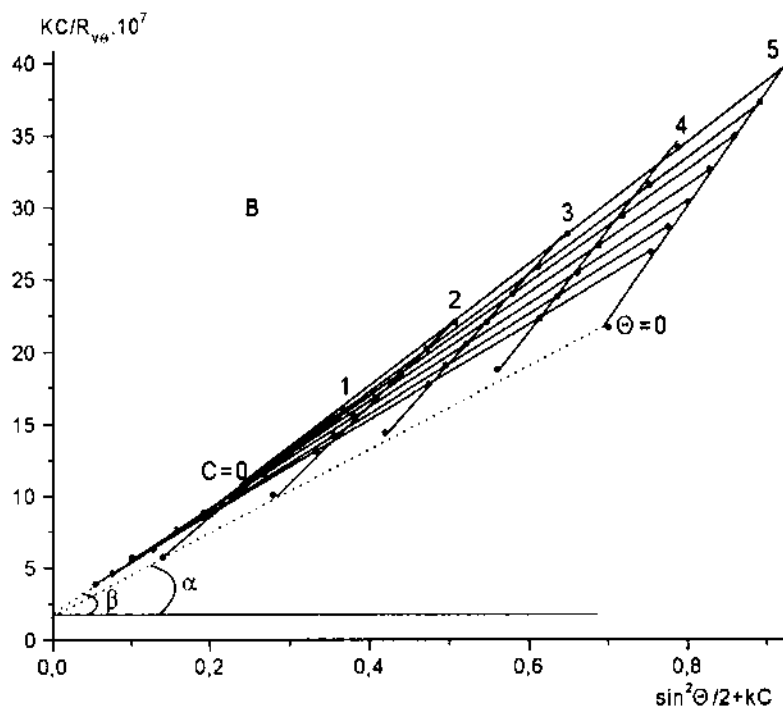
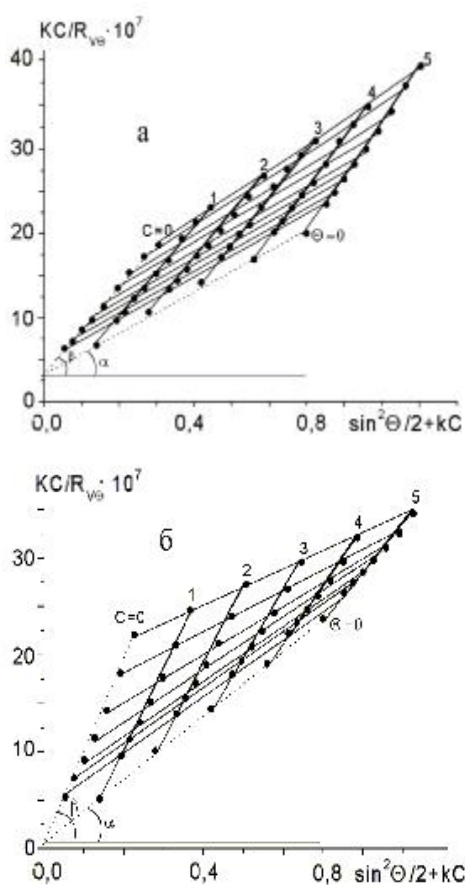


Рис. 3. Діаграми Зімма, одержані за результатами пружного світлорозсіювання вертикально-поляризованого світла в розчинах ПВС-*g*-ПАА_N1 (а), ПВС-*g*-ПАА_N2 (б) та ПВС-*g*-ПАА_N3 (в) при $\lambda = 436$ нм і $\Theta \leq 65^\circ$. $T = 293$ К. $C = 0.2$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4) та $1.0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (5).

трацій, де зберігалась стабільна молекулярна чи надмолекулярна структура кополімерів (область лінійної залежності приведеної в'язкості кополімерів від концентрації). Інкремент показника заломлення $\frac{dn}{dC}$ у розчинах кополімерів визначали інтерферометричним методом і використовували для розрахунку оптичної сталої розчинів K [12]. Значення $\frac{dn}{dC}$ дорівнюють 0.278, 0.232 та $0.256 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ для 1-го, 2-го і 3-го зразків прищеплених кополімерів відповідно. На рис. 3 представлені діаграми Зімма, розраховані за даними світлорозсіювання для трьох кополімерів, а знайдені з них методом подвійної екстраполяції [12] значення M_w (середньовагової M), A_2 (другого віріального коефіцієнта) та z — середнього радіуса інерції $(R^2_z)^{1/2}$ частинок, що розсіюють світло, зібрані в табл. 3. Видно, що для 1-го і 3-го зразків величини M_w значно перевищують значення $M_{\text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N}$, розраховані за даними елементного аналізу та віскозиметрії. Це свідчить про асоціацію макромолекул даних кополімерів навіть у розбавлених розчинах.

Використовуючи значення $M_{\text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N}$ для

вказаних зразків як орієнтовні, визначали оптимальні значення N та Z (кількість макромолекул в асоціатах), при яких розраховані значення M частинок асоціатів мінімально відрізнялись б від значень M_w , знайдених методом світлорозсіювання (табл. 3).

Простежимо зміну одержаних характеристик у залежності від довжини прищеплених ланцюгів. Видно, що значення A_2 в табл. 3 монотонно збільшується при зростанні M (довжини) щеплень, тобто термодинамічна якість води як розчинника в ряду кополімерів монотонно покращується. Інші параметри — M_w частинок, що розсіюють світло, кількість Z макромолекул в асоціатах та z -середній радіус інерції частинок — проходять через мінімум. Молекулярно-дисперсним у водному розчині виявляється лише ПВС-*g*-ПАА_N2, який має проміжне значення M щеплень ($M_{\text{ПАА}} = 4.3 \cdot 10^5$). Інші два кополімери утворюють у розбавлених водних розчинах асоціати з двох і, відповідно, чотирьох макромолекул. Відзначимо, що асоціат з двох макромолекул ПВС-*g*-ПАА_N1 має дуже щільну упаковку полімерних сегментів.

На це вказує незначне зниження z -середнього радіуса інерції при переході від ПВС- g -ПАА $_N$ 1 до ПВС- g -ПАА $_N$ 2, хоча параметр Z для них відрізняється у 2 рази. Іншу структуру має асоціат з макромолекул ПВС- g -ПАА $_N$ 3. Значне збільшення z -середнього радіуса інерції при переході від ПВС- g -ПАА $_N$ 2 до ПВС- g -ПАА $_N$ 3 вказує на пухкий характер цього асоціату, тобто на взаємодію набухлих у воді макроклубків даного кополімеру лише зовнішніми ("поверхневими") сегментами прищеплених ланцюгів. Такий характер зміни основних параметрів прищеплених кополімерів у воді при подовженні щеплень повністю узгоджується з встановленим методом ІЧ-спектроскопії перерозподілом водневих зв'язків у дослідженому ряду кополімерів. У відповідності з даними ІЧ-спектроскопії наявність довгих щеплень, як в зразку ПВС- g -ПАА $_N$ 3, приводить до їх "відчуження" від основного ланцюга і посилення взаємодії між ними на великих відстанях від ланцюга ПВС (рис. 2). У водному середовищі довгі щеплення також повинні бути більш відокремленими від основного ланцюга і витягнутими в глибину розчину. За рахунок цього, очевидно, підвищується вірогідність контактів між щепленнями на сусідніх макромолекулах ПВС- g -ПАА $_N$ 3 і відбувається утворення пухких асоціатів. Фактично в цьому випадку відбувається формування сітки зачеплень (так званий кросовер [13]) задовго до аналогічного процесу в розчинах ПВС- g -ПАА $_N$ 2. Цей результат повністю узгоджується з відомим ефектом зниження концентрації кросоверу в розчинах полімерів при зростанні їх M і покращенні термодинамічної якості розчинника, тобто збільшенні ступеня набухання макроклубків [13]. Зауважимо, що значення A_2 в ряду ПВС-

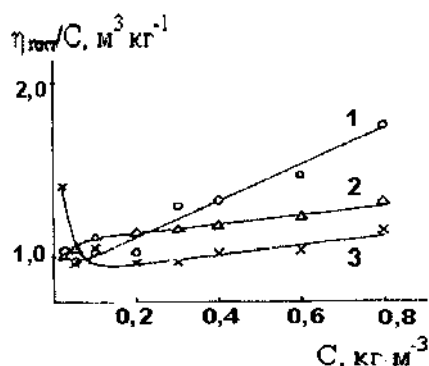


Рис. 4. Концентраційні залежності приведеної в'язкості водних розчинів ПВС- g -ПАА $_N$ 1 (1), ПВС- g -ПАА $_N$ 2 (2) та ПВС- g -ПАА $_N$ 3 (3). $T=298$ К.

g -ПАА $_N$ 1-3 (табл. 3) суттєво перевищують аналогічні значення для зразків ПВС- g -ПАА $_N$ з відносно короткими ланцюгами ПАА [11]. В цьому проявляється важлива роль довжини прищеплених ланцюгів (для яких вода є селективним розчинником) як фактора забезпечення розчинності всього макроклубка. Якби основним ланцюгом був ПАА, а прищепленими — ланцюги ПВС, можна було б очікувати оберненого ефекту: погіршення розчинності макроклубка при збільшенні $M_{\text{ПВС}}$.

Зміну приведеної в'язкості водних розчинів прищеплених кополімерів у залежності від їх концентрації відображають дані рис. 4. Вимірювання в'язкості розчинів проводили на віскозиметрі типу Оствальда ($\tau_0=83.5$ с при $T=298$ К).

Видно, що в широкій області концентрацій $0.15 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \leq C \leq 0.8 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ криві в'язкості мають лінійні ділянки, але при $C < 0.15 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ їх характер змінюється, причому найбільш суттєво для ПВС- g -ПАА $_N$ 2 (крива 2). Для даного зразка при сильному розведенні розчину спостерігається різке зростання $\eta_{\text{сп}}/C$, що свідчить про руйнування Інтра-ПК. Причина цього обговорена нами раніше [14]. Вона пов'язана з наявністю на щепленнях деякої кількості гідролізованих акриламідних ланок з йоногенними $-\text{COOH}$ групами, що приводить до поліелектролітного набухання при значних розведеннях розчину кополімеру. Більш цікавим є питання про те, чому саме в цьому зразку спостерігається цей ефект. Відповісти на нього можна, спираючись

Т а б л и ц я 3

Молекулярні і термодинамічні характеристики прищеплених кополімерів *

Кополімер	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_{\text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N} \cdot 10^{-6}$	Z	$A_2 \cdot 10^9, \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{кг}^{-2}$	$(R^2)_z^{1/2}, \text{ нм}$
ПВС- g -ПАА $_N$ 1	6.920	3.460	2	1.18	299
ПВС- g -ПАА $_N$ 2	3.812	3.812	1	1.55	253
ПВС- g -ПАА $_N$ 3	18.832	4.708	4	1.66	777

* За даними світлорозсіювання значення $N = 9$ для всіх зразків кополімерів.

на дані світлорозсіювання. Дійсно, саме зразок ПВС-*g*-ПАА_{N2} знаходиться у воді в молекулярно-дисперсному стані, в той час як інші два утворюють надмолекулярні структури з різною кількістю макроклубків. При сильному розведенні розчинів 1-го та 2-го зразків за рахунок електростатичного відштовхування COO^- груп на прищеплених ланцюгах відбувається, перш за все, руйнування асоціатів макромолекул, а структура ІнтраПК у дослідженому інтервалі концентрацій зберігається незмінною. З даних рис. 4 розраховували гідродинамічні параметри кополімерів у розчині. Значення характеристичної в'язкості ($[\eta] = 0.91, 0.90, 1.06 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$) та віскозиметричної константи Хаггінса ($K=1.22, 0.29$ і 0.25) для 1-го, 2-го та 3-го зразків відповідно визначали шляхом екстраполяції лінійних ділянок кривих 1–3 до $C \rightarrow 0$, розрахунку тангенсів кутів нахилу цих ділянок до осі абсцис і використання відомої формули Хаггінса [15].

В цілому, зміна $[\eta]$ і віскозиметричної константи Хаггінса в залежності від M щеплень повністю узгоджується з характером зміни z -середнього радіуса інерції макроклубків і другого віріального коефіцієнта A_2 в табл. 3. Зокрема, значення K зменшуються при підвищенні $M_{\text{вПАА}}$, що свідчить про посилення взаємодії між кополімером і розчинником, тобто про покращення його розчинності у воді. Одночасно значення $[\eta]$ в ряду кополімерів проходить через слабкий мінімум і далі знов зростає. В кількісному відношенні зростання $[\eta]$ при переході від ПВС-*g*-ПАА_{N2} до ПВС-*g*-ПАА_{N3} (всього на 18 %) зовсім не узгоджується з підвищенням більш, ніж у 3 рази z -середнього радіуса інерції в табл. 3. Така розбіжність результатів світлорозсіювання і віскозиметрії може бути лише в тому випадку, якщо утворені асоціати не є дуже міцними і руйнуються під впливом навіть тих слабких градієнтів швидкості течії, які існують у капілярному віскозиметрі [16]. З такої точки зору стає очевидним, що набухлі у воді макромолекули ПВС-*g*-ПАА_{N3} утворюють слабкі асоціати, які добре зберігаються в статичному режимі вимірювань (світлорозсіювання) і руйнуються в динамічному режимі, тобто в процесі течії через капіляр віскозиметра.

Основним результатом проведених досліджень є встановлення ефекту "відчуження" ланцюгів ПАА в прищеплених кополімерах від основних ланцюгів ПВС, коли M щеплень стає більшою, ніж певне "критичне" значення. Одним з під-

тверджень наявності такого ефекту є сильне набухання макромолекул ПВС-*g*-ПАА_{N3} у розчинах з утворенням об'ємних пухких асоціатів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы изменения в системе водородных связей в привитых сополимерах полиакриламида к поливинилового спирту (ПВС-*g*-ПАА_N) в зависимости от молекулярной массы (длины) привитых цепей. Обнаружен эффект "отчуждения" прививок от основной цепи при увеличении их молекулярной массы выше определенного критического значения ($M_v^* \text{ПАА} = 4.3 \cdot 10^5$ при $N=9$). Проведена корреляция между перераспределением водородных связей и поведением макромолекул в водных растворах. Установлено улучшение термодинамического качества воды по отношению к ПВС-*g*-ПАА_N при увеличении $M_{\text{вПАА}}$. Показано, что в растворах сополимеров эффект "отчуждения" прививок приводит к набуханию макроклубков и образованию ими рыхлых ассоциатов.

SUMMARY. The changes in hydrogen bonds system in polyacrylamide to poly(vinyl alcohol) graft copolymers (PVA-*g*-PAA_N) depending on the graft molecular weight (length) were investigated. The effect of graft "detachment" from the main chain at their molecular weight increase more than some critical value ($M_v^* \text{PAA} = 4.3 \cdot 10^5$ at $N=9$) have been revealed. The correlation between redistribution of hydrogen bonds and behavior of the graft copolymer macromolecules in aqueous solutions has been carried out. The improving of thermodynamic quality of water in respect of PVA-*g*-PAA_N at $M_{\text{вPAA}}$ increase was ascertained. It was shown that the effect of graft "detachment" results in macrocoils swelling and forming of friable aggregates.

1. Ташмухамедов С.А., Тиллаев Р.С., Акбаров Х.И., Хамракулов Г. Термодинамические свойства растворов привитых сополимеров. -Ташкент: ФАН, 1989.
2. Ruhe J., Ballauff M., Biesalski M. et al. // Adv. Polym. Sci. -2004. -**165**. -Р. 79—150.
3. Бириштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомолекуляр. соединения. -2000. -**42**, № 12. -С. 2286—2327.
4. Hong-Quan Xie, Dong Xie. // Progr. Polym. Sci. -1999. -**24**. -Р. 275—313.
5. Загданская Н.Е., Желтоножская Т.Б., Сыромятников В.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. -№ 3. -С. 53—58.
6. Паписов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. -1997. -**39**, № 3. -С. 562—574.
7. Мельник Н.П., Желтоножская Т.Б., Момот Л.Н. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 5. -С. 539—543.
8. Пермякова Н.М., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9. -С. 57—62.
9. Zheltonozhskaya T., Demchenko O., Kutsevol N. et al. // Polym. Special Appl. (Poland). -2002. -Р. 242—249.

10. Желтоножська Т.Б., Мельник Н.П., Момот Л.М., Усков І.О. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 6. -С. 658—664.
11. Желтоножська Т.Б., Куцевол Н.В., Вітовецька Т.В. та ін. // Там же. -2002. -**68**, № 8. -С. 121—126.
12. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. -М.: Химия, 1990.
13. Де Жен П.Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. -М.: Мир, 1982.
14. Zheltonozhskaya T.B., Melnik N.P., Ostapchenko S.G. et al. // Ukr. Polym. J. -1995. -**4**, № 3-4. -Р. 37—151.
15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. -М.: Мир, 1983. -Т. 1.
16. Повх И.Л., Погребняк В.Г., Торяник А.И. // Инж.-физ. журн. -1979. -**37**, № 4. -С. 581—588.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.12.2005

УДК 547.391

О.М. Лазутіна, В.А. Волошинець, О.А. Македонський, А.Д. Стахурський

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ТЕТРАМЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

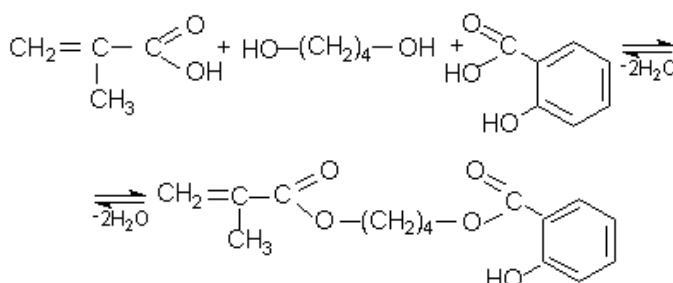
З метою направлено синтезу нового комономеру — діестеру на основі метакрилової кислоти, тетраметиленгліколю та саліцилової кислоти, призначеного для модифікації поліалкілметакрилатних полімерів, проведено кінетичне дослідження реакції естерифікації. Розраховані константа швидкості, енергія активації та передекспоненціальний множник. Будову отриманих моно- та діестерів доведено даними елементного аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії. Кріоскопічним методом встановлено молекулярні маси естерів.

Одним із варіантів підвищення якості існуючих полімерів та розширення їх функціональних можливостей є синтез та використання для модифікації нових багатофункціональних комономерів. Зручним способом отримання органічних сполук з різними функціональними групами в молекулі є реакція естерифікації, закономірності якої вперше вивчав Меншуткін [1], а пізніше займалися і інші автори [2—4].

Враховуючи викладене вище, авторами для модифікації поліалкілметакрилатних полімерів запропоновано та синтезовано діестер на основі метакрилової кислоти (МАК), тетраметиленгліколю (ТМГ) та саліцилової кислоти (САК) — нову багатофункціональну сполуку, що містить у своєму складі ароматичну систему в поєднанні з гідроксильною групою, естерні групи, неполярну вуглеводневу ділянку та реакційно здатний ненасичений зв'язок [5]. Оскільки дані про властивості та одержання такої сполуки відсутні у літературі, нами було проведено кінетичне дослідження окремої та сумісної естерифікації тетраметиленгліколю метакриловою та саліциловою кислотами та вивчено властивості отриманих моно- та діестерів.

Естерифікацію проводили за класичною схемою — в присутності кислотного каталізатору та

в умовах зсуву рівноваги азеотропною відгонкою води, що утворюється під час реакції:



Як розчинник використовували бензол (200 % мас. на вихідні компоненти), як каталізатор — концентровану сірчану кислоту (0.06 моль/л), як інгібітор полімеризації — суміш іонолу з одноклористою міддю [4]. Реагенти брали у еквімолярному співвідношенні.

Під час кінетичного дослідження конверсію контролювали за кількістю утвореної в ході реакції води та кислотним числом естеризату. Естерифікацію проводили при змінній температурі, тому константа швидкості змінювалась впродовж експерименту, що дало змогу визначити енергію активації та передекспоненціальний множник.

Проведене також дослідження утворення ес-

теру саліцилової і метакрилової кислот (вихід за водою не перевищував 34 %), який зазвичай отримують взаємодією натрієвої солі *o*-гідроксибензойної кислоти з хлорангідридом метакрилової кислоти у середовищі HCl з виходом 60—62 % [6]. Під час спроби синтезу дисаліцилату ТМГ був отриманий негативний результат.

Кожний дослід повторювали мінімум 3 рази, середньоквадратична похибка відтворюваності

становила 3—5 %. Обробку отриманих результатів піддавали статистичному корегуванню (за умови 95 %-ї надійності) згідно з роботою [7]. Константу швидкості визначали за рівнянням II порядку. Отримані розрахункові параметри наведені у табл. 1.

На рис. 1—3 наведені криві зміни концентрацій вихідних компонентів під час реакції. З наведених закономірностей видно, що окрема ете-

рифікація ТМГ з МАК і САК відбувається майже з однаковою швидкістю, що підтверджують і близькі значення $K_{шв}$. Незважаючи на високий коефіцієнт кореляції побудованих кривих спостерігається деяке прискорення процесу в момент часу 15—20 хв, що, очевидно, пов'язане із залученням у реакцію другої гідроксильної групи ТМГ. Виходячи з проведених кінетичних досліджень естерифікації окремо САК та МАК, була проведена естерифікація ТМГ одночасно двома зазначеними кислотами. Процес естерифікації відбувається з меншою швидкістю, але конверсія складає 70 %, що закономірно для таких реакцій. Крива зміни концентрації від часу нагадує S-подібні криві автокаталітичних реакцій, з індукційним періодом на початку реакції. Очевидно, це пов'язано з ускладненнями на стадії протонування кислот, що є лімітуючою для цієї реакції [8]. Результати, отримані під час дослідження кінетики естерифікації МАК і САК, свідчать, що за умов одночасної естерифікації ТМГ зазначеними кислотами дана реакція практичного значення не має.

Під час одночасної естерифікації можливий перебіг кількох паралельних реакцій, що і було підтверджено аналізом відмитої від вихідних сполук реакційної суміші методом ТШХ, з проявленням органічних речовин в середовищі I_2 (Силуфол-UV254, елюент — бензол). Отримані результати свідчать про наявність у реакційній масі чотирьох сполук.

Сполуки, отримані під час вив-

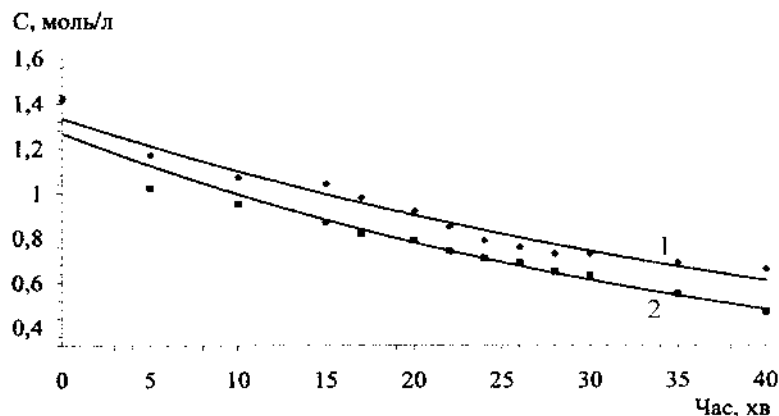


Рис. 1. Залежність концентрації ТМГ від часу реакції естерифікації: 1 — метакриловою, 2 — саліциловою кислотою.

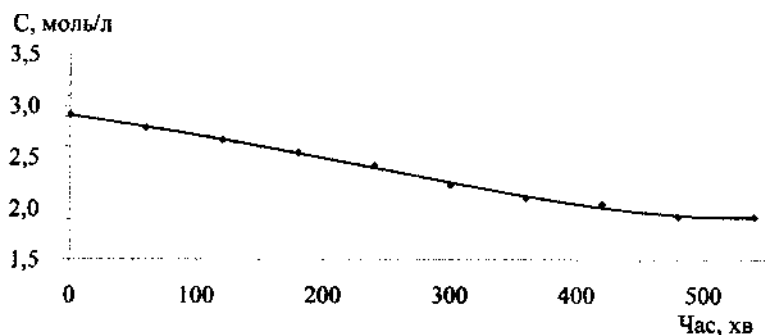


Рис. 2. Залежність концентрації МАК від часу реакції естерифікації саліциловою кислотою.

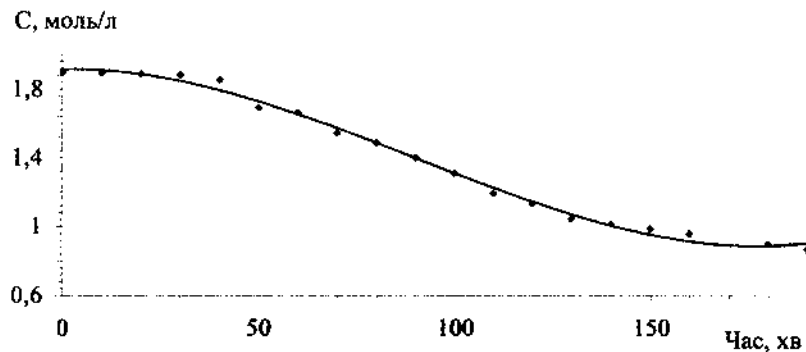


Рис. 3. Залежність концентрації ТМГ від часу сумісної реакції естерифікації метакриловою та саліциловою кислотами.

Т а б л и ц я 1

Розрахункові параметри естерифікації

Вихідні компоненти	$K_{\text{шв}},$ л/(моль·с)	$E_a,$ кДж	K_0
ТМГ + МАК	$3.03 \cdot 10^{-4}$	28.5	3.91
ТМГ + САК	$5.67 \cdot 10^{-4}$	25.3	2.71
ТМГ + МАК + САК	$3.82 \cdot 10^{-5}$	265	$6.39 \cdot 10^{33}$
МАК + САК	$9.21 \cdot 10^{-6}$	163	$9.96 \cdot 10^{18}$

П р и м і т к а. $K_{\text{шв}}$ — константа швидкості; E_a — енергія активації; K_0 — передекспоненціальний множник.

в інтервалі $1636\text{—}1620\text{ см}^{-1}$; C—H — при 2596 см^{-1} і CH_2 — при 1465 см^{-1} . Ароматичні кільця виявляються в спектрах у вигляді смуг близько $1446\text{—}1448\text{ см}^{-1}$, $1582\text{—}1590\text{ см}^{-1}$ (валентні коливання C=C зв'язків ароматичних ядер) та $1000\text{—}1185\text{ см}^{-1}$ (деформаційні коливання C—H зв'язків). Смуга коливань, яка пов'язана з присутністю неперестерифікованої гідроксильної групи у МСТ знаходиться в діапазоні 1300 см^{-1} . Наявність гідроксильної групи у ароматичного ядра обумовлює широку інтенсивну смугу валентних коливань в інтервалі $3630\text{—}3430\text{ см}^{-1}$.

В УФ-спектрах нових естерів спостерігається двоххвильовий максимум поглинання близько

Т а б л и ц я 2

Фізико-хімічні характеристики естерів тетраметиленгліколю

Брутто-формула	$M,$ г/моль	Вихід, % мас.	$T_{\text{топ}},$ °C	Етерне число, мг КОН/г	Йодне число, г $\text{I}_2/100$ г речовини	MR_D		Знайдено, %		Розраховано, %	
						Знайде- но	Розрахо- вано	С	Н	С	Н
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$	278	40	151	200.2	49.59	64.10	63.89	64.20	6.43	64.75	6.47
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$	210	66	136	170.1	—	63.04	62.90	62.49	6.62	62.86	6.66

чення кінетики, були виділені з реакційної маси і проаналізовані. Після припинення реакції естеризат нейтралізували слабким розчином луку та відмивали водою до нейтральної реакції. Тверді естери відфільтровували та перекристалізовували з бензолу. Естер МАК і САК практично виділений не був.

Нові одержані естери — тетраметиленсаліцилатметакрилат (ТМС) та моносаліцилат тетраметиленгліколю (МСТ) — являють собою білі кристалічні речовини з характерним естерним запахом. Оскільки властивості моно- та диметакрилатів раніше досліджувались у роботі [4], відомості про них у таблиці не наводяться. Характеристики отриманих естерів наведені у табл. 2.

Чистоту естерів контролювали за допомогою ТШХ. Будову синтезованих речовин доведено даними елементного аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії. ІЧ-спектри знімали на спектрометрі Specord IR-75 у розчині бензолу, УФ-спектри — на спектрометрі Specord M-40 в етанолі.

Будова ТМС підтверджується наявністю в ІЧ-спектрах смуг поглинання, характерних для сполук, до складу яких входять естерні, вінільні та метиленові групи: C=O в інтервалі $1732\text{—}1712\text{ см}^{-1}$; C—O—C в інтервалі $1296\text{—}1276\text{ см}^{-1}$; C=C —

$236\text{—}240\text{ нм}$, що відноситься до заміщеного ароматичного ядра і відповідає $\pi\text{—}\pi^*$ переходу. Значення молярного показнику поглинання становить $17000\text{—}9000$.

В результаті проведеного дослідження встановлені кінетичні закономірності окремої та сумісної естерифікації тетраметиленгліколю метакриловою та саліциловою кислотами. Розраховано константи швидкості, енергії активації та передекспоненційні множники. Отримані результати можуть бути використані для створення математичної моделі процесу і проектування вузла естерифікації. Синтезовано новий багатофункціональний мономер та вивчено його характеристики.

РЕЗЮМЕ. С целью направленного синтеза нового сомономера — диэфира на основе метакриловой кислоты, тетраметиленгликоля и салициловой кислоты, используемого для модификации полиалкилметакрилатных полимеров, проведено кинетическое исследование реакции этерификации. Рассчитаны константы скорости, энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Строение полученных моно- и диэфиров подтверждено данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии. Криоскопическим методом определены молекулярные массы сложных эфиров.

SUMMARY. A kinetic investigation of esterification reaction has been carried out with the aim of directed synthesis of a novel comonomer, diester based on methacrylic acid, tetramethylene glycol and salicylic acid, which is intended for the modification of polyalkyl methacrylate polymers. Rate constant, activation energy and preexponential factor have been calculated. The structure of the mono- and diesters obtained has been confirmed by the data of an elemental analysis and IR and UV spectroscopy. The molecular masses of the esters have been determined by cryoscopic method.

1. Менишуткин Н.М. // Журн. Рос. физ.-хим. общ-ва. -1877. -№ 9. -С. 316.
2. Рейтер В.А. Введение в теорию кинетики и ката-

лиза. -Киев: Изд-во АН УССР, 1962.

3. Нефтяные масла и присадки к ним: Сб. научн. тр. -М., 1970.
4. Семенюк І.В. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Л., 1995.
5. Волошинець В.А., Лазутіна О.М. // Тези 8-ої міжнар. конф. "Розробка, вироб. і застосування мастильних матеріалів і присадок", Бердянськ, 2003.
6. А.с. 829614 СССР С 07 С59/58, С 07 С51/04 / М.Г. Воронков, В.З. Анненникова, К.А. Абзаев (СССР). -Опубл. 15.05.81.
7. Van der Waerden B.L. Mathematische Statistic. Berlin-Gottingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1957.
8. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. -М.: Химия, 1991.

Національний університет "Львівська політехніка"
 ВАТ "Азовські мастила і оливи", Бердянськ

Надійшла 11.09.2004