

ISSN 0375-



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII
ВЫП.3(79)
Сентябрь 1985

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII
ВЫП.3(79)
Сентябрь 1985

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXII. Вып. 3(79). Сентябрь 1985.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.

Подписано к печати 19.XI.1985.

ИВ 10538.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 8,37.

Учетно-издательских листов 7,84. Печатных листов 9,0.

Тираж 400.

Заказ № 1145.

Цена 1 руб. 20 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника, а название статьи следует писать, отступив 6 см сверху от начала листа.
3. Математические символы, напр. \log , \max , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прилагать четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (напри-

мер, 10.5 вместо 10,5);

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
 9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 г., название сборника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. -- "Organic Reactivity".
 10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 541.127; 547.541

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ
XIV. Обсуждение результатов кинетических измерений в 80%
диметилсульфоксиде.

В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, В.А. Пальм
Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, 202400 г. Тарту, ЭССР

Поступило 24 июня 1985 г.

Обсуждены опубликованные ранее^I результаты кинетических измерений щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров *p*-толуолсульфокислоты в 80% (объем) (50,3 М%) водном диметилсульфоксиде (ДМСО).

Определены величины ρ° для исследованной реакции в 80% водном ДМСО при 25, 50 и 75°C, а также параметры уравнения Аррениуса для 3-хлор-, 3-нитро-, 4-нитро- и незамещенного фенилтозилатов.

С использованием программы мультилинейного регрессионного анализа показано, что в 80% водном ДМСО как и в воде изучаемая реакционная серия относится к числу изоэнтропийных, т.е. зависимость свободной энергии от структуры всецело определяется изменениями энергии активации.

Величины разностей $\Delta\rho_{S}^{\circ} = \rho_{S}^{\circ} - \rho_{H_2O}^{\circ}$ хорошо согласуются со значениями $\Delta\rho_{S}^{\circ}$ для кислотной диссоциации бензойных кислот, анилиниевых ионов, а также для щелочного гидролиза этил- и фенилбензоатов.

В предыдущих работах²⁻⁻⁴ нами была подробно изучена зависимость величины ρ° от среды. Было найдено, что для ряда реакций с участием *m*- и *p*-замещенных производных бензола ве-

личины ρ° при переходе от одной среды к другой изменяются на постоянную величину $\Delta\rho_{в}^{\circ}$, которая не зависит от рассматриваемой реакционной серии. При этом установлено⁴, что влияние заместителей, в зависимости от среды, определяется в основном параметром электрофильности среды.

Продолжая исследование кинетики гидролиза сложных эфиров, в том числе и зависимости эффектов заместителей от среды, нами была изучена кинетика щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов⁵ и фенилтозилатов в 80% водном ДМСО.

В настоящей статье обсуждаются результаты кинетических измерений щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ ($\text{X} = 4\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 3\text{-Cl, H}$) в 80% (объем) (50,3 М%) водном ДМСО при 25, 50 и 75°C, приведенные в предыдущей публикации¹.

В табл. I приведены значения логарифмов констант скоростей второго порядка $k_2(1)$, $k_2(2)$ и k_2° . Величины $k_2(1)$ и $k_2(2)$ найдены согласно уравнению (I)

$$k_1 = k_2 C_{\text{OH}^-} + \text{const} \quad (1)$$

без учета влияния концентрации электролита (щелочи). При вычислении констант $k_2(1)$ использовались результаты всех параллельных опытов при каждой концентрации щелочи, а при вычислении величин $k_2(2)$ исходили из соответствующих арифметических средних значений.

Величины $\lg k_2^{\circ}$ найдены с учетом влияния концентрации электролита (щелочи) согласно уравнению (2)

$$\lg k_2' = \lg k_2^{\circ} + B C_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

где k_2° -- константа скорости второго порядка для бесконечно разбавленного раствора и k_2' -- аналогичная величина для данной концентрации щелочи.

Из табл. I видно, что величины $\lg k_2(1)$ и $\lg k_2(2)$ практически совпадают друг с другом. Величины $\lg k_2^{\circ}$ в общем на 0,1--0,17 логарифмических единиц меньше, чем соответствующие значения $\lg k_2$ без учета концентрации щелочи. Разность $\lg k_2^{\circ} - \lg k_2$ тем больше, чем меньше скорость реакции и чем больше

Таблица I

Величины $\lg k_2(1)$, $\lg k_2(2)$ и $\lg k_2^0$ для щелочного гидролиза замещенных фенолтозилатов $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{X}$ в 80% водном ДМСО

X	Температура	$\lg k_2(1)$	$\lg k_2(2)$	$\lg k_2^0$
H	25	$-2,592 \pm 0,014$	$-2,588 \pm 0,015$	$-2,686 \pm 0,019$
	50	$-1,633 \pm 0,004$	$-1,620 \pm 0,013$	$-1,760 \pm 0,021$
	75	$-0,880 \pm 0,002$	$-0,860 \pm 0,003$	$-0,925 \pm 0,008$
3-Cl	25	$-1,321 \pm 0,003$	$-1,318 \pm 0,013$	$-1,448 \pm 0,010$
	50	$-0,561 \pm 0,002$	$-0,553 \pm 0,005$	$-0,714 \pm 0,017$
	75	$0,126 \pm 0,006$	$0,150 \pm 0,006$	$0,083 \pm 0,018$
3-NO ₂	25	$-0,500 \pm 0,004$	$-0,503 \pm 0,009$	$-0,627 \pm 0,013$
	50	$0,229 \pm 0,003$	$0,233 \pm 0,002$	$0,165 \pm 0,008$
	75	$0,798 \pm 0,017$	$0,825 \pm 0,035$	$0,770 \pm 0,047$
4-NO ₂	25	$-0,297 \pm 0,002$	$-0,303 \pm 0,002$	$-0,385 \pm 0,009$
	50	$0,391 \pm 0,009$	$0,394 \pm 0,010$	$0,315 \pm 0,017$
	75	$1,030 \pm 0,003$	$1,056 \pm 0,007$	$0,776 \pm 0,042$ $1,030 \pm 0,003^*$
4-F	75	$-0,573 \pm 0,005$	$-0,562 \pm 0,008$	$-0,558 \pm 0,009$
4-CH ₃	75	$-1,169 \pm 0,008$	$-1,156 \pm 0,009$	$-1,216 \pm 0,007$

* При расчетах принимали для 4-нитрофенолтозилата при 75°С $k_2^0 = k_2(1)$.

концентрация используемой щелочи и наоборот. Скорость щелочного гидролиза 4-нитрофенолтозилата при 75°С измерена при очень низких концентрациях щелочи и в зависимости k_1 от C_{OH^-} наблюдается отрицательный отрезок ординаты^I. Это может быть обусловлено погрешностью при определении концентрации щелочи. Поэтому и поправка на концентрацию щелочи для 4-нитрофенолтозилата превышает поправки всех остальных фенолтозилатов (разность $\lg k_2^0 - \lg k_2(1)$ равна на $-0,254$ логарифмическим единицам, что по-видимому, не отражает реального положения вещей. По этой же причине в расчетах с участием величин

k_2^0 для 4-нитрофенилтозилата при 75°C использовалось значение $k_2(1)$, то есть величина, полученная без учета влияния щелочи.

При переходе от воды к 80% водному ДМСО скорость щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов значительно ускоряется. Так, например, константа скорости незамещенного производного при 75°C увеличивается примерно в 15 раз. Значительное ускорение процесса при переходе от воды к 80% водному ДМСО было обнаружено также для щелочного гидролиза фенилбензоатов⁵ и этилбензоатов⁶⁻⁸.

Увеличение скорости щелочного гидролиза сложных эфиров при переходе от воды к водным растворам ДМСО считается обусловленным десольватацией OH^- иона, поскольку образуются прочные комплексы между ДМСО и водой⁷.

Исходя из констант скоростей $k_2(1)$, $k_2(2)$ и k_2^0 для щелочного гидролиза фенилтозилатов в 80% водном ДМСО, были вычислены величины ρ^0 согласно уравнению

$$\lg k^x = (\lg k_0)_{\text{вы}} + \rho^0 \sigma^0 \quad (3)$$

Использовались "рекомендованные" значения σ^0 из таблиц⁹.

Результаты такой обработки данных приведены в табл. 2 (см. рис. I).

Привлекая также данные о щелочном гидролизе замещенных фенилбензоатов, в предыдущем сообщении⁵ этой серии было показано, что для ряда процессов, при переходе от воды к 80% (50,3 М%) водному ДМСО, величина ρ^0 увеличивается на постоянную величину. При 25°C

$$\Delta \rho^0(50,3 \text{ М\% ДМСО}) = \rho^0(50,3 \text{ М\% ДМСО}) - \rho^0_{\text{H}_2\text{O}} = 0,787 \pm 0,081 \quad (4)$$

Целью настоящей работы было, с одной стороны, проверка выполнения соотношения типа (4) также в случае щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов. С другой стороны, данные о кинетике щелочного гидролиза фенилтозилатов, измеренные в широком диапазоне температур, позволяют проверить, насколько

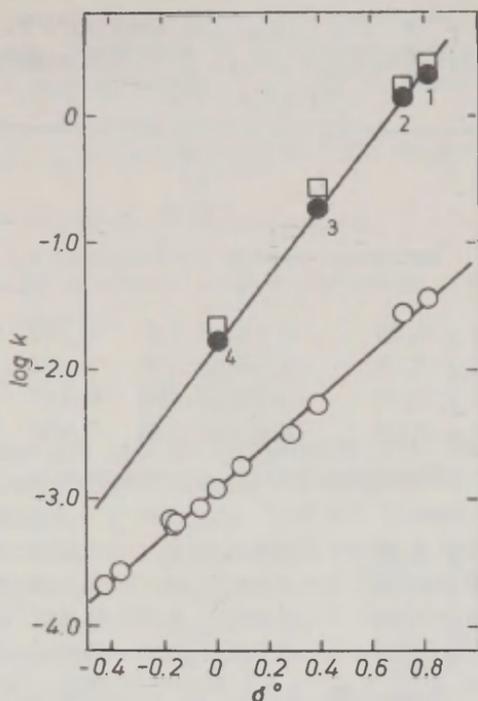


Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от σ° для щелочного гидролиза фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ при 50°C .

● -- в 80% водном ДМСО, $k = k_2^0$

□ -- в 80% водном ДМСО, $k = k_2(1)$

○ -- в воде

X = 1,4-NO₂; 2. 3-NO₂; 3. 3-Cl; 4. H.

Таблица 2

Значения ρ° и $(\lg k_0)_{\text{выч}}$ для щелочного гидролиза фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в 80% водном ДМСО при 25, 50 и 75 °С

Температура °С	ρ°	$(\lg k_0)_{\text{выч}}$	s	r	n/n ₀
Вычислены исходя из констант $k_2(1)$					
25	2,82 ± 0,20	-2,512±0,115	0,129	0,980	4/4
50	2,51 ± 0,14	-1,581±0,079	0,088	0,988	4/4
75	2,37 ± 0,14	-0,886±0,066	0,117	0,985	6/6
75	2,34 ± 0,08	-0,836±0,040	0,065	0,998	5/6
Вычислены исходя из констант $k_2(2)$					
25	2,81 ± 0,21	-2,507±0,117	0,131	0,979	4/4
50	2,50 ± 0,14	-1,569±0,078	0,088	0,988	4/4
75	2,39 ± 0,14	-0,871±0,067	0,121	0,984	6/6
75	2,34 ± 0,02	-0,842±0,010	0,016	0,999	5/6
Вычислены исходя из констант k_2°					
25	2,82 ± 0,17	-2,618±0,097	0,108	0,985	4/4
50	2,60 ± 0,11	-1,727±0,063	0,070	0,993	4/4
75	2,40 ± 0,11	-0,921±0,053	0,094	0,991	5/6
75	2,38 ± 0,07	-0,883±0,036	0,059	0,996	5/6

величина ρ° (50,3 М% ДМСО) зависит от температуры.

Такая проверка осуществлялась как путем простого сопоставления величин ρ° (50,3 М% ДМСО) при различных температурах, так и с использованием мультилинейного регрессионного анализа в соответствующих координатах.

$$\text{Значения величин } \Delta\rho_s^{\circ} = \rho_{js}^{\circ} - \rho_j^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

$$\rho_s^{\circ} = a_{js} \rho_j^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

для щелочного гидролиза фенилтозилатов при 25, 50 и 75°C приведены в табл. 3. Индекс j обозначает реакционную серию, s -- среду. В данном случае $s = 50,3\%$ водный раствор ДМСО.

Величина a_{js} определяется согласно уравнению (7)¹⁵

$$\lg k_{js}^x = (a_{js} + 1) \lg k_j^x(\text{H}_2\text{O}) + b_{js} \quad (7)$$

Результаты такой обработки данных приведены в табл. 5. Там же приведены значения

$$\Delta \lg k_{js}^x = \lg k_{js}^x - \lg k_j^x(\text{H}_2\text{O}), \quad (8)$$

характеризующие для данной реакционной серии изменения эффектов заместителей при переходе от воды к 80% водному ДМСО.

Из приведенных в таблицах 2, 3 и 5 данных следует, что чувствительность данной реакционной серии к индукционному влиянию замещенных фенилов растет при 25°C на 0,82 ρ° единиц, а при 75°C на 0,66 ρ° единиц, в среднем на 0,7 ρ° единиц. Как величины $\Delta \rho_s^{\circ} = \Delta \rho^{\circ}$ (50,3 М% ДМСО), так и величины $\Delta \lg k_{js}^x$, при переходе от 25°C к 75°C, уменьшаются приблизительно лишь на 0,15 единиц, а величина $\Delta \lg k_{js}^x$ для незамещенного производного ($X = \text{H}$) практически не зависит от температуры. При этом нельзя не отметить, что сама величина ρ° щелочного гидролиза фенилтозилатов как в воде, так и в 80% водном ДМСО, заметно зависит от температуры, изменяясь на 0,3--0,45 единиц ρ° в интервале температур от 25°C до 75°C.

С другой стороны, можно сказать, что приведенные в табл. 3 значения $\Delta \rho_s^{\circ}$ для щелочного гидролиза фенилтозилатов, при переходе от воды к 80% водному ДМСО, в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с аналогичными величинами $\Delta \rho_s^{\circ}$, определенными исходя из данных следующих других процессов: щелочной гидролиз фенил- и этилбензоатов, кислотная диссоциация бензойных кислот и анилиниевых ионов при 25°C

Таблица 3

Величины $\Delta \rho_s^{\circ} = \rho_{j_s}^{\circ} - \rho_{j(H_2O)}^{\circ}$ для щелочного гидролиза фенилтозилатов $CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_4-X$
($s = 50, 5M \%$ ДМОО)

Температура °C	$\rho_{H_2O}^{\circ}$	$\Delta \rho_s^{\circ}$ вычислены из			$\Delta \rho_s^{\circ} = a_{j_s} \rho_{j(H_2O)}^{\circ}$ из			Примечания
		$k_2(1)$	$k_2(2)$	k_2°	$k_2(1)$	$k_2(2)$	k_2°	
25	2,00	0,82	0,81	0,82	0,690	0,680	0,686	1)
50	1,85	0,66	0,65	0,75	0,545	0,535	0,632	2)
		0,71	0,70	0,80	0,531	0,520	0,616	
75	1,74	0,63	0,65	0,66	0,388	0,506	0,435	3)
		0,60	0,60	0,64	0,544	0,671	0,581	
		0,70	0,72	0,73	0,372	0,484	0,418	
	1,67	0,67	0,67	0,71	0,490	0,644	0,558	

1) Значение $\rho_{H_2O}^{\circ}$ найдено исходя из зависимости $\rho_{H_2O}^{\circ}$ от температуры.

2) Значения $\rho_{H_2O}^{\circ}$ найдены при различных выборках заместителей исходя из данных, приведенных в работах 10, 11.

3) Значения $\rho_{H_2O}^{\circ}$ найдены при различных выборках заместителей, исходя из данных в работах 12, 13.

(табл. 4).

Для рассмотренных реакционных серий величину $\Delta\rho^{\circ}$ (50,3 М% ДМСО) можно считать действительно постоянной величиной и между величинами ρ_j° (50,3 М% ДМСО) и $\rho_j^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$ имеет место линейная зависимость (рис. 2) с наклоном, равным единице, и отрезком ординаты, равным $\Delta\rho^{\circ}$ (50,3 М% ДМСО):

$$\rho_j^{\circ}(50,3 \text{ м \% ДМСО}) = (0,723 \pm 0,008) + (1,08 \pm 0,04) \rho_j^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$$

$n/n_0 = 7/7, \quad s = 0,085, \quad r = 0,993$

В целях выявления изменений в значениях активационных параметров, при переходе от воды к 50,3 М% водному ДМСО, из температурных зависимостей констант скорости второго порядка $k_2(1)$, $k_2(2)$ и k_2° (рис. 3) были вычислены величины E и $\lg A$ для 3-хлор-, 3-нитро-, 4-нитро- и незамещенного фенилтозилатов. Соответствующие значения E и $\lg A$ для 80% водного ДМСО приведены в табл. 6. Для сравнения в табл. 7 приведены величины E и $\lg A$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов в воде.

Учет влияния концентрации щелочи в рамках зависимости (2) в некоторой степени влияет на параметры активации E и $\lg A$. Без учета солевого эффекта эффект среды сводится главным образом к уменьшению энергии активации, наблюдаемой при переходе от воды к смесям воды с ДМСО. Уменьшение энергии активации для 4-нитрофенилтозилата около 2 ккал/моль, а для незамещенного фенилтозилата лишь 0,5 ккал/моль. В то же время предэкспоненциальный множитель увеличивается в среднем на 0,4 единицы. После учета поправки на солевой эффект наблюдается меньшее падение энергии активации, в то время как $\lg A$ увеличивается, примерно, на единицу (см. табл. 6 и 7).

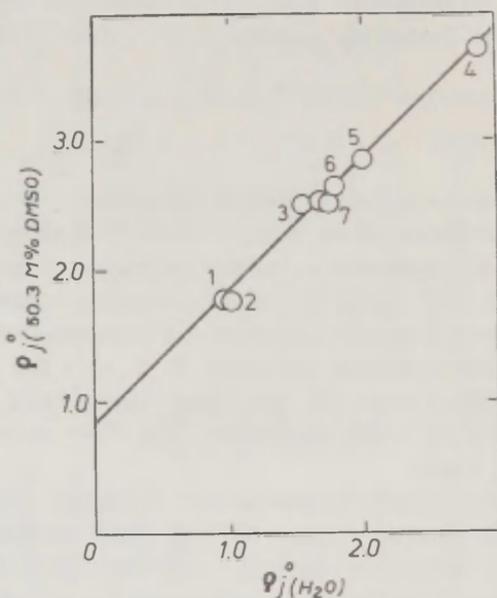
Зависимость величин E (ккал/моль) от δ_x° описывается следующими зависимостями (рис. 4):

$$E(1) = (15,97 \pm 0,50) - (4,75 \pm 0,87) \delta_x^{\circ} \quad (9)$$

$$n/n_0 = 4/4, \quad s = 0,553, \quad r = 0,865$$

$$E(2) = (16,11 \pm 0,50) - (4,55 \pm 0,88) \delta_x^{\circ} \quad (10)$$

$$n/n_0 = 4/4, \quad s = 0,560, \quad r = 0,850$$



- Рис. 2. Зависимость p_j^0 (50,3 М% ДМСО) от $p_j^0 (H_2O)$
1. Кислотная диссоциация $X-C_6H_4COOH$ при $25^\circ C$.
 2. Щелочной гидролиз $C_6H_5COOC_6H_4-X$ при $25^\circ C$.
 3. Щелочной гидролиз $X-C_6H_4COOC_2H_5$ при $25^\circ C$.
 4. Кислотная диссоциация $X-C_6H_4NH_3^+$ при $25^\circ C$.
 5. Щелочной гидролиз $CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_4-X$ при $25^\circ C$.
 6. То же при $50^\circ C$.
 7. То же при $75^\circ C$.

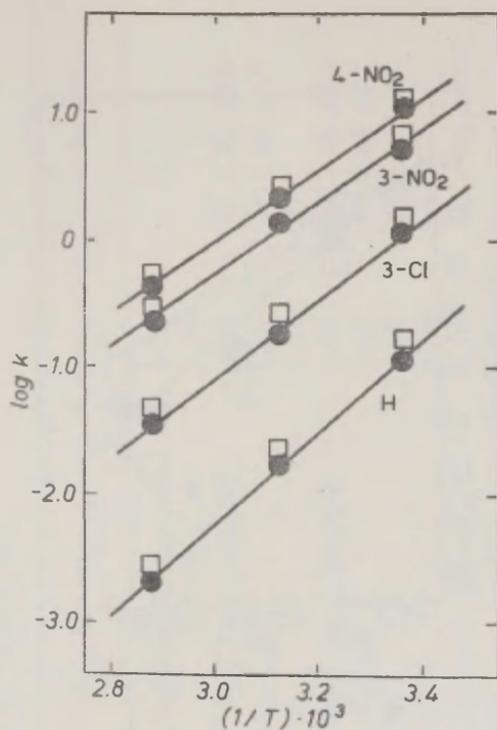


Рис. 3. Зависимость $\lg k_2$ щелочного гидролиза фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в 80% водном ДМСО от $\frac{1}{T}$

● - k_2
□ - $k_2(1)$

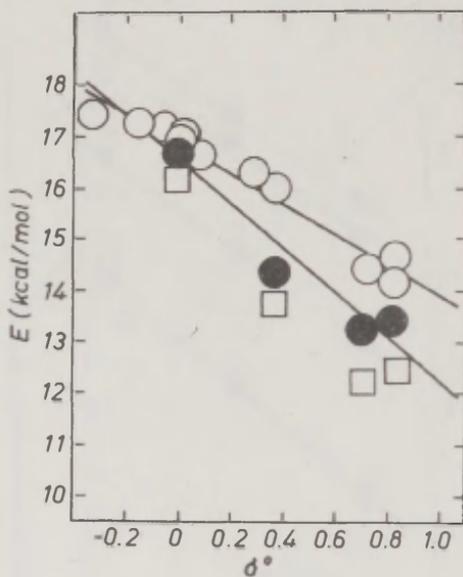


Рис. 4. Зависимость энергии активации E от ϵ° для щелочного гидролиза $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$

- -- в воде
- -- в 80% ДМСО, $\epsilon = \epsilon(0)$
- -- в 80% ДМСО, $\epsilon = \epsilon(1)$

Величины ρ_s° и $\Delta\rho_{js}^\circ = \rho_{js}^\circ - \rho_{j(H_2O)}^\circ$ для некоторых реакционных серий
в 50,3 М% водном ДМСО

№ пп	Реакционная серия (а)	ρ_{js}°	$\rho_{j(H_2O)}^\circ$	$\Delta\rho_{js}^\circ = \rho_{js}^\circ - \rho_{j(H_2O)}^\circ$	Примечание
1.	$C_6H_5COOC_6H_4 - X + OH^-$, 25°C (5)	1,78±0,24	1,05±0,06	0,73	
			1,02±0,08	0,76	
2.	$X-C_6H_4COOC_2H_5 + OH^-$, 25°C (1)	2,35±0,06	1,52±0,006	0,83	32,0 М% ДМСО
		2,61±0,12		1,09	59,0 М% ДМСО
		2,48		0,96	б)
3.	Кислотная диссоциация $X-C_6H_4COOH$, 25°C (1)	1,88±0,05	0,95±0,02	0,93	48,6 М% ДМСО
		1,82±0,05		0,87	59,0 М% ДМСО
		1,80		0,85	б)
		1,70		0,75	в)
4.	Кислотная диссоциация $X-O_6H_4NH_3^+$, 25°C (1)	3,84±0,43	3,84±0,43	1,00	48,6 М% ДМСО
		3,72		0,88	б)

а) В скобках указана ссылка на источник величины ρ° .

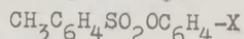
б) Величина ρ° (50,3 М% ДМСО) найдена из зависимости ρ° (М% ДМСО) от М% ДМСО для бинарной смеси $H_2O - ДМСО$.

в) Величина ρ° (50,3 М% ДМСО) найдена из зависимости ρ° (М% ДМСО) от М% ДМСО для бинарной смеси $H_2O - ДМСО$ на базе данных Хойо и Утака²³.

Таблица 5

Величины $\Delta \lg k_{js}^x = \lg k_{js}^x - \lg k_{j(H_2O)}^x$ и параметры уравнения

$\lg k_{js}^x = (a_{js} + 1) \lg k_{j(H_2O)}^x + b_{js}$ для щелочного гидролиза фенилтозилатов



(s = 50,3 М% водный ДМСО)

Темпера- тура °С*	X	$\lg k_{j(H_2O)}^x$		$\Delta \lg k_{js}^x$ из		$a_{js} + 1$	b_{js}	σ	Приме- чания
		1	2	1	2				
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25 (а)	H	-3,890	1,298	1,302	1,204	1,345±0,130	2,761±0,407	0,180	1)
	3-Cl	-3,193	1,872	1,875	1,648				
	3-NO ₂	-2,378	1,878	1,875	1,751	1,340±0,140	2,743±0,411	0,181	2)
	4-NO ₂	-2,247	1,950	1,944	1,862	1,343±0,127	2,643±0,377	0,167	3)
50 (б)	H	-2,917	1,284	1,297	1,157	1,295±0,103	2,253±0,220	0,127	1)
	3-Cl	-2,290	1,729	1,737	1,576				
	3-NO ₂	-1,532	1,761	1,765	1,697	1,289±0,103	2,247±0,219	0,127	2)
	4-NO ₂	-1,417	1,808	1,811	1,802	1,342±0,079	2,243±0,167	0,0965	3)
75 (в)	4-CH ₃	-2,360	1,190	1,204	1,144	1,223±0,277	1,660±0,436	0,417	1)
	H	-2,090	1,210	1,230	1,165	1,313±0,222	1,938±0,120	0,109	
	4-F	-2,168	1,595	1,606	1,610				
	3-Cl	-1,507	1,633	1,657	1,590	1,291±0,301	1,817±0,475	0,455	2)
	3-NO ₂	-0,839	1,637	1,664	1,609	1,250±0,264	1,674±0,0415	0,398	3)
	4-NO ₂	-0,666	1,696	1,722	1,696	1,334±0,069	1,939±0,114	0,104	

- а) Величины $\lg k_{j(\text{H}_2\text{O})}^x$ при 25°C вычислены исходя из зависимости $\lg k$ от температуры.
- б) Величины $\lg k_{j(\text{H}_2\text{O})}^x$ из работ^{10, 11}.
- в) Величины $\lg k_{j(\text{H}_2\text{O})}^x$ из работ^{12, 13}.
- г) Стандартная ошибка при обработке данных согласно ур. (7).

Примечания: Величины a_{js+1} и b_{js}

1) вычислены исходя из $k_2(1)$

2) вычислены исходя из $k_2(2)$

3) вычислены исходя из k_2^0

$$E(0) = (16,43 \pm 0,41) - (4,19 \pm 0,71)\sigma_x^0 \quad (11)$$

$$n/n_0 = 4/4, \quad s = 0,452, \quad r = 0,883,$$

где $E(1)$, $E(2)$ и $E(0)$ -- энергии активации, вычисленные исходя из констант $k_2(1)$, $k_2(2)$ и k_2^0 соответственно. В воде мы имеем

$$E = (16,69 \pm 0,12) - (2,59 \pm 0,28)\sigma_x^0 \quad (12)$$

$$n/n_0 = 13/13, \quad s = 0,262, \quad r = 0,912.$$

Щелочной гидролиз фенилтозилатов в воде относится к числу изоэнтропийных реакционных серий. Судя по значениям $\lg A$ и E , вычисленным исходя из констант скорости типа k_2^0 , такое же положение имеет место также в случае щелочного гидролиза фенилтозилатов в 80% водном ДМСО.

Однако более корректный, на наш взгляд, ответ на этот вопрос может дать совместная обработка данных при различных температурах согласно уравнениям типа (13) и (17).

$$\lg k_T^x = \lg k_0^0 + C_x \sigma_x^0 + C_T(1/T) + C_{xT} \delta_x^0(1/T) \quad (13)$$

Таблица 6

Величины E и $\lg A$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в 80% (50,3 М%) водном ДМСО

X	E (ккал/моль)	$\lg A$	s	r
Исходя из $k_2(1)$				
H	16,27 \pm 0,39	9,35 \pm 0,27	0,029	0,997
3-Cl	13,72 \pm 0,20	8,74 \pm 0,14	0,015	0,999
3-NO ₂	12,33 \pm 0,32	8,55 \pm 0,22	0,024	0,997
4-NO ₂	12,58 \pm 0,29	8,92 \pm 0,19	0,021	0,998
Исходя из $k_2(2)$				
H	16,42 \pm 0,40	9,46 \pm 0,27	0,030	0,997
3-Cl	13,92 \pm 0,20	8,88 \pm 0,19	0,020	0,998
3-NO ₂	12,62 \pm 0,21	8,76 \pm 0,15	0,016	0,999
4-NO ₂	12,88 \pm 0,38	9,13 \pm 0,27	0,029	0,996
Исходя из k_2^0				
H	16,68 \pm 0,23	9,56 \pm 0,16	0,017	0,999
3-Cl	14,46 \pm 0,99	9,15 \pm 0,67	0,074	0,970
3-NO ₂	13,26 \pm 0,42	9,12 \pm 0,29	0,032	0,995
4-NO ₂	13,40 \pm 0,68	9,42 \pm 0,46	0,051	0,988

Для активационных параметров действительны выражения:

$$E^X = 2,3R(C_T + C_{XT}\delta_X^0) \quad (14)$$

$$\lg A^X = \lg k_0^0 + C_X\delta_X^0 \quad (15)$$

Наклон зависимости E^X от δ_X^0 определяется соотношением $2,3R \cdot C_{XT}$.

Уравнение (13) может быть переписано следующим образом¹⁴:

$$\lg k_T^X = \lg k_0^0 + C_T(1/T) + [C_X + C_{XT}(1/T)] \delta_X^0 \quad (16)$$

Таблица 7

Величины E и $\lg A$ для щелочного гидролиза замещенных
 фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в воде*

X	E (ккал/моль)	$\lg A$	s	r	n/n ₀
4-NO ₂	14,31 ± 0,55	8,25 ± 0,41	0,077	0,991	7/7
	14,75 ± 0,24	8,57 ± 0,16	0,029	0,999	6/7
3-NO ₂	14,42 ± 0,25	8,20 ± 0,17	0,030	0,999	6/6
3-Cl	16,02 ± 0,28	8,56 ± 0,18	0,020	0,999	5/5
4-Cl	16,49 ± 0,11	8,66 ± 0,15	0,025	0,999	5/5
3-OCH ₃	16,60 ± 0,28	8,51 ± 0,19	0,031	0,999	5/5
H	16,41 ± 0,56	8,17 ± 0,37	0,040	0,995	5/5
	16,85 ± 0,31	8,47 ± 0,21	0,034	0,999	4/5
	17,00 ± 0,16	8,58 ± 0,11	0,020	0,999	6/6**
3-Me	17,25 ± 0,43	8,61 ± 0,28	0,022	0,998	4/4
4-NH ₂	17,45 ± 1,00	8,25 ± 0,68	0,053	0,986	4/4
3-NH ₂	16,28 ± 0,73	7,81 ± 0,48	0,044	0,992	4/4
	17,16 ± 0,50	8,31 ± 0,35	0,027	0,996	4/4***

* использовались данные из работ I⁰--I⁴

** использовались $\lg k_0$, вычисленные исходя из уравнения
 $\lg k^* = \lg k_0 + \rho_0^0$

*** при 75°C использовали значение $k = 4,83 \cdot 10^{-3}$.

где $C_x + C_{xT}(1/T) = \rho_T$ (17)

и $\lg k_T^0 = \lg k_0^0 + C_T(1/T)$ (18)

В случае изоэнтропийной реакционной серии $C_x = 0$, а изокинетическая температура определяется соотношением $-C_{xT}/C_x$.

При одновременной вариации заместителя, температуры и среды кинетические данные в принципе должны описаться следующим мультилинейным уравнением

$$\lg k_{TS}^x = \lg k_{O_0}^o + c_x \delta_x^o + c_T(1/T) + c_{xT} \delta_x^o(1/T) + c_s \Delta S + c_{TS}(1/T) \Delta S + c_{xS} \delta_x^o \Delta S + c_{xTS} \delta_x^o(1/T) \Delta S \quad (19)$$

Учитывая, что

$$\lg k_{O_0}^o = \lg k_{O_0}^o + c_T(1/T) + c_s \Delta S + c_{TS}(1/T) \Delta S \quad (20)$$

можно получить следующее уравнение

$$\lg k_{TS}^x - \lg k_{O_0}^o = c_x \delta_x^o + c_{xT} \delta_x^o(1/T) + c_{xS} \delta_x^o \Delta S + c_{xTS} \delta_x^o(1/T) \Delta S, \quad (21)$$

из которого следует, что

$$\rho_{TS}^o = c_x + c_{xT}(1/T) + c_{xS} \Delta S + c_{xTS}(1/T) \Delta S. \quad (22)$$

В среде s

$$E_S^x = 2,3R(c_T + c_{TS} \Delta S + c_{xT} \delta_x^o + c_{xTS} \delta_x^o \Delta S) \quad (23)$$

$$\text{и } \lg A_S^x = \lg k_{O_0}^o + c_x \delta_x^o + c_s \Delta S + c_{xS} \delta_x^o \Delta S \quad (24)$$

В уравнениях (19), (21)--(23) коэффициент c_{xTS} характеризует интенсивность совместного влияния температуры и среды на эффект заместителей.

При обработке данных принималось, что $\Delta S = \Delta E_S = E_S - E_{H_2O}$, где E_S -- параметр электрофильности (общей кислотности среды) ^{15, 16}.

Из сред, кроме воды и 80% водного ДМСО, были охвачены данные для 30%, 60% и 80% водного этанола ^{18, 19}, а также величины $\lg k$ для концентрированных растворов NaCl (4,84 M) ¹³ и NaClO₄ (5,3 M) ¹². Для бинарных смесей с этанолом использовались значения E, приведенные Коппелем ²⁰.

Для водных растворов NaCl и NaClO_4 параметры E взяты из работы²¹. Значения параметра электрофильности E для 80% водного ДМСО вычислялись исходя из величины $\Delta\rho_s^0 = 0,755$ для кислотной диссоциации бензойных кислот, согласно уравнению⁴:

$$\Delta\rho_s^0 = \rho_s^0 - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -0,0842(E_S - E_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (25)$$

Значение $\rho_s^0 = 0,755$ найдено исходя из линейной зависимости величины $\Delta\rho^0$ кислотной диссоциации бензойных кислот от м% ДМСО в бинарной смеси H_2O -- ДМСО:

$$\Delta\rho^0 = 0,150 \text{ м \%}$$

При обработке данных с охватом варьирующих сред, для 80% водного ДМСО использовались значения $\lg k_2^0$.

Для учета влияния температуры использовалась шкала 1000/T.

Статистическая обработка данных осуществлялась на ЭВМ "Норд-100" с использованием программы мультилинейного регрессионного анализа, составленной одним из авторов настоящего сообщения*.

Программа позволяет осуществить обработку данных по четырем вариантам.

1. Исключение незначимых шкал осуществляется до исключения по Стъуденту значимо отклоняющихся точек.

2. Исключение значимо отклоняющихся точек осуществляется до исключения незначимых шкал.

* Некоторые основные положения использованного алгоритма описаны ранее^{4, 22}.

Перед исключением значимо отклоняющихся точек исключаются только те шкалы аргументов, присутствие которых вызывает полную неортогональность.

При обоих способах вычисления возможны два различных варианта образования перекрестных членов:

1) Перекрестные члены образуются исходя из центрированных основных шкал аргументов.

2) Перекрестные члены образуются из нецентрированных основных шкал аргументов.

В табл. 8 приведены результаты обработки данных щелочного гидролиза фенилтозилатов согласно уравнениям (I3) и (I7). Как в воде, так и в 80% водном ДМСО коэффициент C_x либо практически неотличим от нуля, либо слагаемое $C_x \delta_x^0$ исключается в ходе обработки данных, как статистически незначимое*. Это свидетельствует о том, что и в 80% водном ДМСО рассматриваемую реакцию можно считать изоэнтропийной. Коэффициент C_T близок к аналогичной величине для водной среды, поскольку энергия активации незамещенного производного мало зависит от среды.

Зависимость энергии активации от строения определяется коэффициентом C_{xT} , которая несколько больше в 80% водном ДМСО, чем в воде. Для зависимости $\frac{E_x}{R}$ от δ_x^0 это различие увеличивается в 2,3R раз (см. ур. (9)--(I2)).

В работе⁴ при изучении влияния параметров среды на эффекты заместителей при постоянной температуре использовалось уравнение типа

$$\lg k_{js}^x - \lg k_{js}^0 = C_x \delta_x^0 + C_{xS} \delta_x^0 \Delta S \quad (26)$$

В целях проверки соблюдения уравнения типа (2I) при учете совместного влияния на эффект заместителей как температуры, так и среды в случае щелочного гидролиза фенилтозилатов были обработаны величины $\lg k_{TS}^x - \lg k_{TS}^0$ согласно уравнению

* При обработке данных с участием центрированного перекрестного члена слагаемое $C_x \delta_x^0$ оказывается значимым, а пересчитанное значение C_x практически не отличается от нуля.

Таблица 8

Результаты обработки данных щелочного гидролиза фенолтозидатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$
согласно уравнениям (I3) и (I7)*

	$\lg k_{\infty}^{\circ}$	C_x	C_T	C_{xT}	ν	n/n_0	t	Лк	Приме- чение
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<u>в 50.3 М% водном ДМСО</u>									
1.	9,44±0,39	-0,264±0,39I	-3,599±0,126	0,92I±0,354	0,077	I2/I4	0.99	IA	I)
2.	9,32±0,33	-	-3,560±0,106	0,836±0,02I	0,073	I2/I4	0.99	IB	I)
3.	8,66±0,4I	-	-3,322±0,136	0,828±0,026	0,099	I2/I4	0.99	IB	2)
4.	9,22±0,39	-0,384±0,363	-3,494±0,128	0,947±0,34I	0,084	I3/I4	0.99	IA	3)
5.	9,06±0,35	-	-3,44I±0,1I5	0,82I±0,02I	0,080	I3/I4	0.99	IB	3)
6.		-0,069±0,033		0,86I±0,0II	0,037	3/3	0.99	IB	ур. (I7)
<u>в воде</u>									
7.	8,33±0,12	-0,048±0,04I	-3,632±0,040	0,580±0,108	0,048	44/45	0.99	2A	4)
8.	8,34±0,12	-0,042±0,038	-3,636±0,038	0,583±0,104	0,046	42/45	0.95	2A	4)
9.	8,54±0,17	-0,158±0,358	-3,702±0,056	0,645±0,1I7	0,053	45/45		2B	4)
10.	8,37±0,12	-	-3,645±0,038	0,594±0,062	0,048	44/45	0.99	2B	4)
11.	8,39±0,1I	-	-3,649±0,037	0,594±0,060	0,046	43/45	0.97	2B	4)
12.	8,3I±0,1I	0,023±0,029	-3,627±0,036	0,587±0,089	0,044	57/59	0.99	2A	5)

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I3.	8,36 \pm 0,11	0,026 \pm 0,027	-3,630 \pm 0,035	0,587 \pm 0,086	0,042	56/59	0.97	2А	5)
I4.	8,20 \pm 0,09	0,162 \pm 0,021	-3,592 \pm 0,031	0,547 \pm 0,074	0,034	51/59	0.95	2А	5)
I5.	8,56 \pm 0,14	-0,276 \pm 0,300	-3,707 \pm 0,045	0,681 \pm 0,098	0,052	59/59		2Б	5)
I6.	8,32 \pm 0,10	-	-3,629 \pm 0,033	0,594 \pm 0,050	0,044	57/59	0.99	2Б	5)
I7.	8,33 \pm 0,10		-3,632 \pm 0,032	0,595 \pm 0,049	0,042	56/59	0.97	2Б	5)
I8.	8,26 \pm 0,08	-	-3,609 \pm 0,027	0,600 \pm 0,041	0,034	51/59	0.95	2Б	5)
I9.		-0.357 \pm 0,170		0,709 \pm 0,056	0,030	6/6	0.93	1Б	ур. (I7)

235

- n_0 -- общее число данных, подвергнутых регрессионной обработке;
 n -- число данных (точек), оставшихся после исключения значимо отклоняющихся данных;
 t -- уровни значимости;
 I_k -- номер "I" обозначает, что процедура исключения значимо отклоняющихся точек предшествовала исключению незначимых шкал. В случае "2" последовательность указанных процедур была обратной. Если к этим номерам добавлена буква "А", то при расчетах перекрестные члены были образованы из центрированных основных шкал аргументов. В случае буквы "Б" перекрестные члены формированы из нецентрированных основных шкал аргументов.
" " -- соответствующая шкала аргументов исключена в ходе обработки данных как незначимая.

Продолжение таблицы 8

- Примечания:
1. Вычислено из k_2^0
 2. Вычислено из $k_2(1)$
 3. Вычислено из $k_2(2)$
 4. Охвачены м- и п-замещенные фенилтозилаты с незаряженными заместителями, для которых имеются данные в широком интервале температур (от 15 до 75 или 85°C).
 5. Охвачены данные для всех м- и п-замещенных фенилтозилатов с незаряженными заместителями.

ям типа (19), (21) и (27).

$$\lg k_{TS}^x - \lg k_{TS}^o = C_x \delta_x^o + C_{xT} \delta_x^o (1/T) + C_{xTS} \delta_x^o (1/T) \Delta S \quad (27)$$

Результаты такой обработки данных приведены в таблицах 9 и 10.

При обработке величин $\Delta \lg k_{TS}^x = \lg k_{TS}^x - \lg k_{TS}^o$ согласно уравнению (19), принимая $\lg k_{TS}^x = \Delta \lg k_{TS}^x$, получается:

$$\begin{aligned} \lg k_{TS}^x - \lg k_{TS}^o &= (-0,197 \pm 0,043) \delta_x^o + (0,073 \pm 0,017) \Delta E + \\ &+ (0,651 \pm 0,113) \delta_x^o (1/T) - (0,0833 \pm 0,0043) \delta_x^o \Delta E - \\ &- (0,0258 \pm 0,0109) (1/T) \Delta E \end{aligned} \quad (28)$$

При $t = 0,95$, $n/n_0 = 65/72$, $s = 0,057$

слагаемое $C_{xTS} \delta_x^o (1/T) \Delta E$ исключается в ходе обработки данных. Это свидетельствует о том, что совместное влияние температуры и среды на эффект заместителей можно считать незначимым, хотя некоторая тенденция к уменьшению величины ρ^o наблюдается при более высоких температурах (см. таблицу 3).

Величины $\lg k_{OO}^o$ и коэффициента C_T неотличимы от нуля. Значение C_x отличается от нуля, если при обработке данных перекрестные члены формированы из центрированных основных шкал аргументов. Если перекрестные члены формированы из нецентрированных основных шкал, то слагаемое $C_x \delta_x^o$ исключается как незначимое.

Значения коэффициентов C_S и C_{ST} свидетельствуют о том, что слагаемые $C_S \Delta S$ и $C_{ST} (1/T) \Delta S$ компенсируют друг друга и сумма $C_S \Delta S + C_{ST} (1/T) \Delta S$ практически не отличается от нуля ($0,073 \Delta E \approx -0,0258 (1/T) \Delta E$). Это также говорит в пользу соблюдения уравнения типа (21).

С другой стороны, величины коэффициентов C_x , C_S и C_{xS} показывают, что в случае изученных сред величина $\lg A$ мало зависит от заместителя.

$$\lg A^x = -0,197 \delta_x^o + 0,073 \Delta E - 0,0833 \delta_x^o \Delta E$$

Условие изозетропийности соответствует результат обработки данных согласно уравнениям (21) и (27) (см. табл. 9 и 10).

$$\Delta \lg k_{TS}^x = \lg k_{TS}^x - \lg k_{TS}^o = (0,588 \pm 0,005) \delta_x^o (1/T) - (0,0298 \pm 0,0010) \delta_x^o (1/T) \Delta E \quad (29)$$

при $t = 0,95$, $n/n_o = 66/72$, $s = 0,060$

К единой обработке величин $\lg k$ щелочного гидролиза фенол-тозилатов для варьирующих сред согласно уравнению (19) следует относиться с некоторой осторожностью. Найдено, что при уменьшении электрофильности среды величина ρ^o , то есть чувствительность к влиянию заместителей возрастает⁴. Если при переходе от воды к 80% ДМСО величина $\lg k^o$ также увеличивается, то при переходе от воды к водно-спиртовым растворам величина ρ^o увеличивается, а $\lg k$ для незамещенного производного уменьшается^{17, 18}.

С охватом данных для воды и 80% водного ДМСО при разных температурах уравнение (19) имеет также два возможных варианта, как и в случае обработки величин $\Delta \lg k_{TS}^x$. Если при обработке данных перекрестные члены формировать из нецентрированных шкал (вариант обработки данных "IB", см. табл. 8)

$$\lg k_{TS}^x = (8,35 \pm 0,10) - (3,639 \pm 0,034)(1/T) - (0,131 \pm 0,003) \Delta E + (0,594 \pm 0,006) \delta_x^o (1/T) - (0,0280 \pm 0,0017) \delta_x^o (1/T) \Delta E \quad (30)$$

При $t = 0,95$, $n/n_o = 53/59$, $s = 0,046$.

слагаемые $c_x \delta_x^o$, $c_{TS} (1/T) \Delta E$ и $c_{xS} \delta_x^o \Delta E$ исключаются в ходе обработки данных.

Если при обработке данных перекрестные члены формировать из центрированных основных шкал аргументов (вариант обработки "IA", см. табл. 8), получается следующий результат:

$$\lg k_{TS}^x = (8,44 \pm 0,11) - (3,667 \pm 0,037)(1/T) - (0,376 \pm 0,035) \delta_x^o - (0,133 \pm 0,002) \Delta E + (0,717 \pm 0,0098) \delta_x^o (1/T) - (0,085 \pm 0,0056) \delta_x^o \Delta E \quad (31)$$

Таблица 9

Результаты обработки величин $\lg k_{TS}^x - \lg k_{TS}^o$ щелочного гидролиза фенилтозилатов $CN_3C_6H_4SO_2OC_6H_4-X$ согласно уравнениям (19), (21) и (27)

Уравнение	Jk^*	C_x	C_T	C_S	C_{xT}	C_{xS}	C_{ST}	C_{xTS}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. (19) IA и 2A		$-0,155++0,056$	$0,043++0,049$	$0,102+0,020$	$0,638+0,131$	$-0,0855++0,0049$	$-0,0351++0,0122$	-	
2. (19) IA и 2A		$-0,197++0,043$	$0,078++0,045$	$0,073+0,017$	$0,651+0,113$	$-0,0833++0,0043$	$-0,0258++0,0109$	-	
3. (19) IB и 2B		-	-	$0,121+0,032$	$0,586+0,060$	$-0,0853++0,0048$	$-0,0415++0,0109$	-	
4. (21) IB		$-0,406+$			$0,729+0,122$	$-0,0247++0,0768$		$-0,0384++0,0254$	
5. (21) IB		-			$0,587+0,006$	-		$-0,0302++0,0011$	
6. (21) IB		-			$0,589+0,006$	-		$-0,0303++0,0010$	
7. (21) IB		-			$0,588+0,006$	-		$-0,0298++0,0010$	
8. (27) IB		$-0,558++0,328$			$0,746+0,109$			$-0,0302++0,0014$	
9. (27) IB		-			$0,587+0,006$			$-0,0302++0,0011$	

Продолжение таблицы 9

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IO. (27)		IB	-			0,589±0,006			-0,0303±0,0010
II. (27)		IB	-			0,588±0,005			-0,0298±0,0010

*- см. объяснения к таблице 8.

Таблица 10

Результаты обработки величин $\lg k_{TS}^X - \lg k_{TS}^O$ щелочного гидролиза фенилтозилатов $CN_3C_6H_4SO_2OC_6H_4-X$ согласно уравнениям (19), (21) и (27)

	Уравнение	Жк	$\lg k_{OO}^O$	s	n/n_0	t	Примечание
I.	(19)	IA 2A	$-0,132 \pm 0,146$	0,066	70/72	0,99	
2.	(19)	IA 2A	$-0,236 \pm 0,134$	0,057	65/72	0,95	
3.	(19)	IB 2B	-	0,065	70/72	0,99	
4.	(21)	IB	$-0,015 \pm 0,013$	0,086	72/72	-	I)
5.	(21)	IB	-	0,065	69/72	0,99	
6.	(21)	IB	-	0,062	67/72	0,97	
7.	(21)	IB	-	0,060	66/72	0,95	
8.	(27)	IB	$-0,015 \pm 0,013$	0,086	72/72	-	I)
9.	(27)	IB	-	0,065	69/72	0,99	
10.	(27)	IB	-	0,061	67/72	0,97	
11.	(27)	IB	-	0,060	66/72	0,95	

Примечание: I) Первый результат обработки данных с учетом всех строк.

При $t = 0,99$, $n/n_0 = 55/59$, $s = 0,050$

слагаемые $C_{TS}(1/T)\Delta S$ и $C_{xTS}\delta_x^0(1/T)\Delta S$ в ходе обработки данных исключаются.

Если совместной обработке подвергнуть данные для воды, 80% ДМСО и растворов концентрированных солей NaCl и NaClO₄, то данные для солевых растворов исключаются, а конечный результат аналогичен уравнениям (30) и (31).

Уравнение (30) хорошо описывает совместное влияние среды, температуры и заместителей при переходе от воды к 80% водному ДМСО. При изозетропии реакционной серии слагаемые $C_x\delta_x^0$ и $C_{xS}\delta_x^0\Delta S$ неотличимы от нуля. Было также найдено, что при переходе от воды к 80% ДМСО величина $\lg k_s^0 - \lg k_{H_2O}^0$ для незамещенного производного не зависит от температуры (см. табл. 5), а в уравнении (19) член $C_{TS}(1/T)\Delta S$ исключается в ходе обработки данных (см. ур. 30).

Литература

1. В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк. Реакц. способн. орг. соедин., 21, 313 (1984).
2. В.М. Нуммерт, В.А. Палым. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 293 (1980).
3. В.М. Нуммерт, В.А. Палым. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 333 (1980).
4. В.М. Нуммерт. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 268 (1981).
5. В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 350 (1981).
6. E. Tommila, I. Palenius, Acta Chem. Scand., 17, 1980 (1963).
7. D. Roberts, J. Org. Chem., 30, 3516 (1965).
8. M. Hojo, M. Utaka, Z. Yoshida, Tetrahedron Lett., 1, 25 (1966).
9. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том 5 (П). Москва, 1979.
10. В.М. Маремяз, В.А. Палым. Реакц. способн. орг. соедин., 1, (2), 86 (1964).
11. В.М. Маремяз, Т.О. Пюсса. Реакц. способн. орг. соедин., 6, 732 (1969).
12. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 138 (1978).

13. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 19, 62 (1982).
14. В.М. Маремяз, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., II, 209 (1965).
15. В.М. Нуммерт. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 423 (1978).
16. И.А. Коппель, А.И. Паю. Реакц. способн. орг. соедин., II, 139 (1974).
17. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", 1977, стр. 332.
18. В.М. Маремяз, Ю.Б. Асенбуш. Реакц. способн. орг. соедин., 2, (1), 83 (1965).
19. В.М. Маремяз, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 3 (5), 192 (1965).
20. И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 56 (1978).
21. В.М. Нуммерт, Р.Р. Пярисмаа, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн., орг. соедин., 21, 91 (1984).
22. А. Ури, А. Туулметс, В. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 20, 117 (1983).
23. М. Hojo, М. Utaка, Z. Yoshida, J. Chem. Soc., Jap., Ind. Chem. Soc., 69, 885 (1966).

УДК 541.14+541.6

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ПО ЧИСЛУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ЕДИНИЦАМИ 4. АЛКЕНЫ И ЦИКЛОАЛКЕНЫ

П.К. Пылдоя, Т.Ф. Вийк

Институт физики АН ЭССР, 202400, ЭССР, Тарту
Институт астрофизики и физики атмосферы АН ЭССР,
202444, ЭССР, Тыравере

Поступило 01 июля 1985 г.

Предложено два новых многопараметровых способа для описания первого потенциала ионизации (ПИ) алкенов и циклоалкенов, в рамках которых дается правильная количественная оценка "эффекту насыщения" в уменьшении первого ПИ под действием нескольких алкильных заместителей.

В первом случае найдена линейная зависимость ПИ этилена с несколькими алкильными заместителями от среднего арифметического значения ПИ монозамещенных этиленов.

Во втором случае показано, что изменение ПИ можно представить аддитивной схемой от вкладов влияния характерных группировок (структур).

Первый потенциал ионизации (ПИ) алкенов определяется энергией отрыва одного из π -электронов $C=C$ группы.

Экспериментальные измерения адиабатического ПИ проведены многими авторами методами фотоионизации (ФИ) ^{I-4} и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) ⁵⁻⁸. ПИ алкенов и циклоалкенов исследованы систематически главным образом в двух ла-

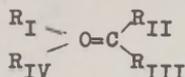
бораториях, в Парижском университете⁵ и в Институте физики АН ЭССР (г. Тарту)^{2,3}. Нам известны значения ПИ для I2I соединения в виде I63 определений (см. табл. I). Так как первые ПИ цикленов (начиная от циклопентенов) практически совпадают с величинами ПИ алкенов с тем же числом углеродных атомов в соответственных позициях⁹, то при систематизации соединений в табл. I это учтено. Средняя точность экспериментальных данных около 0,02 эВ.

Влияние метильных групп на величину ПИ изучено теоретически в работах^{12, 13}. Псевдо- π -орбиталь метильной группы сопрягается с π -орбиталью двойной связи (гиперконъюгация). Этим объясняется большое изменение ПИ этилена, вызванное замещением водородных атомов метильными группами. Такое влияние замечено и в случае больших расстояний, поскольку метильная группа, введенная в бутадиев в положение 2, взаимодействует не только с ближайшей двойной связью¹³. С другой стороны, радикал-катион сильно стабилизируется благодаря электронно-донорной способности алкильных групп, причем влияние передается индукционным механизмом¹⁰.

В корреляционном анализе первого ПИ необходим учет влияния индукционных и резонансных констант, поляризуемости и числа водородных атомов в двух соседних позициях к центру ионизации¹⁴. Для корреляционных расчетов ПИ применены внутренние параметры¹⁵. Известен эмпирический метод описания ПИ ароматических соединений, как зависимость от числа Кекуле-структур¹⁶.

В работе⁵ обсуждается влияние числа углеродных атомов в алкильных заместителях и влияние числа заместителей на первый ПИ алкенов. При росте числа заместителей наблюдается эффект насыщения в уменьшении ПИ, или другими словами, отклонение от аддитивности. Показана линейность ПИ алкенов с несколькими алкильными группами от ПИ монозамещенных алкенов, если в них есть одна общая варьируемая алкильная группа, и остальные группы фиксированы. Нам не известны универсальные методы расчета ПИ всех алкенов, дающие точность, близкую к экспериментальной. В наших предыдущих работах описывается метод параметризации изменения ПИ у алкинов¹⁷ и

Таблица I
 Величины первого адиабатического ПИ (в аВ)
 алкенов и циклоалкенов



	$R_I\text{-HC=CH}_2$	11. 6,0,0,0	9.427 ² .
1.	0,0,0,0 10.517;10.517; 10.515 ⁵ ;10.515 ¹ ; 10.514;10.514; 10.51;10.51;10.51; 10.51;10.51;10.507; 10.51 ⁷	12. 7,0,0,0 13. 8,0,0,0	9.42 ² . 9.417 ² .
		$R_I\text{-R}_{IV}\text{C=CH}_2$	
		14. 1,0,0,1	9.239 ⁵ ;9.23 ¹ ; 9.23 ⁴ .
2.	1,0,0,0 9.744 ⁵ ;9.74 ⁶ ; 9.73 ¹ ;9.73 ⁷ ;9.73; 9.72.	15. 1,0,0,2 16. 1,0,0,3 17. 1,0,0,i3	9.148 ⁵ ;9.12 ¹ . 9.076 ⁵ . 9.072 ⁵ .
3.	2,0,0,0 9.625 ⁵ ;9.61; 9.59 ⁷ .	18. 1,0,0,4 19. 1,0,0,i4	9.039 ⁵ . 9.025 ⁵ .
4.	3,0,0,0 9.524 ⁵ ;9.50 ¹ ; 9.50;9.50.	20. 1,0,0,t4 21. 1,0,0,neo5	9.016 ⁵ . 8.909 ⁵ .
5.	13,0,0,0 9.533 ⁵ ;9.51 ¹ .	22. 2,0,0,2	9.061 ⁵ .
6.	4,0,0,0 9.478 ⁵ ;9.46 ¹ ; 9.45.	23. t4,0,0,t4	8.795 ⁵ .
7.	i4,0,0,0 9.452 ⁵ .		
8.	t4,0,0,0 9.450 ⁵ .	$R_I\text{-HC=CR}_{II}\text{-H}$	
9.	5,0,0,0 9.442 ⁵ .	24. 1,1,0,0	9.13 ¹ ;9.13 ⁴ ; 9.124 ⁵ ;9.11 ⁷ .
10.	neo5,0,0,0 9.399 ⁵ .	25. 1,2,0,0	9.036 ⁵ .

Продолжение таблицы I

26.	1,2,0,0		9.02 ³	46.	2,5,0,0	8.84 ² .
27.	1,3,0,0	8.969 ⁵ .				C_4H_9
28.	1,i3,0,0	8.976 ⁵ .		47.	2,5,0,0	 8.83 ³ .
29.	1,i4,0,0	8.917 ⁵ .		48.	2,CH(CH ₃)C ₃ H ₇ ,0,0	
30.	1,t4,0,0	8.922 ⁵ .				C_3H_7
31.	1,5,0,0	8.913 ² .				 8.80 ³ .
32.	1,6,0,0	8.90 ² .		49.	2,6,0,0	8.832 ² .
33.	1,7,0,0	8.899 ² .				C_4H_9
34.	2,2,0,0	8.954 ⁵ .		50.	2,6,0,0	 8.85 ³ .
35.	2,2,0,0	 8.94 ³ .				C_5H_{11}
		CH_3		51.	2,6,0,0	 8.84 ³ .
36.	2,2,0,0	 8.95 ³ .		52.	2,CH(CH ₃)C ₄ H ₉ ,0,0	
37.	2,3,0,0	 8.87 ⁸ .				C_4H_9
		CH_3				 8.80 ³ .
38.	2,3,0,0	 8.91 ³ .		53.	2,CH(CH ₃)iC ₄ H ₉ ,0,0	
		CH_3				iC_4H_9
		C_2H_5				 8.77 ³ .
39.	2,3,0,0	 8.88 ³ .		54.	2,CH(CH ₃)sC ₄ H ₉ ,0,0	
		CH_3				sC_4H_9
40.	2,i3,0,0	 8.89 ³ .				 8.74 ³ .
41.	2,4,0,0	8.849 ⁵ ;8.859 ² .				C_5H_{11}
		C_2H_5		55.	2,i6,0,0	 8.83 ³ .
42.	2,4,0,0	 8.88 ³ .				C_6H_{13}
		C_3H_7		56.	2,7,0,0	 8.84 ³ .
43.	2,4,0,0	 8.84 ³ .		57.	2,CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃ ,0,0	
		iC_3H_7				C_6H_{13}
44.	2,i4,0,0	 8.81 ³ .				 8.78 ³ .
		C_2H_5				
45.	2,s4,0,0	 8.83 ³ .				

Продолжение таблицы I

58.	2, CH(CH ₃)C ₇ H ₁₅ , 0, 0	
		8.78 ³ .
59.	3, 3, 0, 0	8.841 ⁵ ; 8.836 ² .
60.	3, 3, 0, 0	 8.82 ⁸ .
61.	1, 3, 1, 3, 0, 0,	8.846 ⁵ .
62.	3, 4, 0, 0	8.801 ² .
63.	3, 5, 0, 0	8.784 ² .
64.	4, 4, 0, 0	8.773 ² ; 8.766 ⁵ .
65.	4, 4, 0, 0	 8.80 ⁸ .
66.	t4, t4, 0, 0	8.695 ⁵ .

80.	2, 0, 6, 0	8.83 ² .
81.	3, 0, 3, 0	8.836 ² ; 8.830 ⁵ .
82.	1, 3, 0, 1, 3, 0	8.838 ⁵ .
83.	3, 0, 4, 0	8.809 ² .
84.	3, 0, 5, 0	8.782 ² .
85.	4, 0, 4, 0	8.762 ² ; 8.760 ⁵ .
86.	t4, 0, t4, 0	8.741 ⁵ .

	$R_IHC=CHR_{III}$	
67.	1, 0, 1, 0	9.13 ¹ ; 9.13 ⁴ ; 9.122 ⁵ ; 9.10 ⁷ .
68.	1, 0, 2, 0	9.036 ⁵ .
69.	1, 0, 3, 0	8.966 ⁵ .
70.	1, 0, 1, 3, 0	8.972 ⁵ .
71.	1, 0, 1, 4, 0	8.919 ⁵ .
72.	1, 0, 1, 4, 0	8.912 ⁵ .
73.	1, 0, t4, 0	8.908 ⁵ .
74.	1, 0, 5, 0	8.913 ² .
75.	1, 0, 6, 0	8.900 ² .
76.	1, 0, 7, 0	8.903 ² .
77.	2, 0, 2, 0	8.965 ⁵ .
78.	2, 0, 4, 0	8.854 ² .
79.	2, 0, 5, 0	8.84 ² .

	$R_IHC=CR_{II}R_{III}$	
87.	1, 1, 1, 0	8.682 ⁵ ; 8.68 ⁴ .
88.	1, 2, 1, 0	 8.60 ³ .
89.	1, 2, 2, 0	 8.53 ³ .
90.	1, 2, 3, 0	 8.48 ³ .
91.	1, 2, 4, 0	 8.45 ³ .
92.	1, 2, 5, 0	 8.45 ³ .
93.	1, 2, 6, 0	 8.43 ³ .
94.	1, 2, 7, 0	 8.41 ³ .
95.	1, 2, 1, 4, 0	 8.44 ³ .
96.	1, 2, 1, 5, 0	 8.44 ³ .

Продолжение таблицы I

			$R_I R_{IV} C=CR_{II} R_{III}$
97.	2,2,2,0	8.480 ⁵ .	108. 1,1,1,1 8.30 ⁴ ; 8.271 ⁵ ; 8.26 ⁶ .
			109. 2,1,1,1 8.213 ⁵ .
98.	2,2,2,0	8.48 ³ .	110. 3,1,1,1 8.186 ⁵ .
			111. 13,1,1,1 8.165 ⁵ .
99.	2,2,3,0	8.43 ³ .	112. 4,1,1,1 8.145 ⁵ .
			113. 5,1,1,1 8.132 ⁵ .
100.	2,2,4,0	8.41 ³ .	114. neo5,1,1,1 8.097 ⁵ .
			115. 2,1,1,2 8.170 ⁵ .
101.	2,2,5,0	8.37 ³ .	116. 2,2,1,1 8.172 ⁵ .
			117. 2,1,2,1 8.156 ⁵ .
102.	2,2,6,0	8.37 ³ .	118. 2,2,2,1 8.128 ⁵ .
			119. 3,1,2,1 8.077 ⁵ .
103.	2,2,7,0	8.37 ³ .	120. 4,1,1,2 8.101 ⁵ .
			121. 3,2,2,2 8.041 ⁵ .
104.	2,2,14,0	8.40 ³ .	
105.	t4,neo5,1,0	8.346 ⁵ .	
106.	13,t4,t4,0	8.307 ⁵ .	
107.	t4,t4,t4,0	8.169 ⁵ .	

Примечания. В таблице после номера соединений дается формула в сокращенном виде, в ней представлены по очереди четыре заместителя R_I , R_{II} , R_{III} и R_{IV} . Заместители обозначаются следующим образом: H - 0, CH_3 - I, C_2H_5 - 2, H- C_3H_7 - 3, изо- C_3H_7 - 13 и т.д. Ссылки даются важным сериям, остальные взяты из работ 10, 11.

альдегидов-кетон¹⁰ по числу формальных взаимодействий структурных единиц с центром ионизации и между собой. В настоящей работе представляется количественное описание первых III алкенов и циклоалкенов двумя методами внутренней параметризации^{15,17,18}.

III алкенов с четырьмя алкильными заместителями $R_I R_{IV} C=CR_{II} R_{III}$ (где $R_I, R_{II} \dots$ = алкильные группы) можно описать по III моновзамещенных соединений следующим линейным уравнением (I)

$$I = a_0 + a_I \left[(I_{R_I HC=CH_2} - I_{CH_3 HC=CH_2}) + (I_{R_{II} HC=CH_2} - I_{CH_3 HC=CH_2}) + (I_{R_{III} HC=CH_2} - I_{CH_3 HC=CH_2}) + (I_{R_{IV} HC=CH_2} - I_{CH_3 HC=CH_2}) \right] \quad (I)$$

Если в сериях соединений имеется три или два алкильных заместителя, тогда последнее или два последних слагаемых в квадратных скобках соответственно отпадают. Для описания всех алкенов или циклоалкенов понадобится пять вариантов уравнения (I). Коэффициенты a_0, a_I и статистики уравнения (I) для этих пяти случаев приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, цис- и транс-замещение равноценно, так как коэффициенты их уравнения совпадают. При росте числа заместителей влияние каждого на первый III уменьшается, что отражается в величинах коэффициентов a_I .

Простое преобразование уравнения (I) дает зависимость III от среднего арифметического из первых III моноалкилалкенов. Получаются следующие уравнения (2)-(6), которые очень удобны для практического применения.

Для типа соединений $R_I R_{IV} C=CH_2$

$$I = -5.633 + 1.526\bar{I}, \quad (2)$$

где

$$\bar{I} = (I_{R_I HC=CH_2} + I_{R_{IV} HC=CH_2}) / 2$$

Для цис-алкенов $R_I HC=CR_{II} H$

Таблица 2

Коэффициенты и статистики уравнения (I)

Тип алкенов. № по табл. I	a_0	a_1	n	M	s	r
$R_I R_{IV} C=CH_2$ (14-23)	9.232 ± 0.010	0.763 ± 0.037	10	13	0.021	0.987
$R_I HC=CR_{II} H$ (24-44, 46-47, 49-51, 56, 59-66)	9.116 ± 0.006	0.660 ± 0.015	35	41	0.014	0.994
$R_I HC=CHR_{III}$ (67-71, 73-86)	9.116 ± 0.004	0.655 ± 0.010	19	24	0.009	0.997
$R_I HC=CR_{II} R_{III}$ (87-95, 97-101, 104-107)	8.661 ± 0.012	0.514 ± 0.024	18	18	0.021	0.984
$R_I R_{IV} C=CR_{II} R_{III}$ (108-121)	8.262 ± 0.011	0.419 ± 0.036	14	14	0.017	0.959

Примечания. n - число соединений; M - число величин первых III; s - стандартная ошибка вычисления; r - коэффициент корреляции.

$$I = -3.746 + 1.320 \bar{I} \quad (3)$$

Для транс-алкенов $R_{I}HC = CHR_{III}$

$$I = -3.650 + 1.310 \bar{I} \quad (4)$$

Для алкенов типа $R_{I}HC=CR_{II}R_{III}$

$$I = -6.378 + 1.543 \bar{I} \quad (5)$$

Для алкенов типа $R_{I}R_{IV}C=CR_{II}R_{III}$

$$I = -8.122 + 1.681 \bar{I} \quad (6)$$

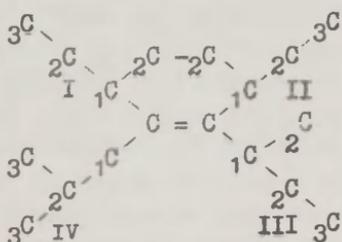
В уравнениях (5) и (6) \bar{I} - арифметическое среднее из трех и четырех величин Π , соответственно.

Уравнением (I) описываются, кроме алкенов, и замещенные циклоалкены, приведенные в табл. I. Их алифатические соответствия даны в табл. I впереди структурной формулы.

Все величины Π IZI алкенов и циклоалкенов, представленные в табл. I, описываются уравнением с четырнадцатью параметрами (7), основывающимися на соображениях работ I7, I8

$$I = a_0x_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_{13}x_{13} \quad (7)$$

Регрессоры уравнения (7) определяются числами характерных группировок в алкенах и даны в табл. 3. Такое определение регрессоров лучше отражает сущность метода, чем прежнее I7, I8, определенное через числа формальных взаимодействий. Обозначение позиций углеродных атомов относительно группы C=C в алкенах и циклоалкенах приведено на схеме.



В основу аддитивной схемы расчета по уравнению (7) взято предположение, что влияние каждого конкретного вида взаимодействия в простом и сложном соединении равно. Для каждой группировки, внутри которой происходят дополнительные виды взаимодействия, вычисляется со-

ответствующий вклад в изменение первого Π . При осложнении соединения возрастает число группировок и возникают новые виды группировок в связи с разветвлением и ростом числа за-

Таблица 3

Значение регрессоров и величины коэффициентов уравнения (7)

Регр.	Группировки	Коэффициенты	s
x_0	$C=C$	$a_0=10.512^{\pm 0.006}$	
x_1	$C=C-1C$	$a_1=-0.822^{\pm 0.008}$	
x_2	$C=C-1C-2C$	$a_2=-0.098^{\pm 0.004}$	
x_3	$C=C-1C...3C$	$a_3=-0.063^{\pm 0.003}$	
x_4	$C=C-1C...4C$	$a_4=-0.033^{\pm 0.004}$	
x_5	$C=C-1C...5C$	$a_5=-0.020^{\pm 0.006}$	
x_6	$C=C-1C...6C$	$a_6=-0.013^{\pm 0.009}$	
x_7	$C=C-1C...7C$	$a_7=-0.008^{\pm 0.010}$	0.109
x_8	$C=C \begin{matrix} \swarrow 1C \\ \searrow 1C \end{matrix}$	$a_8=0.374^{\pm 0.012}$	0.066
x_9	$\begin{matrix} 1C \swarrow \\ C=C-1C \\ 1C \swarrow \\ C=C-1C \end{matrix}$	$a_9=0.245^{\pm 0.012}$	0.043
x_{10}	$\begin{matrix} 1C \swarrow \\ C=C-1C \\ 1C \swarrow \\ C=C-1C \end{matrix}$	$a_{10}=-0.205^{\pm 0.017}$	0.029
x_{11}	$\begin{matrix} 1C \swarrow \\ C=C-1C \\ 1C \swarrow \\ C=C-1C \end{matrix}$	$a_{11}=0.159^{\pm 0.031}$	0.027
x_{12}	$\begin{matrix} 1C \swarrow \\ C=C-1C-2C \\ 1C \swarrow \\ C=C-1C-2C \end{matrix}$	$a_{12}=0.022^{\pm 0.004}$	0.024
x_{13}	$\begin{matrix} 1C \swarrow \\ C=C-2C \\ 2C \end{matrix}$	$a_{13}=0.016^{\pm 0.003}$	0.021

местителей и длины цепи. Регрессоры x_1 - x_7 задаются числом нормальных цепей с различной длиной вокруг группы $C=C$. Таким образом, регрессоры x_1 - x_7 представляются числом углеродных атомов в позициях 1, 2, 3, ... 7 (см. схему). При помощи регрессоров $x_8 + x_{12}$ задается взаимодействие между заместителями: x_8 - гем-взаимодействие, x_9 и x_{12} цис- и транс-взаимодействие, добавочное трех- и четырехкратное взаимодействие дается регрессорами x_{10} и x_{11} , x_{13} описывает число α -разветвления. В качестве примера в табл. 4 приведены комплекты регрессоров для некоторых алкенов. Обозначение соединений соответствует табл. 1.

Таблица 4

Образцы определения регрессоров

Соединения	Регрессоры														
	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.13		
I.	0,0,0,0	I;	0;	0;	0;	0;	0;	0;	0;	0;	0;	0;	0;	0;	
I2.	7,0,0,0	I;	0;	0;	0;	0;	0;	0;							
30.	1,t4,0,0	I;	2;	3;	0;	0;	0;	0;	0;	I;	0;	0;	3;	3	
IO7.	t4,t4,t4,0	I;	3;	9;	0;	0;	0;	0;	I;	2;	I;	0;	I2;	9	
I2I.	3,2,2,2	I;	4;	4;	I.	0;	0;	0;	0;	2;	4;	4;	I;	8;	0

Проведена статистическая обработка данных в рамках уравнения (7), используя метод наименьших квадратов. Методика обработки описана в работе ^{I7}. Полученные коэффициенты уравнения и их ошибки даны в табл. 3. В последнем столбце табл. 3 приведены стандартные ошибки расчета с применением уравнения (7) в неполном виде. Учитывая регрессоры x_0 - x_7 , т.е. только числа углеродных атомов в разных позициях, получаем точность $s = 0.109$ эВ. Эта точность низкая, все-таки она превышает результаты универсального метода работы ^{I4}. Последовательное включение регрессоров x_8 , x_9 и x_{10} значительно улучшает результаты, стандартная ошибка понижается на 0.066, 0.043 и 0.029 эВ, соответственно. Учет полного комплекта регрессоров дает $s = 0.021$ эВ.

Статистики описания величин Π уравнением (7) следу-

щие:

n (число соединений) = 121;

M (число величин ПИ) = 163;

v (стандартная ошибка) = 0.021 эВ;

$v\% = v \cdot 100 / (I_{\max} - I_{\min}) = 0.845$, где I_{\max} и I_{\min} - максимальный и минимальный потенциал ионизации в табл. I;

R (множественный корреляционный коэффициент) = 0.9996.

Уравнением (7) хорошо описываются все известные ПИ алкенов. Соединения, у которых расхождение расчетной величины от экспериментальной (ΔI) порядка 0.04–0.06 эВ, приведены в табл. 5. Большинство из этих соединений (2I, 23, IO6, IO7, II4) содержит объемистые трет-бутиловые или нео-амиловые заместители.

Таблица 5

Расхождение величины (ΔI) по уравнениям (7) и (I)

№ соединения по табл. I	2	6	2I	23	IO6	IO7	II4
Уравн.(7)	+0.041	-0.045	-0.046	+0.047	+0.061	-0.054	+0.052
Уравн.(I)			-0.060		+0.056	-0.039	

Замечание: $\Delta I = I_{\text{экспер.}} - I_{\text{расч.}}$

Для достижения экспериментальной точности в уравнении (7) потребовалось шесть параметров, характеризующих взаимодействие между заместителями и цепями (x_8-x_{13}). Так как влияние на точность описания большинства из них малое (см. величины v в табл. 3), то необходимыми можно считать только два (x_8 и x_9). При учете этого получается следующее уравнение (7A) и статистики:

$$I = (10.461 \pm 0.011)x_0 - (0.740 \pm 0.009)x_1 - (0.058 \pm 0.003)x_2 - (0.068 \pm 0.005)x_3 - (0.038 \pm 0.008)x_4 - (0.020 \pm 0.012)x_5 - (0.011 \pm 0.018)x_6 - (0.015 \pm 0.020)x_7 + (0.202 \pm 0.009)x_8 + (0.105 \pm 0.007)x_9 \quad (7A)$$

$n = 121$; $M = 163$; $v = 0.043$; $v\% = 1.74$; $R = 0.9983$.

Существенная роль в так называемом эффекте насыщения принадлежит гем-, цис- и транс-взаимодействиям, описываемым регрессорами x_8 и x_9 . Цис- и транс-взаимодействия по величине неразличимы и, вероятно, происходят через связи. Влияние между алкильными группами в гем-положениях значительно больше. В этом случае возможно и взаимодействие между псевдо- π -орбиталями алкильных групп через пространства.

Статистическая обработка выполнена на ЭВМ ЕС-1022 ИАФА АН ЭССР по программе линейного регрессионного анализа ¹⁹.
Благодарим Яана Пельта за любезное представление программ.

Литература

1. K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2, 369 (1962).
2. С. Ранг, Э. Мартинсон, М. Мюрисепп, Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 23, 352 (1974).
3. С. Ранг, П. Пылдоя, А. Талвари, Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 23, 354 (1974).
4. W.C.Price, R. Bralsford, P.V. Harris, Spectrochim. Acta, 14, 45 (1959).
5. P. Masclat, D. Grosjean, G. Mouvier, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 2, 225 (1973).
6. D.C. Frost, J.S. Sandhu, Indian. J. Chem., 9, 1105 (1971).
7. K.V. Wood, J.W. Taylor, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 30, 307 (1979).
8. P. Bischof, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 53, 1677 (1970).
9. П. Пылдоя, Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 25, 50 (1976).
10. Ф.И. Вилесов, Сб. Успехи фотоники, вып. I. Изд. ЛГУ, 1969, с. 5.
11. R.D. Levin, S.G. Lias, Ionization Potential and Appearance Potential Measurements 1971-1981. Natl. Stand. Ref. Date Ser., 71 (1982).
12. P.A. Clark, Theoret. Chim. Acta, 28, 75 (1972).
13. M. Beez, G. Bieri, H. Bock, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 56, 1028 (1973).

14. И.А. Кошпель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 18, 366 (1981).
15. И.А. Кошпель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 21, 229 (1964).
16. W.C. Herndon, J. Am. Chem. Soc., 98, 887 (1976).
17. П. Пыджоя, Т. Вийк, Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 35 (1986).
18. П. Пыджоя, Т. Вийк, Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 35 (1986).
19. W.M. Gentleman, Appl. Statistics, 23, 448 (1974).

УДК 547.673.1 : 535.342

О ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ n, π^* -ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
9,10-АНТРАХИНОНА

В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Ю.В. Иванов,
Т.М. Скотникова, В.Е. Зайцев
Ордена Трудового Красного знамени научно-иссле-
довательский институт органических полупродуктов
и красителей (НИОПик), Москва

Поступило 06 сентября 1985 г.

Разложением спектра поглощения 9,10-антрахинона на колебательные составляющие с помощью ЭВМ получены данные о тонкой структуре n, π^* -полосы поглощения. Найдены количественные закономерности, описывающие влияние растворителей на положение π, π^* и основных компонентов колебательной структуры n, π^* -полосы.

Производные 9,10-антрахинона имеют большое практическое значение главным образом как красители, пигменты, люминофоры, аналитические реагенты, биологически активные и лекарственные вещества, катализаторы окислительно-восстановительных процессов¹. Этим обусловлен повышенный интерес к изучению свойств этих соединений, в том числе их электронных спектров поглощения.

Несмотря на то, что спектры поглощения незамещенного 9,10-антрахинона описаны почти в 200 литературных источниках, малоинтенсивная длинноволновая n, π^* -полоса, ответственная за слабозелтую окраску соединения, изучена слабо. Являясь следствием запрещенного $I A - I U$ перехода, она проявляется

лишь в достаточно концентрированных растворах ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л), при малых концентрациях трудно наблюдать, вследствие чего во многих работах не исследовалась².

От других полос поглощения 9,10-антрахинона n, π^* -полоса отличается также значительной шириной и развитой тонкой колебательной структурой, особенно хорошо проявляющейся в парообразном состоянии, где расстояние между максимумами поглощения примерно равно 1400 см^{-1} , что свойственно колебанию карбонильной группы в возбужденном состоянии³. В растворах тонкая структура n, π^* -полосы зависит от природы растворителя: в неполярных растворителях она проявляется в виде максимумов и относительно четких перегибов, в полярных -- размывается.

Переход раствора в твердое стеклообразное состояние при низких температурах способствует проявлению тонкой структуры полосы². В спектрах n, π^* -поглощения замороженных растворов 9,10-антрахинона разность частот между компонентами тонкой структуры составляет в среднем 1660 см^{-1} , что соответствует частоте валентного колебания CO-группы в основном электронном состоянии³.

Разные исследователи выделяли в спектрах n, π^* -поглощения растворов 9,10-антрахинона от 1 до 6 компонентов². Трудности измерения положения перегибов, зависимость результатов этих измерений от чистоты вещества и растворителей, а также от концентрации растворов привели к получению различающихся данных даже в одном и том же растворителе. Поэтому мы сочли необходимым повторить некоторые измерения.

9,10-Антрахинон и растворители очищали известными методами. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Spectord UV-Vis, причем спектры n, π^* -поглощения записывали на концентрациях, близких к насыщению. Для более надежного определения положения компонентов тонкой структуры n, π^* -полосы из общего поглощения в этой области (см., например, кривую 1 на рис. 1) вычитали на ЭВМ π, π^* -поглощение (кривая 2). Полученную при этом кривую 3 разлагали с помощью ЭВМ Хьюлетт-Паккард 9100 В и ДАСQ-2 СГМ на индивидуальные составляющие, в качестве которых выбраны гауссианы⁴. Количество индивидуальных составляющих и их характеристики опре-

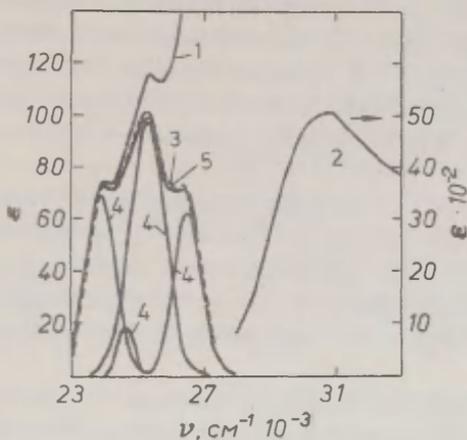


Рис. 1. Спектр n, π^* -поглощения 9,10-антрахинона в толуоле и результат его разложения на индивидуальные составляющие (пояснения в тексте).

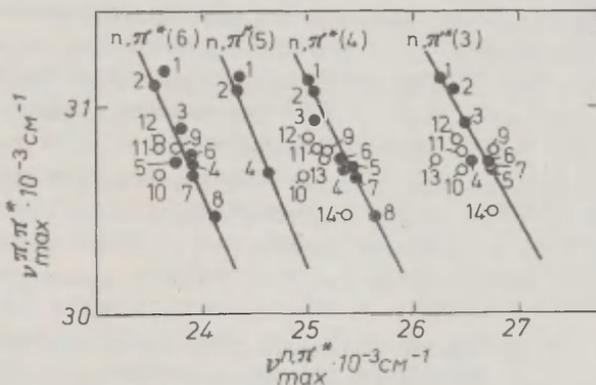


Рис. 2. Пропорциональная чувствительность компонентов тонкой структуры n, π^* -полосы 9,10-антрахинона и π, π^* -полосы (растворители по табл.).

деляли с использованием методов математической статистики следующим образом: сначала приблизительно по визуализированному на телемониторе спектру; затем составляли функционал, представляющий собой сумму квадратов отклонений спектра от его приближенного представления суммой гауссиан 5, и комбинацией методов координатного и градиентного спуска и последовательных приближений Ньютона⁴ находили минимум (возможно, локальный) этого функционала. Вновь визуализировали спектр и его модель и в место наибольшего расхождения добавляли еще одну гауссиану. Если последняя операция статистически значимо (по критерию Фишера с надежностью 0,95) улучшала дисперсию модели, цикл расчетов повторяли до стабилизации дисперсии.

Точность результатов определяется точностью записи кривой $n, \lambda^{\text{ж}}$ -поглощения. Для 9,10-антрахинона она относительно невелика, с одной стороны, вследствие малой интенсивности $n, \lambda^{\text{ж}}$ -полосы, с другой стороны, из-за ограниченной растворимости в органических растворителях, не позволяющей значительно увеличивать концентрацию растворов. Тем не менее, разложение на индивидуальные составляющие дают возможность получить объективные, воспроизводимые при повторных измерениях данные, что не удается при обычном визуальном определении положения перегибов на кривых поглощения.

При рассмотрении влияния природы растворителей на спектр $n, \lambda^{\text{ж}}$ -поглощения 9,10-антрахинона следует различать апротонные и протонодонорные растворители. Если взаимодействие с первыми из них имеет исключительно неспецифический, главным образом, диполь-дипольный характер, то вторые образуют межмолекулярные водородные связи (МВС) с атомами кислорода карбонильных групп 9,10-антрахинона.

Тонкая структура $n, \lambda^{\text{ж}}$ -полосы поглощения 9,10-антрахинона в апротонных растворителях существенно зависит от их полярности. В неполярном гексане проявляются 7 компонентов, 3 из которых -- в виде четких максимумов (табл.). С увеличением полярности растворителя количество компонентов уменьшается до 3-х. Максимумы превращаются в перегибы, которые в наиболее полярном диметилсульфоксиде настолько размыты, что положение индивидуальных составляющих удается определить со

значительной погрешностью.

В протонодонорных спиртах компоненты тонкой структуры ν, π^* -полосы проявляются исключительно в виде перегибов на кривой поглощения. Удастся выделить от 3 до 4 индивидуальных составляющих, а в сильно полярном этиленгликоле - только 2, положение которых определено с большей, чем обычно, погрешностью.

Как видно из таблицы, компоненты 1, 5 и 7 проявляются только в неполярных или малополярных апротонных растворителях, причем положение малоинтенсивных компонентов 5 и 7 определить с высокой точностью не удастся. Наиболее четко проявляются компоненты 3 и 4, поэтому их следует признать основными.

Приведенная в таблице классификация компонентов тонкой структуры ν, π^* -полосы 9,10-антрахинона подтверждается закономерностями, характеризующими влияние растворителей на положение этих компонентов.

Рис. 2 иллюстрирует пропорциональную чувствительность длинноволновой ν, π^* -полосы и компонентов тонкой структуры ν, π^* -полосы 9,10-антрахинона к апротонным растворителям. Приведенный здесь пример пропорционального смещения двух различных полос одного вещества под влиянием растворителей тем более интересен, что он относится к полосам, сдвиги которых имеют противоположную направленность. Величины, полученные в протонодонорных растворителях, как правило, этим закономерностям не подчиняются. Остается открытым вопрос, связаны ли наблюдаемые отклонения с различным механизмом взаимодействия 9,10-антрахинона с апротонными и протонодонорными растворителями или только с уменьшением точности, с которой определено положение индивидуальных составляющих ν, π^* -полосы в спиртах.

Расчет методом наименьших квадратов на ЭВМ "Мир" с надежностью 0,95 привел к следующим эмпирическим уравнениям, характеризующим зависимости, представленные на рис. 2:

$$\nu_{\text{макс}}^{\nu, \pi^*} = (53,70 \pm 12,25) - (0,88 \pm 0,40) \nu_{\text{макс}}^{\nu, \pi^*} \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

Таблица I

Классификация компонентов тонкой структуры ν, μ^* -полосы 9,10-антрахинона

№ пп	Растворитель	$\nu_{\text{макс}}$ μ^* см^{-1} $\cdot 10^{-3}$	Компоненты ν, μ^* -полосы,				$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1} \cdot 10^{-3}$		
			1	2	3	4	5	6	7
I.	Гексан	31,16	28,63* (27,77)	26,26*	25,00*	(24,33)	(23,62)	(23,24)	
2.	Циклогексан	31,08	28,66* (27,76)	26,34*	25,00*	(24,29)	(23,54)	(24,04)	
3.	Углерод четыреххлористый	30,92	- 27,70*	26,45*	25,05*	-	(23,80)	(23,47)	
4.	Толуол	30,72	-	26,52*	25,30*	(24,63)	23,90*	-	
5.	Бензол	30,72	-	26,69*	(25,40)	-	(23,73)	-	
6.	Триэтилфосфат	30,76	-	26,70*	25,30*	-	(23,89)	-	
7.	Диметилформамид	30,68	-	26,70*	25,40*	-	(23,90)	-	
8.	Диметилсульфоксид	30,48	-	(26,40)	25,59*	-	(24,13)	-	
9.	Метанол	30,80	- (27,40)	26,71*	(25,20)	-	(23,77)	-	
10.	Этанол	30,68	-	26,47*	(24,95)	(24,29)	(23,59)	-	
11.	Бутанол	30,80	-	26,49*	25,09*	-	(23,60)	-	
12.	2-Пропанол	30,84	- (27,10)	26,47*	(25,00)	-	(23,57)	-	
13.	2-Метил-2-пропанол	30,76	- 27,26*	(26,20)	(25,15)	-	=	-	
14.	Этиленгликоль	30,48	-	26,75*	(25,37)	-	-	-	

Примечание: Звездочкой отмечены компоненты, проявляющиеся в исходном спектре в виде максимума поглощения; в скобках -- малоинтенсивные компоненты, положение которых определено с невысокой точностью.

Количество растворителей $N = 7$, коэффициент корреляции $r = 0,93$, стандартное отклонение $SD = 73 \text{ см}^{-1}$.

$$\nu_{\text{макс}}^{n, \pi^* (4)} = (54,06 \pm 7,53) - (0,94 \pm 0,24) \nu_{\text{макс}}^{\pi, \pi^*} \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 8, \quad r = 0,960, \quad SD = 61 \text{ см}^{-1}.$$

$$\nu_{\text{макс}}^{n, \pi^* (6)} = (48,30 \pm 7,67) - (0,79 \pm 0,25) \nu_{\text{макс}}^{\pi, \pi^*} \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 8, \quad r = 0,954, \quad SD = 59 \text{ см}^{-1}$$

Из приведенных закономерностей вытекает существование и другой -- пропорциональной чувствительности к апротонным растворителям различных индивидуальных составляющих n, π^* -полосы 9,10-антрахинона:

$$\nu_{\text{макс}}^{n, \pi^* (3)} = (3,3 \pm 10,5) + (0,92 \pm 0,42) \nu_{\text{макс}}^{n, \pi^* (4)} \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 7, \quad r = 0,93, \quad SD = 73 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{макс}}^{n, \pi^* (6)} = (3,3 \pm 9,0) + (0,81 \pm 0,36) \nu_{\text{макс}}^{n, \pi^* (4)} \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 7, \quad r = 0,93, \quad SD = 77 \text{ см}^{-1}$$

В работах^{5, 6} нами установлена применимость сольватохромного уравнения Камлета-Тафта⁷ к количественному описанию сдвигов $\pi 1, \pi^*$ -полос производных 9,10-антрахинона под влиянием растворителей. Это уравнение может быть использовано и для приблизительной количественной характеристики влияния растворителей на частоты компонентов n, π^* -полосы незамещенного 9,10-антрахинона.

Для всей совокупности растворителей, включая протонодо-

норные, получены уравнения:

$$\nu_{\text{макс}}^{\pi^{\text{ж}}} (3) = (0,57 \pm 0,22) (\pi^{\text{ж}} - 0,086 \delta) - (0,07 \pm 0,14) \alpha + \\ + (26,32 \pm 0,11) \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 13 (\text{исключен диметилсульфоксид}), R = 0,88, \\ SD = 90 \text{ см}^{-1}.$$

$$\nu_{\text{макс}}^{\pi^{\text{ж}}} (4) = (0,56 \pm 0,19) (\pi^{\text{ж}} - 0,086 \delta) - (0,21 \pm 0,14) \alpha + \\ + (24,99 \pm 0,11) \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 14, R = 0,90, SD = 100 \text{ см}^{-1},$$

где $\pi^{\text{ж}}$ -- сольватохромный параметр неспецифической сольватации, значение которого известно⁷ для 124 растворителей, 0,086 δ -- поправочный коэффициент, учитывающий вклад поляризуемости растворителей, его использование рекомендовано⁷ для соединений с отрицательной сольватохромией; α -- сольватохромный параметр, характеризующий способность протонодонорного растворителя к образованию МВС с протонакцепторными растворенными веществами⁷.

Несмотря на небольшие величины стандартных отклонений, коэффициенты корреляции невелики, вследствие небольших сдвигов компонентов $\pi^{\text{ж}}$ -полосы и относительно высокой погрешности их определения.

Положительный знак коэффициентов при параметре $(\pi^{\text{ж}} - 0,086 \delta)$ свидетельствует о гипсохромном сдвиге $\pi^{\text{ж}}$ -полосы с увеличением полярности растворителей, отрицательный знак коэффициентов при параметре α -- о ее батохромном смещении под влиянием МВС. Величина коэффициента при сольватохромном параметре мала, а для $\pi^{\text{ж}}$ (3)-компонента -- статистически незначима, следовательно, вклад МВС в сдвиги $\pi^{\text{ж}}$ -полосы 9,10-антрахинона под влиянием растворителя незначителен.

Согласно данным Родионовой с сотрудниками⁸, величины $\Delta\nu = \nu_{\text{макс}}^{\text{пар}} - \nu_{\text{макс}}^{\text{раствор}}$, измеренные для длинноволновой $\pi^{\text{ж}}$ -полосы 9,10-антрахинона в 5 разнотипных растворителях, являются линейной функцией среды $f(\varepsilon, n^2)$, где ε --

Диэлектрическая постоянная, n -- показатель преломления растворителя. Количественные характеристики этой зависимости, не учитывающей влияние МВС, не приведены.

Нами найдено, что влияние апротонных растворителей на положение этой полосы может быть приблизительно описано уравнением Камлета-Тафта:

$$\nu_{\text{макс}}^{\pi, \pi^*} = (31,12 \pm 0,08) - (0,56 \pm 0,14) \rho^* \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$N = 13, \quad r = 0,934, \quad SD = 72 \text{ см}^{-1}$$

Для величин, измеренных в 19 различных растворителях:

$$\nu_{\text{макс}}^{\pi, \pi^*} = (31,12 \pm 0,08) - (0,56 \pm 0,13) \rho^* - (0,094 \pm 0,092) \sigma \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$R = 0,922, \quad SD = 73 \text{ см}^{-1}$$

Отрицательный знак коэффициентов при обоих сольватохромных параметрах свидетельствует о том, что как специфическое, так и неспецифическое взаимодействия 9,10-антрахинона с растворителями способствуют батохромному смещению длинноволновой π, π^* -полосы. Из величин этих коэффициентов следует, что основной вклад в указанное смещение вносят неспецифические взаимодействия, а вклад МВС невелик (примерно в 6 раз меньше).

Приведенные уравнения дают возможность рассчитать положение длинноволновых π, π^* - и n, π^* -полос поглощения 9,10-антрахинона в большом количестве растворителей, для которых известны величины сольватохромных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.В. Горелик. Химия антрахинонов и их производных. Химия, Москва, 1983.
2. В.Я. Файн. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных. Химия, Ленинград, 1970.
3. Н.А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Наука и техника, Минск, 1967.
4. Б.П. Демидович, И.А. Марон. Основы вычислительной математики. Наука, Москва, 1970.

5. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Ю.В. Иванов, Т.П. Косачева, Б.Е. Зайцев. Анилинокрасочн. промышл., вып. 5, 8 (1983).
6. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Ю.В. Иванов, Б.Е. Зайцев. Реакц. способн. орг. соедин., 20, вып. 4(72), 459 (1983).
7. M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, R.W. Taft. Progr. Phys. Org. Chem., 1981, 13, 485 (1981).
8. Г.Н. Родионова, Н.А. Парталла, А.Н. Родионов. ЖФХ, 55, № II, 2858 (1981).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПОЛОЖЕНИЕ π, π^* -ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНО/АЛКИЛ, ФЕНИЛ/АМИНОАНТРАХИНОНОВ

В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев

Ордена Трудового Красного знамени научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей /НИОПиК/, г. Москва

Поступило 06 сентября 1985 г.

С помощью уравнений Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма количественно описано влияние растворителей на положение длинноволновой π, π^* -полосы поглощения 1- и 2-моно/алкил, фенил/аминоантрахинонов. Оценен вклад различных видов взаимодействия этих веществ с растворителями, рассмотрено влияние положения заместителя в ядре антрахинона, а также алкилирования и фенилирования аминогруппы.

/Алкил, арил/амино-9,10-антрахиноны имеют большое практическое значение как синтетические красители, пигменты и люминофоры. В последнее время они нашли применение во многих отраслях новой техники: в цветной фотографии и телевидении, лазерной технике, электрооптических устройствах и др.¹ Поэтому интерес к изучению цветности этого класса соединений не ослабевает в течение многих десятилетий / см., например, обзор в книге²/.

Нами установлено³, что влияние растворителей на положение длинноволновой π, π^* -полосы некоторых монозамещенных антрахинона, определяющей цвет этих соединений, может быть количественно охарактеризовано с помощью многопараметровых корреляционных уравнений Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма, основанных на концепции линейных соотношений энергии сольватации.

Уравнения Камлета-Тафта и Кошеля-Пальма применимы для количественной характеристики влияния растворителей на параметры различных физико-химических свойств и реакционной способности растворенных веществ / см., например⁴⁻⁶/.

Очевидно, что изучение зависимости от природы растворителей любого из этих параметров, в т.ч. $\nu_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы поглощения, дает ценную информацию о характере взаимодействия изучаемых соединений с растворителями.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния химической структуры моно/алкил, фенил/аминоантрахинонов на характер их взаимодействия с растворителями.

В нейтральных растворителях, не способных к образованию межмолекулярных водородных связей /МВС/ с растворенными веществами, для всех изученных соединений найдена применимость уравнения Камлета-Тафта⁴.

$$\nu_{\text{макс}} = \nu_0 + s\Pi^* \quad (I)$$

где ν_0 - положение $\nu_{\text{макс}}$ -полосы поглощения в эталонном растворителе /циклогексане/, Π^* - сольватохромный параметр, характеризующий неспецифическую сольватацию растворителем и связанную с величиной его дипольного момента, s - сольватохромный коэффициент, отражающий чувствительность соединения к неспецифической сольватации.

Характеристики полученных уравнений приведены в табл. I.

Из сопоставления величин сольватохромных коэффициентов видно, что чувствительность к неспецифической сольватации у 2-замещенных существенно выше, чем у 1-изомеров. Структурные изменения в большей степени сказываются на чувствительности 2-аминоантрахинона, чем 1-замещенного. Замена атомов водорода в 2-аминогруппе метильными остатками приводит к уменьшению рассматриваемой чувствительности: одного атома - в 2,78:1,96 = 1,4 раза, двух - в 2,78:1,67 = 1,6 раз. Аналогичная замена в 1-аминогруппе приводит к увеличению чувствительности к неспецифической сольватации соответственно в 0,86:0,66 = 1,3 и 1,01 : 0,66 = 1,5 раз. Замена атома водорода фенильной группой сопровождается уменьшением чувствительности : у 2-производного - в 2,78:1,63 = 1,7 раз, у 1-производного - в 0,66:0,55 = 1,2 раза.

Табл. I

Характеристики сольватохромных уравнений (I) по Камлету-Тафту в нейтральных растворителях .

Уравнение	Замещенное антрахинона	$-10^{-3} \nu_{\text{см}^{-1}}$,	$-10^{-3} \sigma$,	Количество растворителей N	Коэффициент корреляции, r	Стандартное отклонение SD , см ⁻¹
I-1	1-NH ₂ -	21,96±0,08	0,66±0,13	12	0,963	70
I-2	1-NHCH ₃ -	20,34±0,06	0,86±0,09	12	0,990	40
I-3	1-NHC ₆ H ₅ -	20,21±0,07	0,55±0,13	5	0,991	20
I-4	1-N(CH ₃) ₂ -	20,44±0,08	1,01±0,11	11	0,989	50
I-5	1-NC ₅ H ₁₀ -	19,84±0,08	0,77±0,12	11	0,977	60
I-6	2-NH ₂ -	26,16±0,36	2,78±0,60	11	0,961	270
I-7	2-NHC ₆ H ₅ -	23,38±0,13	1,63±0,29	6	0,992	80
I-8	2-N(CH ₃) ₂ -	22,62±0,09	1,67±0,14	9	0,995	50
I-9	2-NC ₅ H ₁₀ -	22,85±0,07	2,23±0,23	10	0,991	90
I-10	2-NHCH ₃ -	23,75±0,13	1,96±0,25	5	0,998	50

Для всей совокупности растворителей применимо общее сольватохромное уравнение Камлета-Тафта⁴ :

$$\nu_{\text{макс}} = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (2)$$

где сольватохромные параметры α и β характеризуют, соответственно, способность протонодонорного растворителя к образованию МВС с протоноакцепторным растворенным веществом и способность протоноакцепторного растворителя к образованию МВС с протонодонорным растворенным веществом, а сольватохромные коэффициенты a и b - чувствительность соединения к соответствующим взаимодействиям с растворителями.

Характеристики уравнений (2) приведены в табл. 2.

Уравнения (2-4), (2-5), (2-8) и (2-9) для соединений, не содержащих активного атома водорода, способного к образованию МВС с протоноакцепторными растворителями, не содержит члена $b\beta$. Этот член оказался статистически незначимым и в уравнении (2-2). Это свидетельствует о том, что атом водорода I-метиламиногруппы, связанный ВВС, не принимает участия в образовании МВС. В уравнении (2-3) член $b\beta$, хотя численно и невелик, но статистически значим. Более отчетливо это следует из уравнения (2-3-I), найденного для апротонных растворителей и характеризующегося существенно более высоким коэффициентом корреляции. Из этого факта следует, что атом водорода I-анилиногруппы неполностью связан ВВС и, хотя и в небольшой степени, но принимает участие в образовании МВС с протоноакцепторными растворителями.

Для всех соединений чувствительность к неспецифической сольватации существенно выше, чем к взаимодействию с протонодонорными растворителями. Алкилирование I-аминоантрахинона увеличивает его чувствительность к протонодонорным растворителям в 1,6-1,8 раз, независимо от наличия ВВС, тогда как фенилирование почти не приводит к росту этой чувствительности.

2-Замещенные заметно более чувствительны к протонодонорным растворителям, чем I-замещенные. Однако, если 2-аминоантрахинон в 0,79:0,17 = 4,7 раза чувствительнее своего изомера, то 2-диметиламиноантрахинон - только в 0,68:0,30=2,3

Табл. 2

Характеристики общих сольватохромных уравнений (2) по Камлету-Тафту

Уравнение	Замещенное антрахинона	$10^{-3} \nu_0, \text{см}^{-1}$	$-10^{-3} \cdot s$	$-10^{-3} \cdot a$	$-10^{-3} \cdot b$	N	Множественный коэффициент корреляции, R	SD см^{-1}
2-1	1-NH ₂ -	21,96±0,06	0,64±0,09	0,17±0,09	0,68±0,10	22	0,989	60
2-2	1-NHCH ₃ -	20,33±0,07	0,84±0,11	0,30±0,08	-	17	0,978	60
2-3	1-NHC ₆ H ₅ -	20,23±0,08	0,54±0,15	0,19±0,11	-(0,15±0,13)	14	0,937	50
2-3-I	"	20,25±0,08	0,60±0,15	-	-(0,22±0,13)	10	0,967	50
2-4	1-N(CH ₃) ₂ -	20,42±0,10	0,98±0,14	0,30±0,09	-	17	0,972	60
2-5	1-NC ₅ H ₁₀ -	19,87±0,10	0,83±0,15	0,27±0,14	-	15	0,964	80
2-6	2-NH ₂ -	26,10±0,30	2,71±0,47	0,79±0,34	2,39±0,36	22	0,985	260
2-7	2-NHC ₆ H ₅ -	23,36±0,16	1,47±0,32	0,49±0,28	1,22±0,30	16	0,990	130
2-8	2-N(CH ₃) ₂ -	22,58±0,21	1,60±0,32	0,68±0,20	-	13	0,970	130
2-9	2-NC ₅ H ₁₀ -	22,85±0,07	2,23±0,07	0,80±0,05	-	16	0,968	130
2-10	2-NHCH ₃ -	23,68±0,22	1,68±0,39	0,64±0,31	1,24±0,34	15	0,989	150

раза.

Влияние растворителей на положение π, π -полосы изученных соединений может быть количественно описано также с помощью уравнения (3) Коппеля-Пальма⁵, но чаще всего с худшими статистическими характеристиками /табл. 3/:

$$\nu_{\text{макс}} = \nu_0 + y \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + p \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + eE + bV \quad (3)$$

где $\nu_0 - \nu_{\text{макс}}$ в паровой фазе, ϵ - диэлектрическая постоянная, n - показатель преломления, E и V - параметры общей кислотности и основности растворителей, y, p, e, b - коэффициенты, зависящие от структуры вещества и характеризующие его чувствительность к влиянию соответствующих свойств растворителей.

В рамках метода Коппеля-Пальма⁵ вклад отдельных видов взаимодействий с растворителями определяется уменьшением величины V при поочередном исключении отдельных членов из уравнения (3). Данные, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что для всех моно/алкил, фенил/аминоантрахинонов основную роль играют неспецифические взаимодействия с растворителями. Влияние общей кислотности растворителей во всех случаях относительно мало.

Если уравнения (2) позволяют оценить общий вклад неспецифических взаимодействий растворенного вещества с растворителями по сравнению со специфическими взаимодействиями, то с помощью уравнений (3) удастся разделить влияние полярности и поляризуемости растворителей, которое для разных изученных нами соединений оказалось различным. Так, для 2-амино-, 2-анилино-, 1- и 2-диметиламинопроизводных вклад полярности, характеризуемый функцией диэлектрической постоянной, превышает вклад поляризуемости, описываемой функцией показателя преломления, для 1-метиламино-, 1-анилино-, 1- и 2-пиперидинопроизводных - наоборот, а для 1-амино- и 2-метиламинозамещенных эти вклады одинаковы.

Из уравнений (2-1) и (2-4) следует, что чувствительность $\nu_{\text{макс}}$ 1-диметиламиноантрахинона к неспецифическим взаимодействиям с растворителями по сравнению с 1-аминозамещенными увеличивается в $0,98:0,64=1,5$ раза; а уравнения (3-1) и

Табл. 3

Характеристики сольватохромных уравнений (3) по Кошпелю-Пальму

Уравнение	Замещенные антрахиноны	$10^{-3} \nu_0$ см ⁻¹	$-10^{-3} \gamma$	$-10^{-3} \rho$	-e	-b	N	R	SD см ⁻¹
3-1	1-NH ₂ -	23,23±0,49	1,48±0,60	3,98±1,71	22±10	1,9±0,6	24	0,986	80
3-2	1-NHCH ₃ -	21,97±0,65	1,78±0,75	5,54±2,38	27±20	-	15	0,949	120
3-3	1-NHC ₆ H ₅ -	21,30±0,39	0,83±0,32	3,98±1,36	9,8±8,8	-	13	0,948	50
3-4	1-N(CH ₃) ₂ -	21,43±0,51	1,88±0,58	3,24±1,69	-	0,65±0,53	15	0,947	100
3-5	1-NC ₅ H ₁₀ -	21,38±0,65	1,61±0,68	5,21±2,27	23±21	-	14	0,951	110
3-6	2-NH ₂ -	29,63±2,38	5,77±2,57	10,63±8,22	83±64	6,1±2,4	21	0,974	370
3-7	2-NHC ₆ H ₅ -	25,34±1,48	3,48±1,84	5,81±5,34	58±44	2,5±1,3	15	0,969	250
3-8	2-N(CH ₃) ₂ -	25,36±1,36	3,72±1,11	9,35±4,82	33±29	-	12	0,949	190
3-9	2-NC ₅ H ₁₀ -	25,89±1,41	4,21±1,57	10,67±4,73	47±40	-	15	0,943	250
3-10	2-NHCH ₃ -	25,48±1,74	4,84±2,04	8,38±6,02	49±43	2,1±1,7	14	0,972	250

(3-4) уточняют, что это происходит в большей степени за счет увеличения чувствительности к полярности растворителей, которая при этом возрастает в $1,88:1,48=1,3$ раза, в то время, как чувствительность к поляризуемости растворителей - только в $1,61:1,48=1,1$ раза. При переходе от I-амино- к I-пиперидино-замещенному чувствительность $\nu_{\text{макс}}$ к неспецифическим взаимодействиям с растворителями, как это следует из уравнений (2-1) и (2-5) увеличивается в $0,83:0,64=1,3$ раза; при этом чувствительность к поляризуемости растворителей растет в $5,21:3,98=1,3$ раза, а чувствительность к полярности растворителей, наоборот, уменьшается в $3,98:3,24=1,2$ раза.

Табл. 4

Изменение коэффициента корреляции при исключении отдельных членов из уравнений (3) по Коппелю-Пальму

Уравнение	Замещенные антрахинона	R с учетом 4 параметров	R при исключении параметра			
			E	B	f(E)	f(n)
3-1	1-NH ₂ -	0,986	0,969	0,933	0,953	0,958
3-2	1-NHCH ₃ -	0,955	0,908	0,949	0,854	0,817
3-3	1-NHC ₆ H ₅ -	0,955	0,910	0,948	0,768	0,649
3-4	1-N(CH ₃) ₂ -	0,948	0,947	0,930	0,770	0,886
3-5	1-NC ₅ H ₁₀ -	0,951	0,921	0,951	0,868	0,812
3-6	2-NH ₂ -	0,974	0,958	0,914	0,926	0,959
3-7	2-NHC ₆ H ₅ -	0,969	0,951	0,933	0,931	0,957
3-8	2-N(CH ₃) ₂ -	0,949	0,921	0,949	0,705	0,810
3-9	2-NC ₅ H ₁₀ -	0,945	0,910	0,943	0,844	0,803
3-10	2-NHCH ₃ -	0,971	0,957	0,955	0,908	0,905

Уравнения (2) и (3) дают близкую оценку вкладов различных взаимодействий моно/алкил, фенил/аминоантрахинонов с растворителями. Отрицательный знак всех коэффициентов в уравнениях (1-3) указывает на то, что все рассматриваемые взаимодействия способствуют bathochromному смещению ПЛХ*-полосы поглощения изученных соединений. Оба метода позволяют рассчитать величины $\nu_{\text{макс}}$ в большом количестве растворителей, для которых известны значения соответствующих параметров; уравнения (1)

Таблица 5

Положение π 1, π^* -полосы моно/алкил, фенил/аминоантрахинонов

Растворитель	$10^{-3} \nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$							
	1-NHCH ₃ -	1-NHC ₆ H ₅ -	1-N(CH ₃) ₂ -	1-NC ₅ H ₁₀ -	2-NHCH ₃ -	2-NHC ₆ H ₅ -	2-N(CH ₃) ₂ -	2-NC ₅ H ₁₀ -
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Гексан	20,41 ⁸	20,28	20,48	19,92	23,92	23,58 ²	22,78 ²	23,12
Циклогексан	20,32	-	-	19,84	-	23,36	-	-
Четыреххлористый углерод	20,12 ²	20,02	20,18 ²	19,52	23,20 ²	22,84	22,12 ²	22,03
Толуол	19,88	19,92	-	19,52	22,64	22,44	-	21,69
Бензол	19,80 ²	19,88 ²	19,88	19,36	22,56	22,40	22,64	21,50
Хлорбензол	19,69 ⁹	-	19,80	19,28	-	22,32 ²	-	21,23
Хлороформ	19,76 ²	-	19,64	19,23 ²	22,32 ²	-	21,28	21,10 ¹²
Дихлорэтан	19,68 ²	19,80	19,68	-	22,48	-	21,28 ²	-
Диоксан	19,92	20,04	19,92	19,52	22,24	22,24	21,76	21,74
Этилацетат	-	20,08	19,98	-	-	22,08	-	-
Ацетон	-	-	19,76	19,32	-	-	21,44	21,28
Триэтилфосфат	-	20,00	-	-	21,60	21,44	21,50	-
Пиридин	19,65 ¹⁰	-	-	-	-	21,05 ²	-	-
Диметилформамид	19,53 ⁸	19,84	19,48	19,19	21,28	21,28	-	20,96
Диметилсульфоксид	19,45	19,76	19,40	19,04	21,16	21,08	21,01	20,66
Метанол	19,61 ²	19,88	19,66	-	21,52	21,41 ²	21,19 ²	20,96

Табл. 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Этанол	19,68	19,92	19,64 ²	-	21,24	21,20	21,23 ²	20,88
1-Пропанол	19,60	-	19,72	19,20	-	-	-	20,88
2-Пропанол	-	19,92	19,68	19,42 ^{II}	21,24	21,04	21,20	21,37 ^{II}
Бутанол	19,72	19,92	19,68	19,24	21,20	-	21,10	-
1-Метил-2- пропанол	19,68	-	19,72	-	21,12	21,08	-	21,00
Фенилэтанол	-	-	-	18,80	-	-	-	20,24

и (2) позволяют это сделать с большей надежностью, чем уравнения (3).

Экспериментальная часть

Соединения и растворители получены и очищены известными способами. Спектры поглощения измерены на спектрофотометрах СФ-4 и Spesord UV-Vis, использованы литературные данные /табл.5/. ϵ и n взяты из⁶, сольватохромные параметры λ^* , α и β - из⁴, B и E - из⁷. Расчеты выполнены на ЭВМ "Мир-1" с надежностью 0,95 при участии Ю.В.Иванова и Т.М.Косачевой, которым авторы выражают свою благодарность.

Литература

1. М.В.Горелик. Химия антрахинонов и их производных. Химия, Москва, 1983.
2. В.Я.Файн. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных. Химия, Ленинград, 1970.
3. В.Я.Файн, Л.Я.Клиот, Ю.В.Иванов, Б.Е.Зайцев. Реакц. способн. орг. соедин., 20, вып. 4(72), 459 (1983).
4. M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem., 13, 485 (1981).
5. I.A. Koppel, V.A. Palm, In: "Advances in Linear Free Energy Relationship", Plenum Press, L.-N.Y., 1972, p.208.
6. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг. Реакц. способн. орг. соедин., 16, вып. 4(60), 497 (1979).
7. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц. способн. орг. соедин., II, вып. I(39), I2I, I39(1974).
8. Г.Н.Родионова, И.В.Крутовская, А.Н.Родионов, Ю.Г.Тучин, В.В.Карпов, ЖПС, 32, вып.4, 623 (1980).
9. Ю.Г.Герасименко, Н.Т.Потелешенко. ЖОрХ, 7, вып. II, 2415 (1971)
10. H. Nemzawi, F. Janes, J. Soc. Dyers Colour, 85, N° 9, 401 (1969).
11. G.O. Phillips, A.K. Davies, J.F. McKellar, D. Price, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1097 (1969).
12. Б.Е.Зайцев, докт. дисс., Москва, НИОПИК, 1975.

УДК 541.127 : 547.254.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БУТИЛБРОМИДА С МАГНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ
БУТИЛОВОГО ЭФИРА. НОВЫЕ ДЕТАЛИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

А. Туулметс, М. Хырак, К. Сарв, Э. Ааресильд
Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 16 сентября 1985 г.

Кинетически изучена реакция бутилбромида с магнием в толуоле с добавками бутилового эфира от 0,4 до 0,79 молей на моль галогенида. Закономерности протекания реакции, обнаруженные ранее в случае добавок этилового эфира, наблюдаются и в данном случае. Катализ сольватированным реактивом Гриньяра нашел подтверждение. В образовании побочных продуктов существенным является реакция присутствующего реактива Гриньяра со свободными радикалами.

Недавно мы обнаружили¹ что процесс образования реактива Гриньяра в толуоле при малых добавках этилового эфира (менее одного моля на моль галогенида) протекает постадийно. После быстрого образования монотетрагидроалюмината реактива Гриньяра происходит медленное завершение реакции под воздействием присутствующего сольватированного алкилмагни-галогенида.

Для проверки, не является ли наблюдаемый ход реакции специфическим эффектом этилового эфира, мы решили изучить данный процесс в присутствии бутилового эфира, эффективная основность которого относительно магниорганических соеди-

нений заведомо ниже этилового эфира².

В данном исследовании в качестве модельного процесса была использована та же реакция *n*-бутилбромида с магнием в толуоле с добавками бутилового эфира от 0,40 до 0,79 молей на моль галогенида. За протеканием процесса следили методом взятия проб (титрованием образовавшихся реактива Гриньяра и магниегалогенида). Продукты реакции изучались методом ГЭХ. Некоторые специально поставленные эксперименты позволили уточнить механизм образования побочных продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители.

Толуол взбалтывали с концентрированной серной кислотой, промывали водой, раствором едкого натрия, сушили над хлористым кальцием и фракционировали над натриевой проволокой.

Эфиры встряхивали с едким калием и перегоняли над натриевой проволокой.

n-бутилбромид и *n*-гексилбромид сушили над хлористым кальцием и фракционировали.

Магний применяли в виде гранул диаметром 1,0--1,6 мм.

Кинетические измерения

Реакцию проводили в конической колбе ёмкостью 35 мл. Колба закрывалась специальной пробкой из тефлона, снабженной шайбой из силиконового каучука. Реакционная колба была помещена в стеклянный сосуд, через который прокачивалась вода ($30 \pm 0,1^\circ\text{C}$) из ультратермостата У-10. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось при помощи магнитной мешалки.

Перед опытом в реакционный сосуд поместили 7,00 г магния (0,29 г-атома, общая поверхность около 185 см^2) и при помощи калиброванных пипеток вносили соответствующее количество толуола и бутилового эфира, всего 20 мл. При достижении системой постоянной температуры (30°C) через силиконовую шайбу вводили при помощи калиброванного шприца 3,0 мл *n*-бутилбромида (0,028 г-моля, около 10% от количества магния; при полном прореагировании уменьшение поверхности магния около 7%).

В ходе реакции в определенные моменты времени из реак-

ционной смеси брали пробы по 1 мл, которые анализировали ацидиметрически на содержание основного магния. Из той же пробы определили количество галогенида по методу Фольгарда.

Кинетические кривые изображали в координатах выход реактива Гриньяра -- время.

Анализ реакционной смеси методом ГЭХ.

Реакционную смесь отделили от магния при помощи шприца, разлагали 0.1 н. раствором серной кислоты и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор сушили с безводным сульфатом натрия.

Анализ смеси проводили при помощи хроматографа "Свет-152" с пламенно-ионизационным детектором. Колонка (3 м) 10% "Carbowax 20M" на "Inerton AW-DMCS" (0,125--0,160 мм), газ-носитель -- азот, температура колонки 56°C.

Определили относительное содержание октана, декана и додекана. Площади пиков нормировали соответственно количеству атомов углерода в молекуле углеводорода.

Результаты и обсуждение

Кинетические кривые образования бутилмагнийбромида изображены на рис. 1. Как и в присутствии этилового эфира, после некоторого, но в данном случае значительно более длительного, индукционного периода, начинается относительно быстрое образование реактива Гриньяра.

Кинетика реакции сложна. Некоторый начальный промежуток процесса так же как и в случае этилового эфира, удается описать кинетикой первого порядка. Константы скорости определены дифференциальным методом³ как наклоны прямых в координатах $\ln(\Delta c/\Delta t)$ и τ где c -- концентрация реактива Гриньяра в пробе и τ -- время, соответствующее середине данного отрезка времени. Константы, вычисленные исходя из таких линейных участков дифференциальной кривой, представлены в табл. 1.

По аналогии с этиловым эфиром¹, можно предположить, что при малых добавках бутилового эфира значения констант первого порядка также линейно зависят от отношения эфир-бромид (рис. 2), однако резкое увеличение скорости реакции начинается уже при мольном отношении около 0,7, тогда как в случае этилового эфира это происходит при достижении

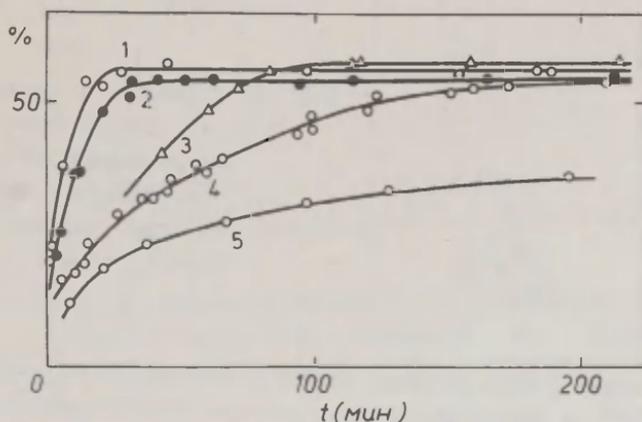


Рис. I. Зависимость выхода реактива Гриньяра от времени реакции (индукционный период исключен) при мольных отношениях эфир-бутилбромид: 1 -- 0,79; 2 -- 0,73; 3 -- 0,62; 4 -- 0,52; 5 -- 0,40.

Таблица I

Константы скорости первого порядка начальной стадии реакции образования реактива Гриньяра

Относительное содержание эфира	$k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	Относительное содержание эфира	$k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$
0,40	$0,37 \pm 0,05$	0,73	$1,85 \pm 0,13$
0,52	$0,33 \pm 0,02$	0,73	$2,33 \pm 0,14$
0,52	$0,50 \pm 0,08$	0,79	$7,01 \pm 1,78$
0,52	$0,57 \pm 0,07$	0,79	$8,11 \pm 1,74$
0,62	$0,68 \pm 0,02$	0,79	$8,24 \pm 2,35$

отношения I : I.

Характерной чертой реакции в присутствии бутилового

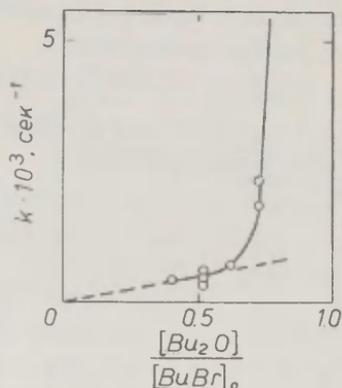


Рис. 2. Зависимость константы скорости первого порядка начальной стадии реакции от мольного отношения эфира и бутилбромидов.

эфира является относительно низкий выход реактива Гриньяра (около 55%) и значительная доля реакции Вюрца, практически не зависящие от величины добавки эфира в диапазоне изученных мольных соотношений. Отсюда вытекает, что побочное образование магнийбромида (названное реакцией Вюрца) протекает сопряженно с реакцией Гриньяра или же параллельно, но также катализируется эфиром.

На основании вышесказанного, можно объяснить, почему в условиях нашего эксперимента с использованием бутилового эфира не наблюдалась медленная стадия реакции с кинетикой нулевого порядка (реакция, катализируемая моносольватированным реактивом Гриньяра¹). К моменту, когда эфир полностью связан с продуктами реакции, и далее может протекать только реакция нулевого порядка, бутилбромид уже израсходован. Для проверки такого предположения мы провели следующий эксперимент. В реакционную смесь, где реакция шла до конца, добавили новую порцию (также 3 мл) бутилбромидов и следили за ходом реакции обычным образом. Наблюдалась такая же реакция нулевого порядка, как и в случае этилового эфира (пример на рис. 3, константы скорости в табл. 2). Следовательно, обнаруженные нами ранее¹ закономерности протекания реакции являются общими и катализ сольватированным реактивом Гриньяра можно считать подтвержденным.

Сделанное выше заключение о том, что образование про-

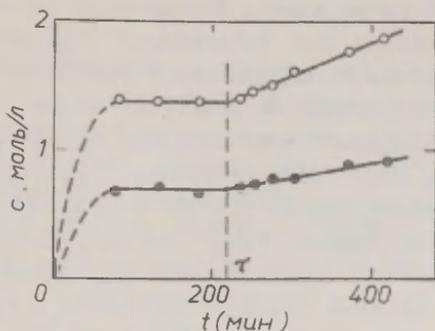


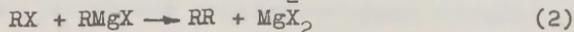
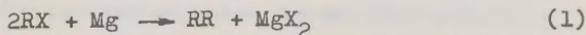
Рис. 3. Реакция нулевого порядка после добавления новой порции бутилбромида в момент τ . ● -- концентрация бутилмагнийбромида, ○ -- концентрация магнийбромида.

Таблица 2

Константы скорости нулевого порядка (моль, л⁻¹.сек⁻¹) медленной стадии реакции образования реактива Гриньяра

Относительное содержание эфира	$k_0 \cdot 10^5$	
	по Bu Mg Br	по MgBr ₂
0,62	1,61 ± 0,10	3,44 ± 0,18
0,73	2,65 ± 0,22	4,39 ± 0,11
0,79	2,68 ± 0,19	4,33 ± 0,22

дуктов типа Вюрца сопряжено с реакцией Гриньяра, побудило наш интерес к этой побочной реакции. Продуктами реакции Вюрца принято называть магнийгалогенид и углеводород типа RR образование которых можно представить следующими стехиометрическими уравнениями:



Для выяснения вклада реакции (2) в наших условиях был проведен следующий эксперимент. Реакционную смесь (содержание эфира 0,75 молей на моль галогенида), где реакция прошла до конца, отделили от магния и к смеси добавили новую порцию (3 мл) бутилбромида. За реакцией следили в режиме обычного кинетического эксперимента. Как при 30°C, так и при 80°C в течение трех часов изменения концентраций реактива Гриньяра и бромистого магния не наблюдалось. Такой же эксперимент провели, заменив бутиловый эфир более основным тетрагидрофураном. После двухчасового проведения реакции при 30°C не было замечено никаких изменений, а при 80°C содержание бромистого магния увеличилось на 15%, что соответствует данным⁴ о том, что реакция (2) осуществляется при повышенной температуре, в присутствии хорошо сольватирующих оснований. Таким образом, в нашем эксперименте участие реакции (2) исключается.

Относительно реакции (1) общепринято мнение, что удвоенный углеводород образуется рекомбинацией свободных радикалов, образуемых на пути от исходных продуктов к реактиву Гриньяра. Для проверки такого предположения мы провели следующий перекрестный эксперимент.

В условиях, близких к проведению кинетического эксперимента, в реакцию одновременно вводили н-бутилбромид и н-гексилбромид и последовательно -- гексилбромид после полного прореагирования бутилбромида. В качестве оснований добавлялись этиловый эфир или тетрагидрофуран. При помощи ГЖХ определялись относительные количества образуемых октана, декана и додекана. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Если углеводороды образуются только вследствие рекомбинации алкильных радикалов, то допуская близкую друг другу реакционную способность бутил- и гексилбромидов и соответствующих алкилрадикалов, следует ожидать образования октана, декана (перекрестный продукт) и додекана в приблизительно равных количествах при одновременном введении в реакцию обеих галогенидов. И соответственно, при последовательном добавлении галогенидов перекрестный продукт не может образоваться.

Таблица 3

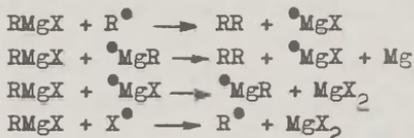
Относительные выходы углеводородов типа RR в перекрестном эксперименте

№№ эксп.	Состав раствора в мл			Добавки галогенида ммоли		Относительные выходы		
	ДЭЭ	ТГФ	толуол	первая	вторая	октан	декан	додекан
1	2	-	18	BuBr 14,1 HexBr 14,1	-	1,0	2,0	1,3
2	2	-	18	BuBr 19,0	HexBr 21,3	1,0	0,33	1,7
3	10	-	10	BuBr 14,1	HexBr 14,1	1,0	0,24	1,1
4	-	1,2	18,8	BuBr 14,1 HexBr 14,1	-	1,0	1,4	0,42
5	-	1	19	BuBr 14,1	HexBr 14,1	1,0	0,26	0,45

В наших экспериментах при совместном реагировании галогенидов декан получен в заметно большем количестве, чем остальные углеводороды (опыты 1 и 4), а существенное образование перекрестного продукта при последовательном добавлении галогенидов (опыты 2, 3 и 5) наводит на мысль, что определенную роль в образовании углеводородов (продуктов типа Вурца) играет реакция реактива Гриньяра с промежуточными частями реакции Гриньяра, вероятнее всего, со свободными радикалами. Тогда в совместной реакции, при допущении близкой друг другу реакционной способности бутил- и гексилмагнийбромидов и соответствующих алкилрадикалов, можно ожидать образования названных выше углеводородов в соотношении, близком к 1 : 2 : 1, что в действительности и наблюдалось (опыты 1 и 4). О появлении перекрестного продукта при последовательном реагировании галогенидов уже говорилось. Также остальные соотношения согласуются с нашими представлениями о ходе реакции. Так, в опыте 2 количество эфира достаточно только для реагирования бутилбромидом в режиме "быстрой реакции", а гексилбромид реагировал в медленной части процес-

са, где, как известно¹, доля реакции Вюрца значительна. Это отражается в распределении продуктов. В опыте 3 количество эфира позволило реагировать обоим галогенидам в сравнимых условиях, что уменьшает относительный выход додекана, а также перекрестного продукта.

Хотя образование продуктов типа Вюрца вследствие рекомбинации свободных радикалов не исключается, в дальнейшем следует учесть существенный вклад реакций реактива Гриньяра со свободными радикалами. Исходя из представлений Пальма и Хырак^{5, 6}, такие реакции могут быть следующие:



Как видно, ни одна из этих реакций не приводит к разрыву цепной реакции, в чем и заключается сопряженность процессов образования реактива Гриньяра и продуктов типа Вюрца. Роль растворителя в этих процессах еще требует выяснения. Хотя сольватирующий растворитель, вероятно, участвует в обоих процессах, уменьшение как количества, так и сольватационной способности основания вызывает увеличение доли реакции Вюрца.

Литература

1. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Пилль, А. Рийкоя. Реакц. способн. орг. соед., 22, 1(77), 93 (1985).
2. А. Туулметс. Реакц. способн. орг. соед., II, 1(39), 79 (1974).
3. Е.С. Рудаков. Кинетика и катализ, I, 177 (1960).
4. L. Zakharkin, O. Okhlobystin, K. Bilevich, Tetrahedron, 21, 881 (1965).
5. В.А. Пальм, М.П. Хырак. Докл. АН СССР, 130, 1260 (1960).
6. М. Хырак, В. Пальм, У. Соогенбитс. Реакц. способн. орг. соед., II, 3(41), 705 (1975).

УДК 541.135

СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ш. Коэффициенты активности 1:2- и 2:1-электролитов
в водных растворах

М.М. Карельсон, Т. Сепп

Лаборатория химической кинетики и катализа,
Тартуский государственный университет, 202400
г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 18 сентября 1985 г.

Проведена систематическая статистическая проверка структурной теории растворов электролитов на базе коэффициентов активности 1:2 и 2:1 электролитов в водных растворах при 25°C.

Обсуждена зависимость параметра V_s , описывающего взаимодействие между электролитом и растворителем, от строения электролитов разных валентных типов.

В первом сообщении этой серии была предложена простая структурная теория равновесных растворов электролитов¹. В данной работе эта теория применена для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности 1:2 и 2:1 электролитов в водных растворах. Для этих электролитов логарифм от коэффициента активности выражается как следующая зависимость от концентрации электролита в растворе с (моль/л):

$$\ln j_{\pm}^i = a_t \sqrt[3]{c} + B_{ij}c, \quad (1)$$

где множитель a_t является теоретически предсказуемым

параметром, учитывающим межионное электростатическое взаимодействие в растворе, а B_{ij} -- специфический для данного электролита (i и j -- порядковые индексы катиона и аниона) множитель взаимодействия между электролитом и растворителем.

Величина a_t вычисляется согласно формуле:

$$a_t = \frac{\infty A_M z_+ z_-}{\sqrt{\varepsilon} RT}, \quad (2)$$

где A_M -- постоянная Маделунга для простейшего типа решетки для данного электролита, ν -- число ионов в электролите, z_+ и z_- -- ионные заряды катиона и аниона, ε -- макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя, R -- универсальная газовая постоянная, T -- температура (°К), а ∞ -- множитель, связывающий шкалы энергий и концентраций. (Для 1:2 и 2:1 электролитов простейшей решеткой является решетка типа CaF_2 с $A_M = 2,520^1$).

Параметр

$$B_{ij} = 2V_{s(ij)} \quad (3)$$

просто связан со специфическим объемом $V_{s(ij)}$ переструктурирования раствора вокруг электролита в растворе. Положительные значения $V_{s(ij)}$ соответствуют общему структурообразующему эффекту в растворителе, а отрицательные -- структуроразрушающему влиянию. Для одного моля электролита оно соответствует тому объему, в котором статистически усредненно происходит перестройка структуры растворителя (либо образование полностью упорядоченной структуры, либо полное его уничтожение).

Обработка экспериментальных данных коэффициентов активности была осуществлена методом линейных наименьших квадратов двумя способами.

Сначала уравнение (I) было использовано в виде:

$$\ln \gamma_{\pm}^2 = \Delta \ln \gamma_{\pm}^2 + a_t \sqrt[3]{c} + B_{ij}c \quad (4)$$

где a_t и B_{ij} рассматриваются в качестве искоемых параметров. Существенно ввести отрезок ординаты $\Delta \ln \gamma_{\pm}^I$ для каждого электролита, поскольку почти все имеющиеся в литературе значения коэффициентов активности стандартизованы в отношении гипотетической точки бесконечного разбавления, экстраполированной по какой-либо функции от квадратного корня концентрации электролита или ионной силы в растворе. Поэтому стандартное состояние, соответствующее функции (I), несколько отличается от принятого в литературе состоянии.

Показатели корреляций, приведенные в табл. I для 133 серий коэффициентов активности 1:2 и 2:1 электролитов, практически во всех случаях свидетельствуют в пользу адекватного описания в рамках испытываемой модели (стандартное отклонение $s < 0,05$ единиц, нормированное стандартное отклонение $s_0 < 0,02$, коэффициент корреляции $r \geq 0,999$). В случае галогенидов кадмия качество описания существенно ухудшается. Однако для этих солей известно сильное комплексообразование в водных растворах^{7, 8}, вследствие чего не следует ожидать неосложненного соблюдения простой структурной модели для таких растворов. Поэтому данные по обработке данных для галогенидов кадмия не были включены в табл. I.

Для остальных электролитов полученный параметр a_t в большинстве случаев близок к его теоретическому значению ($a_t(\text{теор.}) = -1,4493^I$ в водных растворах при 25°C.)

Поэтому вполне оправдан статистический анализ этих же данных в рамках линейной зависимости:

$$\delta \ln \gamma_{\pm}^I = \Delta \ln \gamma_{\pm}^I + B_{ij}c, \quad (5)$$

где в качестве функции $\delta \ln \gamma_{\pm}^I$ использовано теоретическое значение параметра a_t :

$$\delta \ln \gamma_{\pm}^I = \ln \gamma_{\pm}^I - a_t \sqrt[3]{c} \quad (6)$$

Другими словами, значения $\delta \ln \gamma_{\pm}^I$ приравнены к логарифмам коэффициентов активности, за вычетом теоретического значения электростатической составляющей при данной концентрации раст-

вора электролита. Из-за отмеченного выше различия в стандартизации коэффициентов активности в уравнении (5) также присутствует отрезок ординаты $\Delta \ln \gamma_{\pm}$. Результаты обработки данных, согласно уравнению (5), приведены в табл. 2. На рис. 1 иллюстрировано соблюдение линейной зависимости (5) примерами для некоторых электролитов. Сокращение числа искомых параметров при переходе от уравнения (4) к уравнению (5) мало влияет на точность описания коэффициентов активности (γ , s и s_0 незначительно изменяются). Имея в виду различия в данных разных авторов, следует признать описание коэффициентов активности в рамках исследуемой теоретической модели полностью адекватным, вплоть до некоторой, достаточно высокой концентрации электролита в растворе, представляемой чаще всего насыщенным раствором. Некоторые 2:1 электролиты, однако, хорошо растворимы в водных растворах. Для них концентрация ионов может быть близка к молярной концентрации воды в растворе или даже превышать ее. Естественно, что в такой ситуации модель специфической структуры растворителя вокруг ионов должна перестать работать, поскольку просто не хватает молекул растворителя. Вследствие этого при таких, очень высоких концентрациях наблюдаются сильные отклонения от зависимостей (4) и (5). Поэтому статистическая обработка проведена только для данных до какой-то критической концентрации (обычно 2,0--4,0 м). Последняя определяется из условия независимости множителей линейной регрессии от числа включаемых в обработку точек, соответствующих различным концентрациям. Критическая концентрация электролита соответствует обычно 4--8 молекулам растворителя на 1 ион в растворе. Этого числа, по-видимому, достаточно для сохранения специфической структуры растворителя вблизи ионов.

Для дальнейшего теоретического рассмотрения структурной модели растворов электролитов важно провести анализ B_{ij} -параметров, полученных в результате обработки экспериментальных данных согласно уравнению (5).

Следует отметить, что для проведения совместного анализа с привлечением соответствующих данных для 1:1-электролитов необходимо привести значения B_{ij} к единой шкале. Очевид-

Таблица I

Результаты обработки данных по коэффициентам активности водных растворов 2:1 и 1:2 электролитов при 25°C, согласно уравнению (4) методом наименьших квадратов.

№ пп	Электролит	$\Delta \ln \gamma_{\pm}^l$	a_{\pm}	B_{\pm}	r^a	s^b	s_o^B	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	MgCl ₂	0.029±0.030	-1.645±0.054	1.124±0.022	0.999	0.010	0.011	10.
2.	MgCl ₂	0.075±0.021	-1.600±0.037	1.101±0.015	0.999	0.008	0.007	11.
3.	MgCl ₂	0.018±0.022	-1.617±0.038	1.098±0.016	0.999	0.008	0.008	12.
4.	MgBr ₂	0.087±0.042	-1.777±0.077	1.454±0.033	0.999	0.014	0.011	10.
5.	MgBr ₂	0.114±0.030	-1.677±0.054	1.376±0.023	0.999	0.010	0.008	11.
6.	MgI ₂	0.276±0.081	-2.128±0.109	1.859±0.066	0.999	0.026	0.016	10.
7.	MgI ₂	0.317±0.067	-2.135±0.127	1.901±0.062	0.999	0.019	0.015	11.
8.	MgI ₂	0.285±0.067	-2.137±0.119	1.846±0.051	0.999	0.023	0.012	12.
9.	Mg(ClO ₄) ₂	0.239±0.086	-2.019±0.016	1.853±0.070	0.999	0.028	0.017	10.
10.	Mg(ClO ₄) ₂	0.192±0.059	-1.894±0.106	1.731±0.044	0.999	0.021	0.011	11.
11.	Mg(ClO ₄) ₂	0.194±0.062	-1.897±0.109	1.731±0.045	0.999	0.022	0.011	12.
12.	Mg(NO ₃) ₂	-0.084±0.010	-1.414±0.017	0.948±0.007	0.999	0.003	0.005	10.
13.	Mg(NO ₃) ₂	-0.111±0.006	-1.346±0.011	0.895±0.004	0.999	0.002	0.003	11.
14.	(CH ₃ COO) ₂ Mg	-0.120±0.009	-1.537±0.015	0.546±0.006	0.999	0.003	0.009	11.
15.	(CH ₃ COO) ₂ Mg	-0.178±0.014	-1.428±0.021	0.498±0.006	0.999	0.008	0.010	12.
16.	CaCl ₂	0.037±0.005	-1.675±0.014	1.002±0.009	0.999	0.008	0.008	10.

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
17. CaCl ₂		0.025+0.008	-1.598+0.017	0.956+0.010	0.999	0.010	0.010	II.
18. CaCl ₂		-0.025+0.014	-1.541+0.024	0.934+0.010	0.999	0.005	0.007	I2.
19. CaBr ₂		0.073+0.038	-1.750+0.069	1.247+0.030	0.999	0.013	0.013	IO.
20. CaBr ₂		0.063+0.030	-1.723+0.053	1.219+0.022	0.995	0.011	0.010	II.
21. CaI ₂		0.178+0.072	-1.939+0.093	1.571+0.058	0.999	0.023	0.018	IO.
22. CaI ₂		0.191+0.059	-1.959+0.106	1.568+0.045	0.999	0.020	0.014	II.
23. CaI ₂		0.177+0.057	-1.928+0.101	1.547+0.043	0.999	0.019	0.013	I2.
24. Ca(ClO ₄) ₂		0.129+0.064	-1.803+0.117	1.498+0.051	0.999	0.021	0.016	IO.
25. Ca(ClO ₄) ₂		0.109+0.048	-1.747+0.085	1.437+0.035	0.999	0.017	0.011	II.
26. Ca(NO ₃) ₂		-0.122+0.008	-1.382+0.015	0.471+0.006	0.999	0.003	0.009	IO.
27. Ca(NO ₃) ₂		-0.025+0.039	-1.550+0.069	0.522+0.028	0.991	0.014	0.038	II.
28. Ca(NO ₃) ₂		-0.137+0.008	-1.345+0.014	0.449+0.006	0.999	0.003	0.009	I2.
29. SrCl ₂		-0.020+0.019	-1.552+0.033	0.872+0.014	0.999	0.006	0.012	IO.
30. SrCl ₂		-0.040+0.004	-1.514+0.007	0.825+0.003	0.999	0.002	0.004	II.
31. SrCl ₂		-0.018+0.015	-1.553+0.027	0.868+0.011	0.999	0.006	0.009	I2.
32. SrBr ₂		0.106+0.051	-1.817+0.094	1.184+0.041	0.998	0.017	0.022	IO.
33. SrBr ₂		0.095+0.040	-1.784+0.070	1.149+0.030	0.999	0.014	0.015	II.
34. SrI ₂		0.240+0.090	-2.084+0.168	1.604+0.076	0.998	0.028	0.025	IO.
35. SrI ₂		0.208+0.065	-1.994+0.117	1.512+0.050	0.998	0.022	0.017	II.
36. SrI ₂		0.219+0.024	-2.043+0.126	1.548+0.054	0.998	0.024	0.018	I2.

I	2	3	4	5	6	7	8	9
37. $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$		0.056±0.032	-1.743±0.058	1.336±0.024	0.999	0.011	0.009	11.
38. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$		-0.110±0.012	-1.399±0.020	0.254±0.007	0.999	0.005	0.008	10.
39. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$		-0.147±0.009	-1.324±0.017	0.224±0.007	0.999	0.003	0.005	11.
40. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$		-0.187±0.022	-1.257±0.034	0.219±0.010	0.998	0.012	0.016	12.
41. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$		-0.160±0.032	-1.314±0.055	0.244±0.021	0.998	0.012	0.019	15.
42. BaCl_2		-0.056±0.011	-1.411±0.021	0.639±0.010	0.999	0.003	0.015	10.
43. BaCl_2		0.042±0.007	-1.717±0.024	0.799±0.020	0.999	0.015	0.010	13.
44. BaCl_2		-0.009±0.014	-1.609±0.029	0.733±0.015	0.998	0.011	0.018	11.
45. BaCl_2		-0.089±0.009	-1.403±0.016	0.636±0.007	0.999	0.003	0.011	12.
46. BaCl_2		-0.150±0.013	-1.361±0.020	0.622±0.007	0.999	0.002	0.007	14.
47. BaBr_2		0.001±0.023	-1.600±0.042	0.936±0.019	0.999	0.007	0.015	10.
48. BaBr_2		-0.017±0.018	-1.578±0.033	0.924±0.014	0.999	0.006	0.011	11.
49. BaBr_2		-0.004±0.018	-1.584±0.033	0.918±0.014	0.999	0.006	0.011	12.
50. BaI_2		0.162±0.078	-1.961±0.145	1.512±0.067	0.998	0.024	0.023	10.
51. BaI_2		0.144±0.061	-1.907±0.091	1.451±0.050	0.998	0.020	0.017	11.
52. $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$		-0.062±0.013	-1.442±0.024	0.921±0.011	0.999	0.004	0.008	10.
53. $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$		-0.062±0.014	-1.441±0.025	0.919±0.011	0.999	0.005	0.007	11.
54. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		0.042±0.027	-1.917±0.070	0.103±0.064	0.999	0.002	0.005	10.
55. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}$		-0.377±0.042	-0.949±0.074	0.267±0.031	0.986	0.015	0.048	11.
56. ZnCl_2		-0.092±0.057	-1.217±0.090	0.261±0.028	0.985	0.027	0.051	10.

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
57. ZnCl ₂		-0.126±0.044	-1.013±0.094	0.118±0.051	0.987	0.046	0.042	II.
58. ZnCl ₂		-0.268±0.016	-0.871±0.028	0.105±0.011	0.999	0.006	0.011	I2.
59. ZnCl ₂		0.001±0.016	-1.480±0.053	0.386±0.043	0.997	0.033	0.019	I3.
60. ZnBr ₂		-0.369±0.102	-0.569±0.155	0.347±0.043	0.979	0.055	0.056	IO.
61. ZnBr ₂		-0.348±0.058	-0.580±0.109	0.352±0.050	0.925	0.030	0.105	II.
62. ZnBr ₂		-0.555±0.069	-0.231±0.123	0.225±0.051	0.953	0.025	0.087	I2.
63. ZnI ₂		-0.816±0.137	0.330±0.227	0.310±0.079	0.988	0.058	0.047	IO.
64. ZnI ₂		0.276±0.313	-1.724±0.451	1.026±0.114	0.969	0.238	0.050	I5.
65. ZnI ₂		-0.104±0.061	-0.966±0.135	0.872±0.077	0.967	0.062	0.066	II.
66. ZnI ₂		-0.547±0.113	-0.220±0.204	0.590±0.088	0.989	0.039	0.041	I2.
67. Zn(ClO ₄) ₂		0.322±0.098	-2.195±0.179	1.943±0.078	0.999	0.032	0.018	IO.
68. Zn(ClO ₄) ₂		0.305±0.078	-2.195±0.139	1.922±0.059	0.999	0.027	0.013	II.
69. Zn(ClO ₄) ₂		0.326±0.078	-2.193±0.0139	1.920±0.059	0.999	0.027	0.013	I2.
70. Zn(NO ₃) ₂		-0.037±0.014	-1.477±0.026	0.959±0.011	0.999	0.005	0.007	IO.
71. Zn(NO ₃) ₂		-0.060±0.009	-1.422±0.015	0.916±0.006	0.999	0.003	0.004	II.
72. Zn(NO ₃) ₂		-0.061±0.009	-1.419±0.015	0.915±0.006	0.999	0.003	0.004	I2.
73. Cd(NO ₃) ₂		-0.141±0.006	-1.254±0.011	0.627±0.004	0.999	0.002	0.006	IO.
74. Pb(ClO ₄) ₂		0.195±0.062	-2.003±0.103	1.240±0.037	0.998	0.026	0.018	9.
75. Pb(ClO ₄) ₂		0.121±0.059	-1.865±0.110	1.226±0.051	0.997	0.051	0.027	IO.
76. Pb(NO ₃) ₂		0.049±0.009	-2.073±0.016	0.107±0.007	0.999	0.003	0.002	IO.

опред.

I	2	3	4	5	6	7	8	9
77. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		0.087+0.004	-2.132+0.010	0.122+0.006	0.999	0.006	0.002	II.
78. FeCl_2		-0.067+0.009	-1.501+0.016	0.937+0.007	0.999	0.003	0.004	8.
79. FeCl_2		-0.058+0.017	-1.472+0.028	0.917+0.011	0.999	0.006	0.007	10.
80. FeCl_2		-0.041+0.013	-1.481+0.022	0.925+0.009	0.999	0.005	0.006	II.
81. FeCl_2		0.005+0.020	-1.355+0.073	1.032+0.069	0.991	0.025	0.051	16.
82. CoCl_2		-0.009+0.007	-1.548+0.012	0.990+0.004	0.999	0.003	0.002	8.
83. CoCl_2		-0.047+0.006	-1.489+0.010	0.952+0.010	0.999	0.002	0.002	10.
84. CoCl_2		-0.017+0.017	-1.538+0.030	0.989+0.012	0.999	0.006	0.007	II.
85. CoCl_2		-0.038+0.007	-1.507+0.012	0.972+0.005	0.999	0.002	0.003	12.
86. CoBr_2		0.304+0.067	-2.141+0.110	1.555+0.038	0.999	0.054	0.013	8.
87. CoBr_2		0.158+0.058	-1.917+0.101	1.465+0.039	0.999	0.022	0.013	10.
88. CoBr_2		0.104+0.038	-1.809+0.067	1.412+0.028	0.999	0.013	0.009	II.
89. CoBr_2		0.104+0.037	-1.806+0.066	1.410+0.026	0.999	0.013	0.009	12.
90. CoI_2		0.686+0.196	-3.051+0.327	2.356+0.118	0.997	0.081	0.022	8.
91. CoI_2		0.212+0.058	-2.032+0.099	1.820+0.041	0.999	0.021	0.009	10.
92. CoI_2		0.070+0.026	-1.702+0.046	1.588+0.019	0.999	0.009	0.005	II.
93. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$		0.131+0.050	-1.761+0.096	1.718+0.048	0.999	0.014	0.012	8.
94. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		-0.033+0.017	-1.537+0.029	0.994+0.011	0.999	0.006	0.008	8.
95. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		-0.006+0.023	-1.565+0.039	0.928+0.015	0.999	0.009	0.010	10.
96. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		0.036+0.011	-1.501+0.019	0.895+0.008	0.999	0.004	0.006	II.

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
97. NiCl ₂		0.058±0.018	-1.699±0.029	1.082±0.010	0.999	0.008	0.004	8.
98. NiCl ₂		0.020±0.022	-1.634±0.038	1.054±0.011	0.999	0.009	0.007	10.
99. NiCl ₂		0.011±0.019	-1.604±0.032	1.048±0.013	0.999	0.007	0.007	11.
100. NiBr ₂		0.314±0.083	-2.201±0.135	1.680±0.047	0.999	0.034	0.012	8.
101. Ni(ClO ₄) ₂		0.125±0.049	-1.755±0.094	1.687±0.047	0.999	0.014	0.012	8.
102. Ni(NO ₃) ₂		0.010±0.037	-1.585±0.060	1.005±0.021	0.999	0.016	0.010	8.
103. CuCl ₂		-0.273±0.003	-1.062±0.054	0.476±0.021	0.991	0.012	0.040	8.
104. CuCl ₂		-0.369±0.053	-0.816±0.080	0.366±0.024	0.989	0.025	0.045	10.
105. CuCl ₂		-0.370±0.052	-0.815±0.082	0.313±0.025	0.975	0.025	0.067	9.
106. CuCl ₂		-0.232±0.030	-1.128±0.052	0.516±0.021	0.991	0.011	0.039	11.
107. CuCl ₂		-0.446±0.096	-0.747±0.176	0.376±0.075	0.851	0.042	0.152	12.
108. CuBr ₂		-0.320±0.055	-0.850±0.090	0.711±0.013	0.999	0.024	0.018	9.
109. Cu(ClO ₄) ₂		0.259±0.075	-2.082±0.135	1.851±0.058	0.999	0.026	0.014	9.
110. Cu(NO ₃) ₂		0.020±0.028	-1.617±0.046	0.877±0.016	0.999	0.012	0.010	9.
111. Cu(NO ₃) ₂		-0.087±0.009	-1.420±0.016	0.779±0.007	0.999	0.003	0.007	10.
112. Cu(NO ₃) ₂		-0.052±0.009	-1.339±0.017	0.747±0.007	0.999	0.003	0.007	11.
113. Cu(NO ₃) ₂		-0.092±0.007	-1.407±0.013	0.771±0.005	0.999	0.003	0.005	12.
114. MnCl ₂		-0.176±0.020	-1.244±0.032	0.741±0.010	0.999	0.009	0.007	9.
115. MnCl ₂		-0.341±0.067	-0.898±0.098	0.606±0.025	0.998	0.039	0.017	10.
116. MnCl ₂		-0.104±0.013	-1.347±0.023	0.786±0.009	0.999	0.005	0.008	11.

I	2	3	4	5	6	7	8	9
II7. $MnCl_2$		-0.107 ± 0.008	-1.349 ± 0.013	0.779 ± 0.005	0.999	0.003	0.005	12.
II8. $MnBr_2$		0.109 ± 0.030	-1.783 ± 0.049	1.336 ± 0.017	0.999	0.013	0.006	9.
II9. $MnBr_2$		0.065 ± 0.030	-1.718 ± 0.053	1.397 ± 0.022	0.999	0.011	0.007	12.
I20. $Mn(ClO_4)_2$		0.756 ± 0.175	-2.998 ± 0.291	2.444 ± 0.105	0.998	0.074	0.018	9.
I21. Li_2SO_4		-0.008 ± 0.013	-1.661 ± 0.022	0.457 ± 0.007	0.999	0.005	0.011	10.
I22. Na_2SO_4		0.017 ± 0.011	-1.751 ± 0.021	0.231 ± 0.008	0.999	0.005	0.005	10.
I23. Na_2SO_4		0.059 ± 0.004	-1.851 ± 0.010	0.247 ± 0.006	0.999	0.006	0.003	11.
I24. K_2SO_4		-0.004 ± 0.019	-1.830 ± 0.046	0.261 ± 0.035	0.999	0.002	0.005	10.
I25. Rb_2SO_4		0.004 ± 0.008	-1.728 ± 0.016	0.262 ± 0.008	0.999	0.002	0.003	10.
I26. Cs_2SO_4		-0.008 ± 0.009	-1.689 ± 0.016	0.300 ± 0.007	0.999	0.003	0.004	11.
I27. Na_2CO_3		-0.030 ± 0.047	-1.561 ± 0.080	0.234 ± 0.029	0.998	0.019	0.021	10.
I28. K_2CO_3		-0.068 ± 0.045	-1.649 ± 0.073	0.533 ± 0.025	0.993	0.012	0.043	10.
I29. Na_2CrO_4		0.029 ± 0.027	-1.700 ± 0.047	0.377 ± 0.018	0.999	0.010	0.015	10.
I30. Na_2CrO_4		-0.017 ± 0.012	-1.604 ± 0.022	0.328 ± 0.009	0.999	0.005	0.006	11.
I31. K_2CrO_4		-0.008 ± 0.018	-1.685 ± 0.030	0.309 ± 0.010	0.999	0.004	0.007	10.
I32. K_2CrO_4		-0.063 ± 0.009	-1.625 ± 0.017	0.289 ± 0.007	0.999	0.003	0.004	11.
I33. $Na_2S_2O_3$		0.030 ± 0.019	-1.762 ± 0.033	0.347 ± 0.013	0.999	0.007	0.009	10

а -- множественный коэффициент корреляции

б -- стандартное отклонение

в -- нормированное стандартное отклонение (см. I).

Таблица 2

Результаты обработки данных по коэффициентам активности водных растворов 2:2 и 1:2 электролитов при 25°C, согласно уравнению (5) методом наименьших квадратов

№№ пп	Электролит	$\Delta \ln \gamma_{\pm}$	B_{1j}	r^a	s^b	s_o^B	Ссылки
I	2	3	4	5	6	7	8
1.	MgCl ₂	-0.077±0.008	1.046±0.009	0.999	0.016	0.008	IO.
2.	MgCl ₂	-0.011±0.056	1.042±0.005	0.999	0.032	0.011	II.
3.	MgCl ₂	-0.076±0.006	1.033±0.006	0.999	0.013	0.006	I2.
4.	MgBr ₂	-0.090±0.013	1.318±0.014	0.999	0.024	0.011	IO.
5.	MgBr ₂	-0.010±0.008	1.280±0.009	0.999	0.016	0.007	II.
6.	MgI ₂	-0.087±0.025	1.571±0.028	0.999	0.047	0.017	IO.
7.	MgI ₂	-0.037±0.021	1.575±0.026	0.998	0.036	0.017	II.
8.	MgI ₂	-0.095±0.022	1.562±0.022	0.999	0.043	0.014	I2.
9.	Mg(ClO ₄) ₂	-0.066±0.023	1.612±0.026	0.999	0.042	0.016	IO.
10.	Mg(ClO ₄) ₂	-0.055±0.016	1.551±0.016	0.999	0.032	0.010	II.
11.	Mg(ClO ₄) ₂	-0.055±0.016	1.550±0.016	0.999	0.033	0.011	I2.
12.	Mg(NO ₃) ₂	-0.063±0.002	0.963±0.002	0.999	0.004	0.002	IO.
13.	Mg(NO ₃) ₂	-0.053±0.003	0.936±0.003	0.999	0.006	0.003	II.
14.	(CH ₃ COO) ₂ Mg	-0.163±0.003	0.504±0.002	0.999	0.008	0.003	I2.
15.	(CH ₃ COO) ₂ Mg	-0.174±0.001	0.515±0.001	0.999	0.002	0.002	II.

I	2	3	4	5	6	7	8
16.	CaCl ₂	-0.036±0.011	0.869±0.015	0.998	0.035	0.017	10.
17.	CaCl ₂	0.025±0.007	0.896±0.010	0.999	0.010	0.010	11.
18.	CaCl ₂	-0.076±0.004	0.898±0.003	0.999	0.007	0.004	12.
19.	CaBr ₂	-0.089±0.011	1.123±0.013	0.999	0.022	0.011	10.
20.	CaBr ₂	-0.063±0.030	1.110±0.009	0.999	0.019	0.008	11.
21.	CaI ₂	-0.083±0.019	1.362±0.022	0.999	0.036	0.016	10.
22.	CaI ₂	-0.090±0.017	1.357±0.018	0.999	0.034	0.013	11.
23.	CaI ₂	-0.086±0.016	1.350±0.017	0.999	0.032	0.012	12.
24.	Ca(ClO ₄) ₂	-0.061±0.015	1.349±0.017	0.999	0.028	0.013	10.
25.	Ca(ClO ₄) ₂	0.109±0.048	1.316±0.012	0.999	0.023	0.009	11.
26.	Ca(NO ₃) ₂	-0.084±0.003	0.500±0.003	0.999	0.005	0.006	10.
27.	Ca(NO ₃) ₂	-0.093±0.004	0.492±0.003	0.999	0.007	0.007	11.
28.	Ca(NO ₃) ₂	-0.079±0.003	0.491±0.003	0.999	0.007	0.007	12.
29.	SrCl ₂	-0.074±0.005	0.831±0.005	0.999	0.009	0.006	10.
30.	SrCl ₂	-0.073±0.002	0.797±0.002	0.999	0.005	0.003	11.
31.	SrCl ₂	-0.076±0.004	0.827±0.004	0.999	0.008	0.005	12.
32.	SrBr ₂	-0.091±0.014	1.029±0.016	0.999	0.027	0.015	10.
33.	SrBr ₂	-0.091±0.011	1.012±0.011	0.999	0.023	0.011	11.
34.	SrI ₂	-0.096±0.024	1.326±0.028	0.998	0.044	0.021	10.
35.	SrI ₂	-0.090±0.018	1.285±0.019	0.999	0.036	0.015	11.

I	2	3	4	5	6	7	8
36.	SrI ₂	-0.096±0.020	1.298±0.021	0.998	0.038	0.016	12.
37.	Sr(ClO ₄) ₂	-0.106±0.010	1.215±0.010	0.999	0.019	0.008	11.
38.	Sr(NO ₃) ₂	-0.079±0.003	0.271±0.002	0.999	0.007	0.008	10.
39.	Sr(NO ₃) ₂	-0.077±0.004	0.274±0.004	0.999	0.008	0.014	11.
40.	Sr(NO ₃) ₂	-0.066±0.008	0.273±0.004	0.998	0.020	0.016	12.
41.	Sr(NO ₃) ₂	-0.083±0.005	0.293±0.005	0.998	0.012	0.016	15.
42.	BaCl ₂	-0.064±0.002	0.658±0.003	0.999	0.004	0.004	10.
43.	BaCl ₂	-0.102±0.002	0.671±0.002	0.999	0.004	0.003	11.
44.	BaCl ₂	-0.064±0.002	0.658±0.002	0.999	0.004	0.003	12.
45.	BaCl ₂	-0.022±0.012	0.594±0.022	0.988	0.043	0.037	13.
46.	BaCl ₂	-0.094±0.002	0.654±0.002	0.999	0.003	0.003	14.
47.	BaBr ₂	-0.079±0.006	0.871±0.007	0.999	0.011	0.008	10.
48.	BaBr ₂	-0.087±0.005	0.871±0.005	0.999	0.009	0.006	11.
49.	BaBr ₂	-0.078±0.005	0.862±0.005	0.999	0.009	0.006	12.
50.	BaI ₂	-0.108±0.020	1.284±0.024	0.998	0.035	0.018	10.
51.	BaI ₂	-0.105±0.016	1.255±0.017	0.999	0.030	0.014	11.
52.	Ba(ClO ₄) ₂	-0.058±0.002	0.925±0.003	0.999	0.004	0.003	10.
53.	Ba(ClO ₄) ₂	-0.058±0.002	0.922±0.002	0.999	0.005	0.003	12.
54.	Ba(NO ₃) ₂	-0.138±0.010	-0.223±0.040	0.985	0.009	0.122	10.
55.	(CH ₃ COO) ₂ Ba	-0.101±0.015	0.472±0.016	0.993	0.031	0.033	11.

1	2	3	4	5	6	7	8
56.	ZnCl ₂	0.053±0.014	0.331±0.009	0.996	0.033	0.027	10.
57.	ZnCl ₂	0.061±0.026	0.338±0.028	0.950	0.070	0.078	11.
58.	ZnCl ₂	0.057±0.017	0.333±0.016	0.985	0.034	0.048	12.
59.	ZnCl ₂	-0.006±0.009	0.364±0.017	0.983	0.032	0.045	13.
60.	ZnBr ₂	0.199±0.039	0.584±0.021	0.991	0.099	0.035	10.
61.	ZnBr ₂	0.100±0.031	0.733±0.033	0.987	0.070	0.044	11.
62.	ZnBr ₂	0.121±0.036	0.719±0.036	0.984	0.072	0.049	12.
63.	ZnI ₂	0.235±0.064	0.911±0.049	0.983	0.143	0.053	10.
64.	ZnI ₂	0.096±0.097	0.960±0.032	0.986	0.235	0.032	15.
65.	ZnI ₂	0.096±0.032	1.133±0.036	0.992	0.082	0.032	11.
66.	ZnI ₂	0.126±0.038	1.103±0.040	0.992	0.075	0.036	12.
67.	Zn(ClO ₄) ₂	-0.079±0.028	1.628±0.031	0.998	0.053	0.019	10.
68.	Zn(ClO ₄) ₂	-0.108±0.024	1.616±0.025	0.999	0.048	0.015	11.
69.	Zn(ClO ₄) ₂	-0.085±0.024	1.615±0.025	0.999	0.048	0.015	12.
70.	Zn(NO ₃) ₂	-0.051±0.003	0.949±0.003	0.999	0.005	0.003	10.
71.	Zn(NO ₃) ₂	-0.044±0.002	0.928±0.002	0.999	0.003	0.002	11.
72.	Zn(NO ₃) ₂	-0.044±0.002	0.927±0.002	0.999	0.003	0.002	12.
73.	Cd(NO ₃) ₂	-0.031±0.007	0.703±0.006	0.999	0.013	0.009	10.
74.	Pb(ClO ₄) ₂	-0.132±0.019	1.047±0.015	0.998	0.043	0.014	8.
75.	Pb(ClO ₄) ₂	-0.097±0.015	1.040±0.019	0.998	0.028	0.018	10.

I	2	3	4	5	6	7	8
76.	$Pb(NO_3)_2$	-0.285 ± 0.019	-0.159 ± 0.022	0.923	0.036	0.128	10.
77.	$Pb(NO_3)_2$	-0.171 ± 0.036	-0.270 ± 0.041	0.854	0.093	0.130	11.
78.	$FeCl_2$	-0.095 ± 0.002	0.917 ± 0.002	0.999	0.004	0.002	9.
79.	$FeCl_2$	-0.070 ± 0.003	0.909 ± 0.003	0.999	0.006	0.003	10.
80.	$FeCl_2$	-0.059 ± 0.002	0.913 ± 0.002	0.999	0.005	0.003	11.
81.	$FeCl_2$	0.029 ± 0.010	1.116 ± 0.028	0.998	0.026	0.024	16.
82.	$CoCl_2$	-0.068 ± 0.003	0.960 ± 0.002	0.999	0.008	0.002	8.
83.	$CoCl_2$	-0.068 ± 0.002	0.947 ± 0.001	0.999	0.003	0.002	10.
84.	$CoCl_2$	-0.067 ± 0.004	0.954 ± 0.004	0.999	0.008	0.004	11.
85.	$CoCl_2$	-0.071 ± 0.002	0.950 ± 0.002	0.999	0.004	0.002	12.
86.	$CoBr_2$	-0.111 ± 0.023	1.324 ± 0.017	0.999	0.054	0.013	8.
87.	$CoBr_2$	-0.106 ± 0.019	1.291 ± 0.017	0.999	0.038	0.013	10.
88.	$CoBr_2$	-0.095 ± 0.012	1.267 ± 0.012	0.999	0.024	0.009	11.
89.	$CoBr_2$	-0.095 ± 0.012	1.266 ± 0.012	0.999	0.023	0.010	12.
90.	CoI_2	-0.257 ± 0.056	1.794 ± 0.044	0.995	0.127	0.024	8.
91.	CoI_2	-0.112 ± 0.021	1.595 ± 0.020	0.999	0.042	0.013	10.
92.	CoI_2	-0.071 ± 0.008	1.487 ± 0.008	0.999	0.017	0.005	11.
93.	$Co(ClO_4)_2$	-0.028 ± 0.012	1.569 ± 0.015	0.999	0.020	0.010	8.
94.	$Co(NO_3)_2$	-0.081 ± 0.004	0.901 ± 0.004	0.999	0.008	0.004	8.
95.	$Co(NO_3)_2$	-0.065 ± 0.002	0.874 ± 0.002	0.999	0.005	0.003	11.

I	2	3	4	5	6	7	8
96.	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	-0.070 ± 0.006	0.886 ± 0.005	0.999	0.011	0.006	10.
97.	NiCl_2	-0.093 ± 0.008	1.004 ± 0.006	0.999	0.019	0.006	8.
98.	NiCl_2	-0.085 ± 0.007	0.988 ± 0.007	0.999	0.015	0.007	10.
99.	NiCl_2	-0.076 ± 0.005	0.987 ± 0.005	0.999	0.011	0.005	11.
100.	NiBr_2	-0.093 ± 0.008	1.358 ± 0.019	0.998	0.061	0.014	8.
101.	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	-0.032 ± 0.012	1.542 ± 0.015	0.999	0.020	0.009	8.
102.	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	-0.064 ± 0.006	0.953 ± 0.004	0.999	0.013	0.005	8.
103.	CuCl_2	-0.050 ± 0.013	0.621 ± 0.011	0.998	0.027	0.019	8.
104.	CuCl_2	0.026 ± 0.026	0.551 ± 0.016	0.995	0.062	0.029	10.
105.	CuCl_2	0.025 ± 0.026	0.500 ± 0.016	0.994	0.061	0.033	9.
106.	CuCl_2	-0.052 ± 0.010	0.624 ± 0.010	0.998	0.021	0.016	11.
107.	CuCl_2	-0.029 ± 0.011	0.632 ± 0.011	0.998	0.023	0.017	12.
108.	CuBr_2	0.041 ± 0.020	0.913 ± 0.015	0.998	0.046	0.016	9.
109.	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	-0.087 ± 0.022	1.587 ± 0.023	0.999	0.042	0.015	9.
110.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-0.080 ± 0.007	0.822 ± 0.005	0.999	0.016	0.007	9.
111.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-0.070 ± 0.002	0.792 ± 0.002	0.999	0.003	0.002	10.
112.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-0.060 ± 0.004	0.791 ± 0.003	0.999	0.007	0.004	11.
113.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-0.068 ± 0.002	0.788 ± 0.002	0.999	0.004	0.002	12.
114.	MnCl_2	-0.050 ± 0.007	0.808 ± 0.005	0.999	0.017	0.006	9.
115.	MnCl_2	0.015 ± 0.026	0.742 ± 0.012	0.998	0.070	0.017	10.

I	2	3	4	5	6	7	8
II6.	MnO ₁₂	-0.046±0.003	0.825±0.004	0.999	0.008	0.004	II.
II7.	MnCl ₂	-0.051±0.003	0.819±0.003	0.999	0.006	0.004	II.
II8.	MnBr ₂	-0.089±0.011	1.224±0.008	0.999	0.025	0.007	9.
II9.	MnBr ₂	-0.081±0.009	1.290±0.009	0.999	0.018	0.007	II.
I20.	Mn(O10 ₄) ₂	-0.150±0.057	1.904±0.041	0.996	0.120	0.022	9.
I21.	Li ₂ SO ₄	-0.131±0.008	0.388±0.006	0.999	0.017	0.015	IO.
I22.	Na ₂ SO ₄	-0.173±0.012	0.103±0.011	0.949	0.025	0.099	IO.
I23.	Na ₂ SO ₄	-0.097±0.020	0.032±0.022	0.333	0.057	0.229	II.
I24.	K ₂ SO ₄	-0.163±0.009	-0.023±0.024	0.432	0.009	0.450	IO.
I25.	Rb ₂ SO ₄	-0.138±0.008	0.130±0.011	0.971	0.014	0.084	IO.
I26.	Cs ₂ SO ₄	-0.135±0.007	0.193±0.008	0.991	0.012	0.039	II.
I27.	Na ₂ CO ₃	-0.093±0.009	0.195±0.008	0.992	0.019	0.040	IO.
I28.	K ₂ CO ₃	-0.195±0.008	0.464±0.007	0.999	0.016	0.015	IO.
I29.	Na ₂ CrO ₄	-0.113±0.010	0.285±0.009	0.995	0.020	0.031	IO.
I30.	Na ₂ CrO ₄	-0.104±0.005	0.267±0.005	0.998	0.010	0.018	II.
I31.	K ₂ CrO ₄	-0.148±0.007	0.227±0.006	0.997	0.012	0.026	IO.
I32.	K ₂ CrO ₄	-0.169±0.003	0.225±0.003	0.999	0.005	0.012	II.
I33.	Na ₂ S ₂ O ₃	-0.146±0.011	0.231±0.010	0.991	0.022	0.043	IO.

a--в -- см. соответствующие примечания при табл. I.

но, что концентрация анионов в случае 2:1-электролитов в два раза превышает таковое для соответствующей молярной концентрации 1:1-электролитов в растворе. Поэтому, чтобы вклад анионов в общую структурообразующую способность электролита был бы выражен в едином масштабе для 1:1- и 2:1-электролитов, следует B_{ij} -параметры для последних делить на два, то есть

$$B_{ij(2:1)}^0 = B_{ij}/2 \quad (7)$$

Средние значения соответствующих $B_{ij(1:1)}^0$ -параметров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Средние^а значения параметров $B_{ij(1:1)}^0$ для 2:1-электролитов в водных растворах при 25°C (л/моль)

Анион Катион	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
Mg ²⁺	0.520	0.649	0.785	0.473	0.786
Ca ²⁺	0.448	0.557	0.678	0.248	0.664
Sr ²⁺	0.409	0.510	0.649	0.138	0.608
Ba ²⁺	0.327	0.433	0.632	-0.111	0.463
Zn ²⁺	0.167	0.362	0.513	0.474	0.809
Co ²⁺	0.478	0.638	0.798	0.443	0.785
Ni ²⁺	0.497	0.679	-	0.477	0.771
Cu ²⁺	0.293	0.457	-	0.411	0.794
Mn ²⁺	0.409	0.629	-	-	0.952
Pb ²⁺	-	-	-	-0.106	0.522

^а Усреднялись результаты обработки данных разных авторов, иногда приводящей к заметным различиям в величинах отрезка ординаты.

В предыдущем сообщении² было показано, что для 1:1-электролитов можно наблюдать простые линейные зависимости между

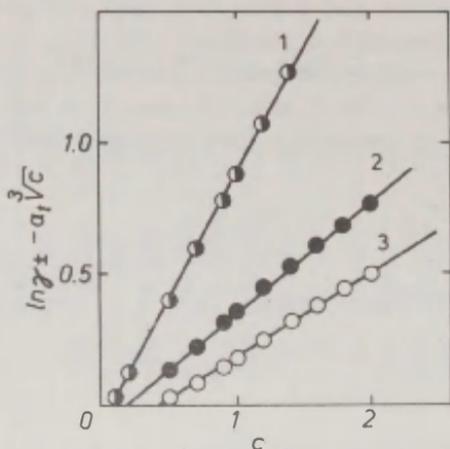


Рис. 1. Соблюдение зависимости (5) для некоторых электролитов в водных растворах (1- MgCl_2 , 2- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3- Li_2SO_4).

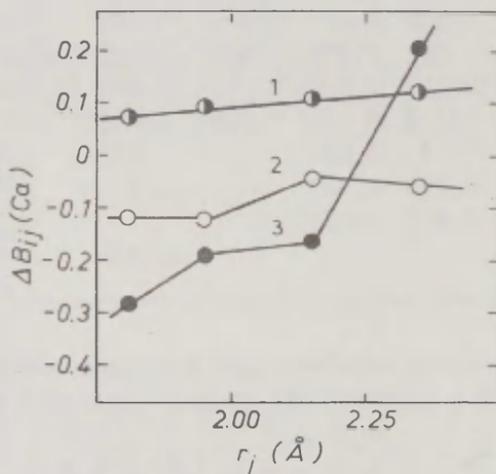


Рис. 2. Зависимость величин ΔB_{ij} (8) от кристаллографических радиусов анионов r_j .

$$\Delta V_{ij} = V_{ij} - V_{oj} \quad (8)$$

(где j обозначает индекс аниона, а i и o -- индексы катиона в исследуемой серии электролитов с общим катионом и индекс произвольно выбранного стандартного катиона и кристаллографическими радиусами анионов r_j). Аналогичные зависимости для 2:I-электролитов удается наблюдать только для солей Mg, Ca и Sr. В случае солей Ba и переходных металлов простая зависимость между величинами ΔV_{ij} и r_j отсутствует (см. рис. 2). Поэтому общая зависимость V_{ij} -параметров от структуры электролита требует особого анализа, результаты которого будут нами опубликованы отдельно.

Литература

1. М.М. Карельсон, этот журнал, 21, вып. 2(74), 168 (1984).
2. М.М. Карельсон, Т. Сепп, этот журнал, 21, вып. 3(75), 339 (1984).
3. Н. Frank, D.T. Thompson, гл. 8 в кн.: "The Structure of Electrolyte Solutions", Ed. W.J. Hamer, J. Wiley and Sons, New York, 1959.
4. J.E. Desnoyers, B.E. Conway, J. Phys. Chem., 68, (8), 2305 (1964).
5. L. Bahe, J. Phys. Chem., 76, (7), 1062 (1972).
6. Е.М. Кузнецова. ДАН СССР, т. 264, № 2, 360 (1982).
7. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов, гл. I4. М., изд-во ИЛ, 1963.
8. R.N. Goldberg, R.L. Nuttall, B.R. Staples, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, (4), 923 (1979).
9. R.W. Goldberg, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, (4), 1005 (1979).
10. Справочник по электрохимии, под ред. А.М. Сухотина, Ленинград, 1981.
11. D. Dobos, Electrochemical Data, Akademiai Kiado, Budapest, 1975.
12. И.Е. Вознесенская, в кн.: "Вопросы физической химии растворов электролитов". Л., "Химия", 1968, с. 172--201.

- I3. G. Scatchard, R.F. Tefft, J. Am. Chem. Soc., 52, (6),
2272 (1930).
- I4. R.A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 59, (1), 84 (1937).
- I5. M. Randall, M. Frandsen, J. Am. Chem. Soc., 54, (1), 47
(1932).
- I6. W. Kangro, A. Groeneveld, Z. phys. Chem. NF, 32, 110
(1962).

УДК 541.135

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа, Тартуский
государственный университет, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 18 сентября 1985 г.

Предложен новый вид функции распределения ионов вокруг определенного центрального иона в растворе электролита. Эта функция по энергии соответствует результатам квазирешеточной теории растворов, но не предполагает существования дальнего порядка в растворе. По виду она близка к хорошо известному закону распределения Максвелла-Больцмана для заряженных частиц во внешнем электрическом поле с потенциалом ψ , а именно:

$$n = n_0 \exp(-ze\psi/\beta),$$

где n обозначает объемную плотность частиц, обладающих зарядом ze , а n_0 -- их стехиометрическая концентрация в растворе. Новое содержание имеет только множитель β , приравненный к электростатической энергии взаимодействия между разноименно заряженными ионами электролита при среднем расстоянии ближайших соседних ионов в растворе данной концентрации.

Корреляционные функции между частицами являются ключевыми в теории жидкостей и растворов^{1, 2}. Для определения

термодинамических свойств растворов, где между частицами действуют силы центрального поля, наиболее важными являются парные корреляционные функции или функции радиального распределения. Это относится и к растворам сильных электролитов, где дальнедействующие электростатические силы между ионами являются главным фактором, определяющим структуру системы.

В течение последних десятилетий методами статистической физики произведено множество расчетов простых модельных систем, соответствующих растворам электролитов. Они включают исследования соответствующих интегральных уравнений в среднесферическом приближении^{3, 4}, а также решение гиперцепных уравнений⁵⁻⁷ и уравнений Перкуса-Йевики⁸ и Боголюбова-Борна-Грина-Ивона⁹. Проведены также вычислительные эксперименты методами Монте-Карло¹³⁻¹⁵ и молекулярной динамики¹⁶. В макроскопическую теорию растворов введен принцип нелокального экранирования¹⁷.

Сложность точного статистическо-физического подхода состоит в необходимости использования зачастую очень грубых приближений и поэтому согласие с экспериментальными результатами в лучшем случае полуколичественное. Это объясняет постоянно сохраняющийся интерес к простым модельным теориям растворов электролитов, исходящим из учета межионных электростатических взаимодействий.

Среди таких простых теорий по своей внутренней структуре наиболее корректной можно считать исторически первую из них, то есть теорию Дебая и Гюккеля^{19, 20}. В первоначальном виде в этой теории раствор электролита рассматривается как система противоположно заряженных точек масс в гомогенной среде с макроскопической диэлектрической проницаемостью ϵ . Математические и физические приближения при выводе уравнения для средней энергии иона делают эту теорию проверяемой (несмотря на дополнительный учет приближений высшего порядка, с выводом конечного размера центрального иона²¹ или диэлектрическое насыщение вокруг него²²) только в предельно разбавленных растворах²³⁻²⁵.

В противоположность теории Дебая и Гюккеля, ряд авторов²⁶⁻³⁵ недавно обратили внимание на согласие так называ-

емой квазирешеточной теории с экспериментальными термодинамическими величинами, характеризующими растворы электролитов в широких пределах изменения концентраций. В рамках этой теории электростатическая избыточная свободная энергия I моля электролита в растворе определяется как

$$\Delta G_{\text{эл}} = \frac{A_M(z_+e)(z_-e)}{\epsilon \bar{l}} N_A, \quad (1)$$

где z_+e и z_-e -- заряды катиона и аниона, соответственно, N_A -- число Авогадро и \bar{l} -- среднее расстояние между ближайшими соседями при совершенно однородном распределении ионов в растворе. Постоянная A_M имеет обычно содержание постоянной Маделунга для квазирешетки простейшего типа для данного электролита в растворе. Существенная слабость квазирешеточной теории состоит в предположении о существовании дальнего порядка в распределении ионов в растворе, которая не подтверждается независимыми экспериментами методами рентгенового или нейтронного рассеивания.

Более реалистически распределение ионов вокруг некоторого центрального иона дано основным уравнением электростатики -- уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho, \quad (2)$$

где ψ обозначает электростатический потенциал на некотором расстоянии от центрального иона, а ρ -- плотность избыточного заряда в этой точке. Последняя соответствует практически к непрерывному распределению заряда, так как оно обусловлено разноименно заряженными ионами в равновесном состоянии (т.е. при бесконечном времени наблюдения распределения ионов) и может быть представлена в следующем виде:

$$\rho = z_+en_+ + z_-en_-, \quad (3)$$

где n_+ и n_- -- являются объемными плотностями катионов и анионов, соответственно. Основная теоретическая трудность, которая проявляется в теории Дебая и Гюккеля, в связи с

этим состоит в использовании распределения Максвелла-Больцмана для вычисления объемных плотностей ионов:

$$n_{\pm} = n_{0(\pm)} \exp(-z_{\pm} e \psi / kT) \quad (4)$$

В этой формуле $n_{0(\pm)}$ являются средними объемными плотностями соответствующих ионов, а kT -- фактор Больцмана. В литературе встречается много критики^{18, 24--25}, направленной против применения статистики Максвелла-Больцмана в рассматриваемой задаче, так как она противоречит основной теореме электростатики о суперпозиции потенциалов, то есть согласно формулам (3) и (4) плотность заряда является не линейной, а экспоненциальной функцией от потенциала. Нам хотелось бы подчеркнуть другую проблему, связанную с применением распределения Максвелла-Больцмана (4) для вычисления распределения ионов в растворе электролита. Напоминаем, что начало координат в этой задаче помещено на центральный ион, а движение остальных же ионов наблюдается относительно этой точки. Следовательно, термодинамическая система, которая исследуется и состоит из взаимодействующих с центральным ионом других ионов (ионная атмосфера) содержит относительно небольшое число последних. Поэтому не обосновано применение статистики Больцмана для заряженных частиц во внешнем поле, так как требуемое для статистического подхода число частиц должно быть намного больше ($10^{10} \dots 10^{18}$).

С другой стороны, рассматриваемая система должна иметь квантовую или псевдоквантовую природу, так как с точки зрения классической электродинамики, статическая или динамическая система зарядов, находящихся в равновесии, попросту невозможна. Такой вывод также говорит против применения уравнения (4) в качестве функции распределения ионов вокруг центрального иона в растворах электролитов.

В литературе имеются попытки использовать другие функции распределения ионов, учитывающие конечный размер ионов в ионной атмосфере³⁶, образование ионных пар^{37, 38} или квантовые эффекты³⁹, но без особого успеха, если иметь в виду согласие с экспериментальными результатами.

В данной работе мы предлагаем модифицировать распреде-

ление Максвелла-Больцмана таким образом, чтобы получаемые результаты по термодинамическим свойствам растворов электролитов совпали бы с полученными, исходя из квазирешеточной теории, то есть, также с экспериментальными данными^{35, 40}. В остальном мы предлагаем сохранить оригинальную модель Дебая-Гюккеля-Милнера^{19, 20}, то есть рассматриваем систему точечных зарядов в диэлектрическом континууме. Однако для распределения ионов данной зарядности в точке с электростатическим потенциалом ψ принимается следующее уравнение:

$$n_{\pm} = n_0(\pm) \exp(-z(\pm)e\psi/\beta), \quad (5)$$

где β ($=kT$) представляет некоторый (подлежащий уточнению) фактор масштабирования потенциальной энергии. Определение конкретной формы этого множителя (является предметом нашей дальнейшей дискуссии) и представляет содержание данного сообщения.

Ради простоты рассмотрим сначала симметричные электролиты (типа 1:1, 2:2 и т.д.). В таком случае

$$z_+ = -z_- = z$$

$$\text{и } n_{0(+)} = n_{0(-)} = n_0,$$

а соответствующие функции распределения вокруг некоторого центрального иона определяются как:

$$n_+ = n_0 \exp(-ze\psi/\beta) \quad (5^a)$$

$$\text{и } n_- = n_0 \exp(ze\psi/\beta) \quad (5^b)$$

Надо подчеркнуть, что функции n_+ и n_- соответствуют распределению ионов в отношении их потенциальной энергии в электростатическом поле центрального иона, то есть

$$n_+ = n_+(ze\psi)$$

$$\text{и } n_- = n_-(ze\psi)$$

существенно. С другой стороны, распределение Максвелла-Больцмана точно относится к энергиям соударений между частицами, следовательно, в этом случае

$$n = n(\pi v^2)$$

распределение частиц зависит от их кинетической энергии. В этом распределении в качестве постоянной масштабирования кинетических энергий является средняя кинетическая энергия соударяющихся частиц в системе, которая определена термодинамической температурой kT в системе.

Очевидно, в случае распределений (5) необходимо использовать в качестве фактора масштабирования некоторую среднюю электростатическую потенциальную энергию ионов в растворе. Такой энергией является энергия притяжения между двумя противоположно заряженными ионами на расстоянии, соответствующем среднему расстоянию между ионами при их однородном распределении в объеме V и, следовательно

$$\beta = \frac{(z_+ e)(z_- e)}{\sum V} \quad , \quad (5\Gamma)$$

Избыточная плотность заряда выражается теперь следующей формулой:

$$\rho = ze n_0 [\exp(-ze \psi / \beta) - \exp(ze \psi / \beta)] \quad (6)$$

По аналогии с оригинальным подходом Дебая и Гюккеля, следует использовать приближение линеаризацией экспоненциальной функции, то есть

$$\exp(\pm ze \psi / \beta) = 1 \pm ze \psi / \beta \quad (7)$$

Однако из последующего анализа вытекает, что допускаемая при этом неточность в данном случае намного меньше по сравнению с тем, что имеет место в случае с теорией Дебая-Гюккеля, так как она сильно зависит от значения фактора β .

Используя приближение (7), можно переписать уравнение

для избыточной плотности заряда в следующем виде:

$$\rho = - \frac{2n_0(ze)^2 \psi}{\beta} = \text{const.} \cdot \psi \quad (8)$$

Видно, что эта величина пропорциональна потенциалу в данной точке пространства. Приравнявая значение const к квадрату некоторого неизвестного параметра κ^2 , умноженному на $-\frac{\epsilon}{4\pi}$

$$\rho = - \frac{\kappa^2 \epsilon}{4\pi} \psi, \quad (9)$$

и подставляя это в уравнение (2), получаем хорошо известный линеаризованный вариант уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad (10)$$

Физически реальным решением этого уравнения в случае центрально-симметричного поля является функция

$$\psi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (11)$$

где r обозначает расстояние от начала координат (на центральном ионе). Неизвестный пока множитель A может быть найден исходя из условия макроскопической электронейтральности раствора. Действительно, подставляя уравнение (II) в (9) для избыточной плотности заряда, получается выражение:

$$\rho = - \frac{A \kappa^2 \epsilon}{4\pi} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (12)$$

Условие электронейтральности раствора требует, чтобы интеграл

$$Q = \int_{(v)} \rho dv = 4\pi \int_0^{\infty} \rho r^2 dr = -A \kappa^2 \epsilon \int_0^{\infty} e^{-\kappa r} r dr = -ze \quad (13)$$

то есть суммарное значение избыточного заряда вокруг данного центрального катиона должно равняться по абсолютной величине его заряду, обладать при этом противоположным знаком. Вычисляя аналитически интеграл в уравнении (13), получаем для постоянной А следующее значение:

$$A = \frac{ze}{\varepsilon} \quad (14)$$

Этот результат, конечно, получен и в оригинальной работе Дебая и Гюккеля. Однако второй параметр κ обладает в рамках излагаемого здесь подхода совершенно другим содержанием:

$$\kappa = \frac{2\sqrt{\pi}}{I} \quad (15)$$

Обозначим электростатическую избыточную свободную энергию одного иона в растворе через u . В случае симметричного электролита, естественно, она одинакова для катионов и анионов. Тогда электростатическая избыточная свободная энергия I моля электролита в растворе может быть приравнена следующему выражению:

$$\Delta G_{\text{эл}} = (N_A \cdot u + N_A \cdot u)/2 = N_A \cdot u \quad (16)$$

Электростатическую избыточную свободную энергию иона можно найти, исходя из распределения избыточного заряда вокруг него. Применяем для этого простой и показательный метод, который состоит в вычислении этой величины как суммы, состоящей из двух членов. Первый из них учитывает электростатическое взаимодействие между ионом и ионной атмосферой^{*}, а второй является энергией образования ионной атмосферы^{*}, а именно:

$$u = 4\pi \int_0^{\infty} \frac{ze\rho(r)}{\varepsilon r^2} r^2 dr + \frac{16\pi^2}{\varepsilon} \int_0^{\infty} \rho(a)a^2 da \left\{ \frac{1}{a} \int_0^a \rho(r)r^2 dr + \int_a^{\infty} \frac{\rho(r)}{r} r^2 dr \right\} = -\frac{(ze)^2 \kappa}{\varepsilon} + \frac{(ze)^2 \kappa}{2\varepsilon} = -\frac{(ze)^2 \kappa}{2\varepsilon} \quad (17)$$

* Известен целый ряд других методов^{19, 41, 42} для определения электростатической избыточной свободной энергии иона в растворе, однако, в данном случае они все приводят к одинаковому конечному результату.

Следовательно, электростатическая избыточная свободная энергия I моля электролита равна следующему выражению:

$$\Delta G_{\text{эл}} = N_A \cdot u = - N_A \frac{(ze)^2 \kappa}{2 \varepsilon} = - N_A \frac{(ze)^2 \sqrt{\pi}}{\varepsilon I} \quad (18)$$

и определена теперь однозначно молярной концентрацией с электролита в растворе, если учесть равенство

$$n_0 = \frac{1}{2I} c \quad (19)$$

и учитывать пропорциональность между n_0 и c , а также исключительно теоретическими постоянными.

Довольно просто вывести и соответствующие формулы для парциальной избыточной электростатической свободной энергии несимметричных электролитов в растворах.

Для произвольного электролита $A_{\nu_+}^{z_+} B_{\nu_-}^{z_-}$ в растворе

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{эл}} &= \frac{N_A (\nu_+ + \nu_-) \sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{z_+ z_- e^2}{\varepsilon I} = \\ &= \frac{24,7689}{\varepsilon} z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-) \sqrt[3]{\nu c} \quad , \quad (20) \end{aligned}$$

где ν опять обозначает общее число ионов в электролите ($\nu = \nu_+ + \nu_-$), а c -- молярная концентрация электролита в растворе.

Для электростатического вклада в коэффициент активности иона с зарядом ze получаем следующее уравнение:

$$\ln \gamma_{\text{эл}}^{\pm} = - \frac{(ze)^2 \kappa}{4 \varepsilon RT} = - \frac{12464,2 z^2}{\varepsilon I} \sqrt[3]{\nu c} \quad (21)$$

где ε -- макроскопическая диэлектрическая проницаемость и T -- абсолютная температура ($^{\circ}\text{K}$).

Теперь просто видно, что вид концентрационной зависимости $\Delta G_{\text{эл}}$, полученной в результате вышеприведенного теоре-

тического вывода, совпадает с формой выражения $\Delta G_{\text{эл}}$ в полуэмпирической квазирешеточной теории (см. уравнение (I)). Коэффициент A_M , однако, является теперь полностью теоретическим и не зависит от предположения существования дальнего порядка между ионами в растворе. В таблице приведены данные этого коэффициента, соответствующие их экспериментальным значениям, полученным путем статистической обработки коэффициентов активности электролитов³⁵. Можно отметить, что эти величины A_M несколько лучше совпадают с теоретическими значениями, полученными в данной работе, в сравнении с постоянными Маделунга из теории ионных решеток. Более того, отсутствие эмпирических параметров в данном подходе, в сравнении с квазирешеточной теорией растворов электролитов, сделает его теоретически более обоснованным.

Таблица I

Значения параметра A_M , полученные разными методами

Тип электролита	A_M		
	теория ионных решеток	уравнение (20)	экспериментальный
1 : I	1.748 (NaCl)	$\sqrt{\pi} = 1.7724$	1.750 ± 0.033
2 : I	2.502 (CaF ₂)	$\frac{3}{2}\sqrt{\pi} = 2.6586$	2.634 ± 0.052
3 : I	3.322 (AlF ₃)	$2\sqrt{\pi} = 3.5548$	3.497 ± 0.046

В конце нам хотелось бы подчеркнуть, что предложенный в данной работе подход представляет собой непривычную трактовку функций распределения.

Поэтому имеет общий теоретический интерес исследовать подобные модельные системы, начиная с основ статистической физики и квантовой механики. Основным аргументом в пользу этого является, естественно, тот факт, что применение функций распределения в приведенном выше виде позволяет связывать простейшую электростатическую модель ионных растворов с экспериментальными данными в широких пределах изменения наблюдаемых величин.

Литература

1. К. Крокстон. Физика жидкого состояния". "Мир". М., 1978.
2. Р. Фейнман. Статистическая физика. "Мир", М., 1975.
3. E. Waisman, J.L. Lebowitz, J. Chem. Phys., 52, 4307(1970).
4. L. Blum, Theor. Chem. Adv. and Perspect., 5, 1 (1980).
5. J.C. Rasaiah, J. Solut. Chem., 2, 301 (1973).
6. D.D. Carley, J. Chem. Phys., 46, 3783 (1967).
7. G.N. Patey, Mol. Phys., 34, 427 (1977).
8. A.R. Allnatt, Mol. Phys., 8, 533 (1964).
9. T.L. Croxton, D.A. McQuarrie, J. Phys. Chem., 83, 1840 (1979).
10. H. C. Andersen, D. Chandler, J. Chem. Phys., 57, 1918 (1972).
11. G. Stell, J. Chem. Phys., 59, 3926 (1973).
12. H.L. Friedman, Ionic Solution Theory, Interscience-Wiley, New York, 1964.
13. J.C.Poirier, гл. 2 в кн.: "Chemical Physics of Ionic Solutions", Ed. B.E. Conway and R.G. Barradas, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1966.
14. D.N. Card, J.P. Valleau, J. Chem. Phys., 52, 6232(1970).
15. J.P. Valleau, L.K. Cohen, J. Chem. Phys., 72, 5935(1980).
16. K. Heinziger, P.C. Vogel, Z. Naturforsch., 31^a, 463 (1976).
17. A.A. Kornyshev, Electrochim. Acta, 26, 1 (1981).
18. B.E. Conway, Comp. Treat. Electrochem., 5, 111 (1983).
19. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z., 24, 185 (1923).
20. S.R. Milner, Phil. Mag., 23, 551 (1912).
21. E. Hückel, Phys. Z., 26, 93 (1925).
22. K. Holub, A.A. Kornyshev, Z. Naturforsch., 31^a, 1601(1976).
23. H.S. Frank, P.T. Thompson, гл. 8 в кн. "Structure of Electrolytic Solutions", Ed. W.J. Hamer, J. Wiley and Sons, New York, 1959.
24. B.E. Conway, в кн.: "Chemical Physics of Ionic Solutions", Ed. B.E. Conway and R.G. Barradas, J. Wiley and Sons, Inc, New York, 1966,
25. H.C. Andersen, Mod. Aspects Electrochem., 11, 1 (1975).

26. H.S. Frank, P.T. Thompson, J. Chem. Phys., 31, 1086(1959).
27. J.E. Desnoyers, B.E. Conway, J. Phys. Chem., 68, 2305 (1964).
28. L. Bahe, J. Phys. Chem., 76, 1062 (1972).
29. I. Ruff, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, 73, 1858(1977).
30. I. Ruff, K. Gombos, G. Palinkas, Magy. Kem. Foly, 88, 7 (1982).
31. T. Hurlen, Acta Chem. Scand., A35, 587 (1981).
32. G.W. Murphy, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, 78, 881 (1982).
33. J. Nanda, Proc. Indian Natn. Sci. Acad., 48A, 584 (1982).
34. Е.М. Кузнецова. Докл. АН СССР, 264, 360 (1982).
35. М.М. Карельсон, этот журнал, 21, 160 (1984).
36. M. Eigen, E. Wická, Naturwissenschaften, 38, 453 (1951).
37. F.H. Stillinger, R.J. White, J. Chem. Phys., 54, 3405 (1971).
38. R.J. Wheaton, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, 76, 1599 (1980).
39. S.N. Bagchi, J. Indian Chem. Soc., 27, 199 (1950).
40. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Этот журнал, 21, 320 (1984).
41. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М., изд-во ИЛ, 1963.
42. E. Guntelberg, Z. phys. Chem., 123, 199 (1926).
43. М.М. Карельсон. Этот журнал, в печати.

УДК 541.135

ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ПАРАМЕТРОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ И РАСТВОРИТЕЛЕМ

М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа, Тартуский
государственный университет, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 18 сентября 1985 г.

Приведен анализ параметров влияния электролитов на структуру водных растворов $V_S^{1, 2}$, исходя из линейных зависимостей этих величин от собственных энергетических характеристик ионов электролита в растворе. Показано, что как для катионов, так и анионов существенный вклад в значение V_S вносит энергия электростатической поляризации растворителя вокруг иона. В случае анионов имеет место дополнительный эффект, связанный с образованием водородной связи между анионом и молекулой воды как донором водородной связи.

Приводится также критическое сравнение с приведенным ранее в литературе анализом аналогичных параметров взаимодействия между электролитом и растворителем.

Центральную роль в физической химии растворов электролитов играет их парциальная изолярная избыточная свободная энергия в растворе $\Delta G_{изб.} = \sqrt{RT \ln \gamma^{\pm}}$. Недавно показано¹⁻⁴, что концентрационную зависимость величины $\Delta G_{изб.}$ можно представить в виде суммы от двух независимых членов;

$$\Delta G_{изб.} = \Delta G_u + \Delta G_p, \quad (1)$$

где ΔG_u представляет собой свободную энергию чисто электростатического межионного взаимодействия, а ΔG_p -- парциальная избыточная свободная энергия, связанная с взаимодействием между ионами и растворителем. Согласно структурной теории растворов, представленной в I--3, первый член в сумме (I) имеет следующий вид:

$$\Delta G_u = \frac{A_M z_k z_a \alpha}{\varepsilon} \sqrt[3]{\frac{3}{c}} \quad , \quad (2)$$

где c обозначает молярную концентрацию электролита в растворе, z_k и z_a -- ионные заряды катиона и аниона, соответственно, ε -- макроскопическую диэлектрическую проницаемость растворителя, а A_M -- постоянную, характеризующую структуру данного типа электролита. Коэффициент α введен для масштабирования свободной энергии и зависит только от выбора единиц измерения энергий и концентрации. В квазирешеточных теориях растворов I, 3, 5--8 постоянную A_M рассматривают в качестве постоянной Маделунга для простейшей кристаллической решетки электролита данного зарядного типа. Однако недавно нами показано⁹, что эту постоянную можно вычислять и исходя из простой модели Милнера для ионных растворов, применяя при этом модифицированную функцию распределения ионов в растворе, но не предполагая существования дальнего порядка между ионами.

Второй член в уравнении (I) представляет собой линейную зависимость от концентрации электролита в растворе^I:

$$\Delta G_p = 2 \sqrt[3]{RT v_s} c \quad (3)$$

где через v_s обозначен специфический объем переструктурирования растворителя данным электролитом, а через $\sqrt[3]{}$ -- число ионов в молекуле последнего. Параметр v_s численно равен тому объему вокруг I моля ионов, в котором молекулы растворителя переведены из невозмущенного состояния, соответствующего чистому растворителю при данной температуре, в полностью регулярную структуру (в соответствии с теорией двух состояний жидкости^{10, II}). Отрицательные значения v_s указывают на полную деструктурированность растворителя в этом

объеме.

Применимость вышеприведенной модели в широких пределах изменения концентрации электролита в растворе была доказана на основе экспериментальных данных по избыточным свободным энергиям 1:1-, 2:1 и 1:2- электролитов. Коэффициенты линейных и множественных корреляций $r > 0,99$, а стандартные отклонения $s < 0,05$ кДж/моль^{2, 4}.

Следовательно, с хорошей точностью можно принять, что парциальная молярная свободная энергия электролитов в растворе представлена суммой двух независимых вкладов. Первая из них, ΔG_u , существенно неспецифична как для данного электролита, так и растворителя и зависит только от зарядного типа электролита и диэлектрической проницаемости растворителя. Следовательно, для всех электролитов данного типа при данной диэлектрической проницаемости и фиксированной концентрации электролита избыточная свободная энергия межионного взаимодействия постоянна.

С другой стороны, второй член ΔG_p является специфическим для каждой комбинации электролита и растворителя, ввиду разных значений специфического объема V_S . Таким образом, V_S является единственной величиной, которая определяет индивидуальность парциальной избыточной свободной энергии электролита в растворе. Следовательно, важной задачей можно считать определение зависимости параметров V_S от природы ионов, образующих электролит.

Численные значения специфических объемов V_S (л/моль) приведены в табл. I. Интересно отметить неплохую корреляцию между V_S и соответствующими параметрами взаимодействия между электролитом и растворителем β , полученными исходя из сравнения экспериментальных данных с расширенной теорией Дебая-Гюккеля Гуггенгеймом и Туржоном^{12, 13} и Питцером¹⁴ (см. рис. 1 и 2). Это обусловлено, по-видимому, одинаковым видом зависимости от концентрации вкладов ΔG_p в обоих случаях. Последняя, однако, является главным фактором, определяющим

$\Delta G_{изб.}$ в концентрированных растворах. В дальнейшем обсуждении мы ограничиваемся параметрами V_S , помня их связь с другими параметрами взаимодействия между ионами и растворителем.

Величины V_s , приведенные в табл. I, можно формально расценить на вклады, соответствующие катиону и аниону:

$$V_s(ij) = V_s(ij)^{\text{(катион)}} + V_s(ij)^{\text{(анион)}}, \quad (4)$$

в случае I : I электролитов и,

$$V_s(ij) = \frac{1}{2} V_s(ij)^{\text{(катион)}} + V_s(ij)^{\text{(анион)}} \quad (5)$$

в случае 2 : I электролитов. Индекс i соответствует катиону, а j -- аниону.

Одной энергетической характеристикой иона в растворе, в рамках простой электростатической модели, служит его электростатическая свободная энергия в чистом растворителе

$\Delta G_{\text{эл}}$. Согласно Борну¹⁵, она равна следующему выражению:

$$\Delta G_{\text{эл}} = \frac{(ze)^2}{2\varepsilon r}, \quad (6)$$

где ze -- заряд иона, r -- его радиус, а ε -- макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя. Действительно, можно наблюдать хорошую линейную зависимость между значениями $V_s(ij)$ и параметрами $\frac{z_i}{r_i}$ для серии электролитов с общим анионом (см. рис. 3). Важно отметить, что в таких корреляциях использованы кристаллографические радиусы r_i катионов.

С другой стороны, не удается получить аналогичные линейные зависимости для серии электролитов с общим катионом. Следовательно, мы имеем дело с несимметричностью во взаимодействиях между растворителем и катионом и растворителем и анионом, соответственно. Формально это можно представить в виде зависимости

$$V_s(ij) = V_s(oj) + f_j \sigma_i, \quad (7)$$

* Если учесть разницу во вкладах катиона в $V_s(ij)$ I:I- и 2:I-электролитов (ср. ур. (4) и (5)), выходит, что $V_s(ij) = V_s(ij)/z_i$ и таким образом, отпадает квадратичная зависимость от заряда катиона в формуле (6).

Таблица I

Параметры переструктурирования растворителя v_s для $1:I^3$ и $2:I^4$ -электролитов при 25°C в водных растворах

Катион	Анион	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	CH_3COO^-	NO_3^-	ClO_4^-
Li^+	-	0,202	0,238	0,281	0,043	0,122	0,200	-	
Na^+	0,040	0,116	0,146	0,193	0,126	0,159	0,024	-	
K^+	0,105	0,081	0,095	0,120	0,180	0,188	0,050	-	
Rb^+	0,120	0,075	0,078	0,090	-	0,194	0,072	-	
Cs^+	0,156	0,067	0,071	0,059	0,199	0,203	0,088	-	
Mg^{2+}	-	0,260	0,325	0,393	-	-	0,237	0,393	
Ca^{2+}	-	0,224	0,278	0,339	-	-	0,124	0,332	
Sr^{2+}	-	0,205	0,255	0,324	-	-	0,069	0,304	
Ba^{2+}	-	0,164	0,217	0,316	-	-	-0,055	0,231	
Zn^{2+}	-	0,091	0,146	0,257	-	-	0,237	0,405	
Co^{2+}	-	0,239	0,318	0,399	-	-	0,221	0,393	
Ni^{2+}	-	0,248	0,340	-	-	-	0,238	0,386	
Cu^{2+}	-	0,147	0,228	-	-	-	0,206	0,397	
Mn^{2+}	-	0,205	0,315	-	-	-	-	0,476	

где $\tilde{b}_i = z_i/r_i$ по определению, а $v_{s(oj)}$ и ρ_j -- два специфических параметра для каждого аниона. Это приводит к выводу, что для анионов надо допустить существование дополнительного типа взаимодействия с растворителем.

Результаты обработки данных $v_{s(ij)}$ для серии электролитов с общим анионом методом наименьших квадратов, согласно уравнению (7), приведены в табл. 2. Необходимо подчеркнуть, что при корреляциях использовались только катионы с электронной структурой инертного газа. Для двухвалентных катионов переходных металлов в ряде случаев наблюдаются значительные отклонения. По этой причине они были исключены из обрабатываемой выборки данных. Такое их поведение обусловлено, по-видимому, специфическим общим кислотно-основ-

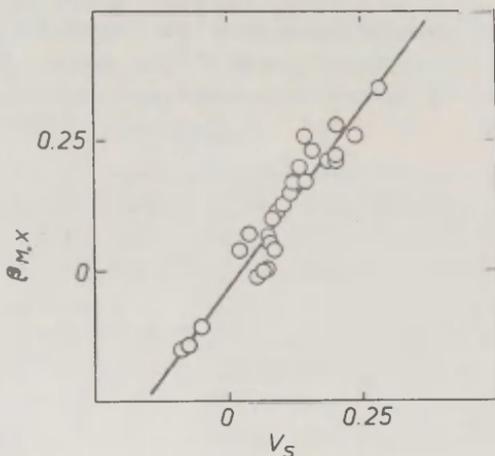


Рис. 1. Зависимость коэффициентов взаимодействия между электролитом и растворителем $\beta_{MX}^{1,2}$ от параметров v_s для некоторых 1:1-электролитов в водных растворах.

ным взаимодействием этих катионов с молекулами воды.

Дальнейший анализ параметров анионов показывает, что величины ρ_j линейно зависят от параметра электростатической свободной энергии аниона в растворе $\delta_j^* = z_j/r_j$, где z_j — заряд аниона и r_j — его кристаллографический радиус. В случае анионов, состоящих из нескольких атомов, использованы соответствующие термодинамические радиусы (см. рис. 4). Эта зависимость представлена следующим уравнением линейной регрессии:

$$\rho_j = (0,924 \pm 0,050) - (1,503 \pm 0,088)\delta_j^* \quad (8)$$

(коэффициент корреляции $r = 0,9903$, стандартное отклонение $s = 0,057$).

Что касается параметра $v_{s(o,j)}$, то он не коррелируется с величинами δ_j^* и поэтому является характеристикой некоторо-

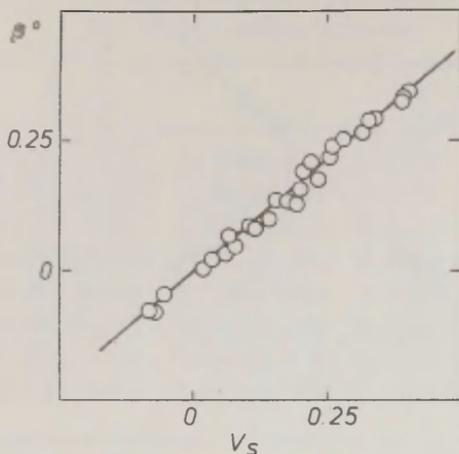


Рис. 2. Линейная зависимость между параметрами v_s и β для некоторых 1 : 1 и 2 : 1-электролитов в водных растворах.

го другого типа взаимодействия между анионом и растворителем.

Подставляя уравнение (8) в (7), можно формально получить последнее в виде:

$$v_{s(ij)} = v_{s(oj)}^{\circ} + \rho_j^{\circ} \tilde{b}_j + \rho_i^{\circ} \tilde{b}_i + \alpha \rho_j^{\circ} \rho_i^{\circ} \tilde{b}_j \tilde{b}_i, \quad (9)$$

которое теперь содержит аддитивные вклады, соответствующие аниону ($v_{s(oj)}^{\circ} + \rho_j^{\circ} \tilde{b}_j$) и катиону ($\rho_i^{\circ} \tilde{b}_i$) и перекрестный член. Величины ρ_i° и ρ_j° являются универсальными постоянными для всех электролитов ($\rho_i^{\circ} = 0,924$). Принимая $\alpha = 1$, можно вычислить $\rho_j^{\circ} = -0,830$. Следовательно, повышение электростатической свободной энергии иона в растворителе имеет диаметрально противоположный эффект на величину v_s в случае анионов и катионов. Влияние аниона соответствует разрыхлению структуры воды вокруг него, в то время как все

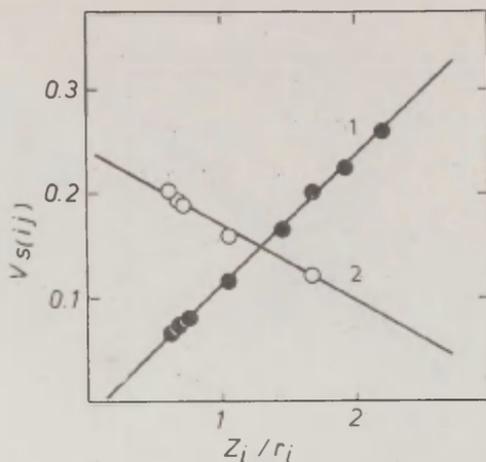


Рис. 3. Зависимость величин $V_{s(i,j)}$ от электростатического потенциала катиона Z_i/r_i в растворе для некоторых серий электролитов с общим анионом (1 -- хлориды, 2 -- ацетаты).

катионы имеют структурообразующую способность (соответственно отрицательные и положительные вклады ρ_j^0). Из-за отрицательного значения ρ_j^0 перекрестный член, описывающий взаимное влияние анионов и катионов на структуру растворителя, также соответствует их разрыхлению. Параметры $V_{s(o,j)}^0$ являются характерными для каждого аниона. Их значения могут быть найдены из следующего уравнения (тождества):

$$V_{s(o,j)}^0 = V_{s(o,j)} - \rho_i^0 \sigma_j \quad (10)$$

и приведены в табл. 3.

Другим возможным взаимодействием между анионом An^- и растворителем (молекулой воды) является образование водородной связи:

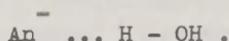


Таблица 2

Результаты обработки данных по $V_{s(ij)}$ согласно уравнению (7) методом наименьших квадратов для серии электролитов с общим анионом

Анион	$V_{s(oj)}$	ρ_j	r^a	s^b	s_o^b	n^g
Cl^-	-0.010 ± 0.004	0.124 ± 0.003	0.9979	0.005	0.025	9
Br^-	-0.026 ± 0.006	0.162 ± 0.004	0.9977	0.007	0.026	9
I^-	-0.038 ± 0.015	0.197 ± 0.011	0.9923	0.018	0.055	7
F^-	0.290 ± 0.026	-0.241 ± 0.033	0.9817	0.011	0.135	4
OH^-	0.288 ± 0.006	-0.148 ± 0.006	0.9985	0.005	0.039	4
CH_2COO^-	0.245 ± 0.005	-0.076 ± 0.005	0.9929	0.005	0.068	5
NO_3^-	-0.255 ± 0.005	0.272 ± 0.005	0.9994	0.005	0.020	5
ClO_4^-	-0.050 ± 0.050	0.203 ± 0.027	0.9825	0.015	0.131	4

а -- коэффициент корреляции

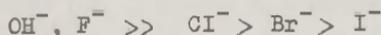
б -- стандартное отклонение

в -- нормированное стандартное отклонение ($s_o = \sqrt{\frac{s^2}{b^2}}$)

где b^2 есть дисперсия коррелируемой величины ($V_{s(ij)}$ в данной серии).

г -- число катионов, использованных для корреляции.

Положительное значение параметра $V_{s(oj)}^o$ для всех исследованных анионов указывает на то, что этот эффект упрочняет структуру воды вблизи аниона. Однако абсолютное значение этого эффекта сильно уменьшается в ряду



Интересно отметить, что именно такой ряд силы водородной связи между соответствующими анионами и молекулой воды получен Паркером, исходя из анализа данных по специфическим солевым эффектам на сольволитические реакции¹⁸.

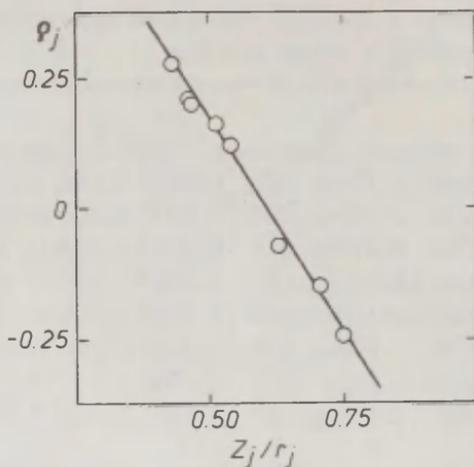


Рис. 4. Зависимость наклонов ρ_j для серии электролитов с общим анионом от электростатического потенциала аниона в растворе z_j/r_j .

Практическая важность приведенного выше анализа величин $v_{s(ij)}$ состоит в значительном уменьшении числа параметров, необходимых для описания парциальной избыточной свободной энергии электролитов в растворах. Вместо индивидуального значения $v_{s(ij)}$ для каждого электролита достаточно использовать только один параметр для каждого катиона (σ_j^+ , причем и тот может быть вычислен исходя из доступных независимых данных — заряда катиона и его кристаллографического радиуса) и аналогичный параметр для каждого аниона, также вычисляемый на основе свободной информации. Для каждого аниона необходимо знать еще один параметр ($v_{s(oj)}^o$), характеризующий его способность к образованию водородной связи с молекулами воды. Наконец, остаются еще две универсальные постоянные — ρ_i^o и ρ_j^o .

Точность приведенного выше представления $v_{s(ij)}$ характеризуется стандартным отклонением $s = . . .$ и иллюстрируется сравнением вычисленных их по уравнению (9) значений и

Таблица 3

Параметры $V_{s(oj)}^o$ для анионов, вычисленные согласно уравнению (10)

Анион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	CH ₃ COO ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
$V_{s(oj)}^o$	0,914	0,449	0,398	0,348	0,877	0,717	0,098	0,338

экспериментальными значениями (см. рис. 5). Единственными электролитами, которые не подчиняются уравнению (9), являются нитраты, двухвалентных катионов. Для этих солей следует предположить наличие еще какого-либо дополнительного эффекта.

Представление парциальной избыточной свободной энергии взаимодействия между электролитом и растворителем через $V_{s(ij)}$ -параметра в виде уравнения (9) открывает интересную возможность оценить индивидуальные коэффициенты активности ионов в растворах. Надо подчеркнуть, что это опять не строго термодинамический метод, а зависит от внутермодинамического уравнения (7). Согласно этому уравнению можно делить $V_{s(ij)}$ для электролита на две части.

$$V_{s(ij)} = V_{s(ij)} (\text{анион}) + V_{s(ij)} (\text{катион}), \quad (II)$$

$$\text{где вклады } V_{s(ij)} (\text{анион}) = V_{s(oj)} + \frac{1}{2} \rho_j^o \rho_i^o \zeta_j \zeta_i \quad (I2)$$

$$\text{и } V_{s(ij)} (\text{катион}) = \rho_i^o \zeta_i + \frac{1}{2} \rho_j^o \rho_i^o \zeta_j \zeta_i \quad (I3)$$

являются функциями только от параметров аниона или катиона, соответственно. Вычисленные, исходя из этих формул значения $V_{s(ij)}$ (катион или анион) для некоторых электролитов, приведены в табл. 4.

Типичное поведение индивидуальных ионных коэффициентов активности, вычисленных согласно уравнению:

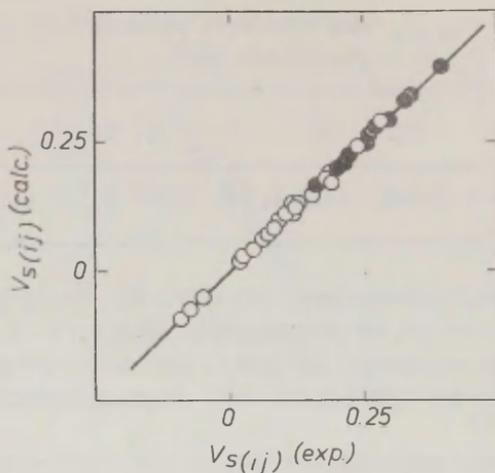


Рис. 5. Зависимость между вычисленными, исходя из уравнения, величинами $V_S(ij)$ и их экспериментальными значениями для электролитов в водных растворах (1 -- 1:1-электролиты, 2 -- 2:1-электролиты).

$$\ln \gamma_i = \frac{A_m Z_i^2 Z_a \alpha}{2 \epsilon RT} \sqrt{c} + 2V_S(ij) (\text{ион}) \cdot c \quad (\text{I4})$$

представлено на примере хлорида натрия на рис. 6. Начиная от некоторой критической концентрации, логарифм коэффициента активности катиона приобретает положительное значение. Для аниона значение этой величины отрицательно во всем промежутке концентрации электролита в растворе. Важно отметить, что уже при относительно низких концентрациях коэффициенты активности для противоположно заряженных ионов значительно различаются.

Наконец, обратим внимание на существующий в литературе анализ аналогичных параметров взаимодействия между электролитом и растворителем β Гуггенгейма, проведенный Врамли²⁰. В этой обработке для каждого иона найдены два параметра. Среднеквадратичная ошибка вычисленных значений β составляла

Таблица 4

Индивидуальные параметры взаимодействия между ионами и растворителем в водных растворах при 25°C.

Электролит	$V_{s(ij)}$ (катион)	$V_{s(ij)}$ (анион)
LiCl	0.872	-0,678
NaCl	0.551	-0.432
NaBr	0.572	-0.427
NaI	0.590	-0.421
NaF	0.360	-0.323
KCl	0.393	-0.311
RbCl	0.352	-0.279
CsCl	0.317	-0.253
MgCl ₂	1.151	-0.891
CaCl ₂	1.006	-0.780
CaBr ₂	1.043	-0.758
CaI ₂	1.077	-0.737
SrCl ₂	0.872	-0.677
BaCl ₂	0.758	-0.590

0,006, что сравнимо с соответствующей величиной для вычисленных значений $V_{s(ij)}$ в настоящей работе (0,005). Однако в приведенном нами подходе к разделению $V_{s(ij)}$ на ионные составляющие число необходимых параметров намного меньше и содержит только один параметр для каждого аниона ($V_{s(oj)}^{\circ}$) и две универсальных постоянных (ρ_1° и ρ_j°). Более того, параметрам, найденным в настоящей работе, можно приписать определенное физическое содержание. Поэтому приведенный здесь анализ можно считать статистически более оправданным, по сравнению с ранее опубликованными.

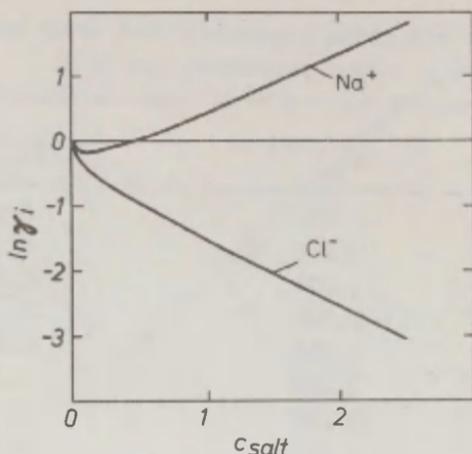


Рис. 6. Индивидуальные коэффициенты активности ионов Na^+ и Cl^- в водных растворах хлорида натрия в соответствии с уравнением (14).

Литература

1. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соед., 21, 168 (1984).
2. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Реакц. способн. орг. соед., 21, 339 (1984).
3. Т. Hurlen, Acta Chem. Scand., A35, 587 (1981).
4. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Реакц. способн. орг. соед., 22, 339 (1985).
5. H.S. Frank, P.T. Thompson, J. Chem. Phys., 31, 1086 (1959).
6. G.E. Desnoyers, B.E. Conway, J. Phys. Chem., 68, 2305 (1964).
7. L. Bahe, J. Phys. Chem., 76, (7), 1062 (1972).
8. R.M. Pytkowicz, K. Johnson, C. Curtis, Geochem. J., 11, 1 (1977).
9. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соед., 22, 361 (1985).

10. K. Arakawa, K. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 303 (1969).
11. D.R. Herrick, F.H. Stillinger, J. Chem. Phys., 65, 1345 (1976).
12. E.A. Guggenheim, J.C. Turgeon, Trans. Farad. Soc., 51, 747 (1955).
13. B.E. Conway, Compr. Treat. Electrochem., 5, 111 (1983).
14. K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., 77, 268 (1973).
15. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Mod. Electrochem., 1, Plenum Press, New York, 1970.
16. Справочник химика, т. Ш, "Химия", Л.; 1964.
17. К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. "Химия". Л.. 1968.
18. A.J. Parker, Quart. Revs. Chem. Soc. (London), 15, 163 (1962).
19. А.Ф. Воробьев, С.И. Дракин. Ж. физ. химии, 59, 515 (1985).
20. L.A. Bromley, AIChE Journal, 19, 313 (1973).

УДК 541.132

ПЕРВИЧНЫ СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
РАВНОВЕСИЯ

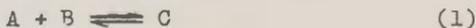
М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа,
Тартуский государственный университет, 202400,
г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 18 сентября 1985 г.

Приведены уравнения, описывающие влияние нейтрального электролита на значения рК кислотно-основных равновесий на основе принципа Бренстеда-Бьеррума и структурной теории растворов электролитов. Проверена применимость этих уравнений, исходя из экспериментальных концентрационных констант диссоциации карбоновых кислот. Теоретические предсказания хорошо согласуются с экспериментальными данными в широких пределах изменения концентрации фонового электролита.

Природа первичного солевого эффекта служила предметом многочисленных исследований в течение долгих лет¹⁻⁻¹⁴. Фундаментальной основой при этом был принят хорошо известный принцип Бренстеда-Бьеррума, утверждающий, что при расчете термодинамических констант скоростей и равновесия по закону действующих масс, необходимо использовать активности реагентов вместо их концентраций. Следовательно, для процесса



константа равновесия в стандартных (идеальных) условиях определяется как:

$$K = \frac{a_c}{a_A a_B} = \frac{C_c}{C_A C_B} \cdot \frac{f_c}{f_A f_B} = K_c \frac{f_c}{f_A f_B}, \quad (2)$$

где a_i обозначает активности, а c_i -- соответствующие концентрации частиц в растворе. Коэффициенты активности обозначены как f_i , а величина K_c представляет концентрационные коэффициенты активности. Последние величины наблюдаются экспериментально при исследовании равновесий. Поэтому имеется настоятельная необходимость в точном определении коэффициентов активностей для реагентов, участвующих в равновесии (I), чтобы получить термодинамическую константу равновесия K , соответствующую стандартным условиям (предельно разбавленным раствором).

Без сомнений, во многих (особенно неводных) растворах может произойти ионная ассоциация, которая служит осложняющим фактором при изучении влияния добавочных электролитов на равновесия (I) с участием ионов. Однако в дальнейшем обсуждении мы ограничиваемся рассмотрением лишь сильных электролитов, для которых принимается полная диссоциация в водных растворах. В таких случаях для расчета коэффициентов активности ионных реагентов пользуются теорией Дебая-Гюккеля в разных приближениях (см. 9--11).

Однако недавно рядом авторов²⁴⁻⁻²⁸ показано, что так называемая квазирешеточная теория растворов наиболее подходящая для расчета коэффициентов активности электролитов. В предложенной нами структурной теории растворов электролитов учтено также взаимное влияние между ионами и молекулами растворителя²⁷. Согласно этой модели, парциальную избыточную свободную энергию электролита в растворе можно разделить на два независимых вклада:

$$\Delta G_{\text{изб}} = \Delta G_u + \Delta G_p, \quad (3)$$

где ΔG_u представляет собой чисто электростатическое меж-ионное взаимодействие в гомогенной среде, а ΔG_p учитывает

избыточную свободную энергию, связанную с взаимодействием между ионами и растворителем. Первый член в этом уравнении имеет, согласно квазирешеточной теории, следующий вид:

$$\Delta G_u = \frac{A_M (z_+ e)(z_- e)}{\varepsilon \bar{r}} N_A = a_t \sqrt{c} \quad , \quad (4)$$

где $z_+ e$ и $z_- e$ обозначают заряды катиона и аниона, соответственно, N_A -- число Авогадро и ε макроскопическую диэлектрическую проницаемость растворителя. Величина \bar{r} равна расстоянию между соседними ионами при их равномерном распределении в растворе. В квазирешеточных теориях²⁴⁻⁻²⁶ параметру A_M присвоен смысл и численное значение постоянной Маделунга для простейшей решетки для данного зарядного типа электролита. Недавно нами показано²⁹, что эту постоянную можно вычислить, исходя из простой электростатической модели при корректном выборе функций распределения ионов вокруг определенного центрального иона*. При этом не вводятся никакие предположения о существовании дальнего порядка в распределении ионов в растворе. Следовательно, постоянная a_t в правой части уравнения (4) представляет собой чистотеоретическую величину, зависящую только от зарядного типа электролита и диэлектрической проницаемости растворителя. В стандартных условиях (25°C, 1 ат.), в водных растворах постоянная a_t имеет следующие значения:

$$\begin{aligned} a_t &= -0,796I \text{ для } 1:1\text{-электролитов} & (5^a) \\ a_t &= -2,7339 \text{ для } 2:1\text{-электролитов} & (5^b) \\ \text{и } a_t &= -5,2118 \text{ для } 1:3 \text{ и } 3:1\text{-электролитов} & (5^b) \end{aligned}$$

Избыточную свободную энергию электролита, связанную с его взаимодействием с растворителем, можно выразить следующим уравнением:

$$\Delta G_p = 2 \sqrt{RTV_S c} = b_1 c \quad , \quad (6)$$

* Определяющим является выбор в качестве нормировочного множителя (вместо kT), потенциальной энергии взаимодействия двух противоположных ионов, при среднем расстоянии между ними.

где ν равно числу ионов в молекуле электролита, R -- универсальная газовая постоянная и T -- абсолютная температура ($^{\circ}K$). Отметим, что эта часть избыточной свободной энергии в растворе свойственна также и для незаряженных частиц. Существенным параметром, определяющим наклон зависимости ΔG_p от концентрации электролита в растворе (c), является удельный объем V_s , который в рамках теорий двух состояний жидкостей³⁰, численно равен тому объему вокруг 1 моля растворенного вещества, в котором растворитель полностью структурирован или деструктурирован, по сравнению с состоянием чистого растворителя. Наблюдается как структурообразующее ($V_s > 0$), так и структуроуразяющее ($V_s < 0$) влияние добавок.

Учитывая определение избыточной свободной энергии растворенного вещества²⁷, можно выписать следующее выражение для среднего ионного коэффициента активности электролита в растворе:

$$f_1 = \exp(\Delta G_{\text{изб.}} / \nu RT) = \exp\left(\frac{a_t}{\sqrt{\nu RT}} \sqrt[3]{c} + \frac{b_1}{\sqrt{\nu RT}} c\right) \quad (7^a)$$

или

$$\lg f_1 = \frac{a_t}{2,303 \sqrt{\nu RT}} \sqrt[3]{c} + \frac{b_1}{2,303 \sqrt{\nu RT}} c = a_1 \sqrt[3]{c} + a_2 c, \quad (7^b)$$

где a_1 -- универсальная постоянная для всех электролитов данного типа, а a_2 -- специфическая, для каждого электролита, величина.

Применяя последний результат в исходном уравнении (2), можно вывести концентрационную зависимость констант равновесия K_c в растворах электролитов. Рассмотрим сперва влияние I:I-электролитов на коэффициенты активности одновалентных ионных реагентов. Наиболее изученными равновесиями такого типа являются диссоциация OH-кислот и протонизация замещенных аммониевых оснований. В дальнейшем обсуждении принимается, что концентрация фонового электролита намного превышает концентрацию реагентов, участвующих в кислотно-основных равновесиях.

В первом случае реакция отражается схемой:



с термодинамическим значением pK_a , равным, в соответствии с вышесказанным, следующему выражению:

$$pK_a = -\log \frac{C_{\text{RO}^-} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{ROH}}} - \log \frac{f_{\text{RO}^-} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{ROH}}} = pK_c - \log \frac{f_{\text{RO}^-} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{ROH}}} \approx$$

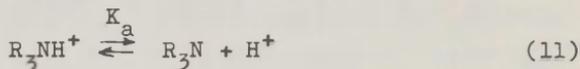
$$= pK_c - 2a_1 \sqrt[3]{c} - (a_2(\text{RO}^-) + a_2(\text{H}^+) - a_2(\text{ROH})) \cdot c, \quad (9)$$

или

$$pK_c = pK_a + 2a_1 \sqrt[3]{c} + \Delta a_2 \cdot c, \quad (10)$$

где коэффициент $\Delta a_2 = (a_2(\text{RO}^-) + a_2(\text{H}^+) - a_2(\text{ROH}))$, характерен для конкретной комбинации кислоты и фонового электролита в данном растворителе.

Для равновесия протонизации замещенных аммониевых оснований



величина pK_a дается выражением:

$$pK_a = pK_c - \log \frac{f_{\text{R}_3\text{N}} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{R}_3\text{NH}^+}} =$$

$$= pK_c - (a_2(\text{R}_3\text{N}) + a_2(\text{H}^+) - a_2(\text{R}_3\text{NH}^+)) \cdot c \quad (12)$$

или

$$pK_c = pK_a + \Delta a_2 \cdot c, \quad (13)$$

где множитель Δa_2 характеризует конкретную комбинацию основания и фонового электролита в данном растворителе.

Линейные зависимости pK_c от концентрации добавочного электролита с хорошо известны для электронейтральных аммониевых оснований (см. 31--34 и рис. 1). В дальнейших наших работах будет обсуждена связь этих зависимостей с проблемой множественности функций кислотности. Структурная зависимость параметров Δa_2 требует также особого анализа на базе широкого экспериментального материала.

В данной работе приводятся результаты проверки применимости структурной теории растворов электролитов для описания солевых эффектов на величины pK_c карбоновых кислот в водных растворах. Последние представлены характерными нелинейными зависимостями от концентрации нейтрального (фонового) электролита в растворе (см. рис. 2). Результаты полили-

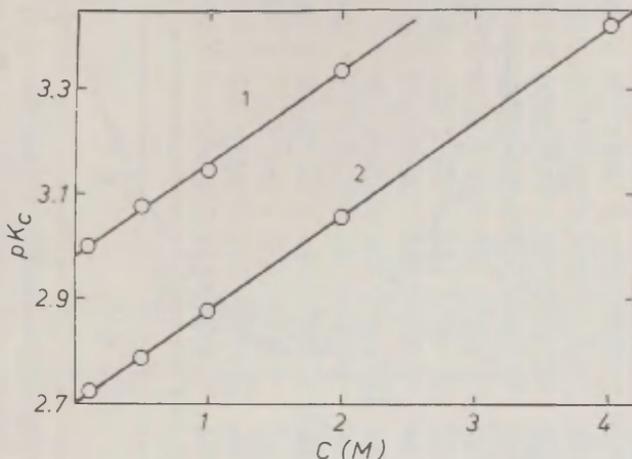
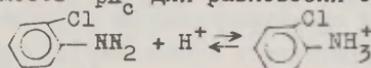


Рис. 1. Зависимость pK_c для равновесия от концентраций хлор-



ида натрия в водных растворах³³ (1 -- при 5°C, 2 -- при 25°C).

нейной обработки значений pK_c в разных растворах I:I-электролитов методом наименьших квадратов, согласно уравнению (10), приведены в табл. I. В качестве регрессионных множителей найдены величины pK_a , $2a_1$ и a_2 . Полученные значения коэффициента $2a_1$ хорошо совпадают с соответствующей теоретической величиной:

$$2a_{1t} = -0.5587 \quad (14)$$

а некоторые систематические отклонения в сторону меньших абсолютных значений вызваны отсутствием данных для разбавленных растворов ($c < 0,1M$), как это следует из модельных вычислительных экспериментов.

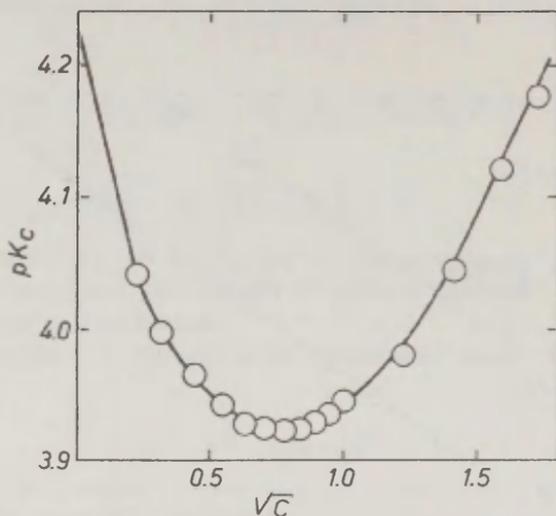


Рис. 2. Зависимость pK_c бензойной кислоты от концентрации хлорида натрия в водном растворе при $25^{\circ}C$. Кругами обозначены экспериментальные значения⁴³, сплошная линия соответствует уравнению (10) со значением параметра $\Delta a_2 = 0,252$.

Поэтому, на наш взгляд, более оправдана статистическая обработка данных в рамках однопараметрового уравнения:

$$Y \equiv pK_c - 2a_{1t} \sqrt[3]{c} = pK_a + \Delta a_2 \cdot c, \quad (15)$$

где использовано теоретическое значение $2a_{1t}$ (14) в члене электростатической избыточной свободной энергии, вычтенной из экспериментального значения pK_c в коррелируемой величине Y . Пример линейной зависимости (15) приведен на рис. 3. Хорошо видно соблюдение этой линейности в пределах различий

Таблица I

Результаты статистической обработки данных pK_c карбоновых кислот в водных растворах методом наименьших квадратов, согласно уравнению (10)

№ пп	Кислота	Элек- тролит	pK_a	$2a_1$	Δa_2	а		б		в Ссыл- ка
						r	s	s ₀	с	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1.	НСООН	NaCl	3.771±0.017	-0.545±0.029	0.258±0.010	0.9985	0.007	0.025	37.	
		KCl	3.750±0.008	-0.494±0.014	0.270±0.005	0.9998	0.003	0.003	37.	
2.	CH ₃ COOH	NaCl	4.782±0.052	-0.550±0.065	0.281±0.013	0.9997	0.010	0.015	38.	
		NaCl	4.754±0.006	-0.499±0.014	0.250±0.006	0.9979	0.007	0.025	39.	
		NaCl	4.776±0.006	-0.493±0.012	0.271±0.004	0.9996	0.006	0.011	40.	
		KCl	4.742±0.023	-0.474±0.029	0.280±0.006	0.9999	0.004	0.006	39.	
		KCl	4.763±0.004	-0.450±0.009	0.269±0.004	0.9997	0.004	0.010	40.	
3.	C ₂ H ₅ COOH	NaCl	4.883±0.013	-0.498±0.014	0.256±0.007	0.9993	0.005	0.017	37.	
4.	C ₃ H ₇ COOH	NaCl	4.822±0.012	-0.501±0.020	0.256±0.007	0.9994	0.005	0.016	37.	
5.	(CH ₃) ₂ CHCOOH	KCl	4.861±0.012	-0.504±0.021	0.267±0.007	0.9994	0.005	0.015	37.	
6.	C ₄ H ₉ COOH	NaCl	4.847±0.012	-0.528±0.020	0.263±0.007	0.9994	0.005	0.015	37.	
7.	(CH ₃) ₃ CCOOH	NaCl	5.058±0.026	-0.547±0.044	0.246±0.015	0.9956	0.010	0.042	37.	
8.	C ₅ H ₁₁ COOH	NaCl	4.852±0.020	-0.506±0.027	0.255±0.009	0.9989	0.006	0.021	37.	
9.	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ COOH	NaCl	4.840±0.011	-0.475±0.019	0.247±0.006	0.9995	0.004	0.015	37.	

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10.	$C_6H_{13}COOH$	NaCl	4.867 ± 0.013	-0.515 ± 0.022	0.259 ± 0.007	0.9993	0.005	0.017	37.
11.	$ClCH_2COOH$	NaCl	2.845 ± 0.010	-0.500 ± 0.017	0.235 ± 0.006	0.9994	0.004	0.016	41.
12.	$BrCH_2COOH$	NaCl	2.884 ± 0.015	-0.444 ± 0.026	0.215 ± 0.008	0.9984	0.006	0.025	42.
13.	$I CH_2COOH$	NaCl	3.166 ± 0.016	-0.492 ± 0.027	0.251 ± 0.009	0.9989	0.006	0.021	42.
14.	$OHCH_2COOH$	NaCl	3.852 ± 0.014	-0.530 ± 0.024	0.227 ± 0.008	0.9982	0.006	0.027	41.
15.	$Cl(CH_2)_2COOH$	NaCl	4.124 ± 0.011	-0.520 ± 0.019	0.255 ± 0.006	0.9994	0.004	0.016	42.
16.	$Br(CH_2)_2COOH$	NaCl	4.027 ± 0.017	-0.532 ± 0.029	0.258 ± 0.010	0.9985	0.007	0.024	42.
17.	$I(CH_2)_2COOH$	NaCl	4.096 ± 0.004	-0.507 ± 0.006	0.253 ± 0.002	0.9999	0.001	0.005	42.
18.	C_6H_5COOH	NaCl	4.234 ± 0.025	-0.507 ± 0.005	0.232 ± 0.019	0.9943	0.007	0.076	43.
		KCl	4.225 ± 0.002	-0.507 ± 0.004	0.243 ± 0.001	0.9999	0.001	0.004	43.
19.	$C_6H_5CH_2COOH$	NaCl	4.327 ± 0.008	-0.522 ± 0.014	0.250 ± 0.005	0.9996	0.003	0.012	43.
		KCl	4.322 ± 0.006	-0.505 ± 0.010	0.265 ± 0.003	0.9999	0.002	0.007	43.
20.	$C_6H_5(CH_2)_2COOH$	NaCl	4.702 ± 0.005	-0.545 ± 0.009	0.265 ± 0.003	0.9999	0.002	0.008	43.
		KCl	4.706 ± 0.021	-0.549 ± 0.038	0.292 ± 0.013	0.9990	0.018	0.025	43.
21.	$2-OH-C_6H_4COOH$	KCl	3.068 ± 0.020	-0.538 ± 0.034	0.241 ± 0.011	0.9972	0.008	0.034	43.
22.	$3-OH-C_6H_4COOH$	NaCl	4.196 ± 0.018	-0.565 ± 0.030	0.249 ± 0.009	0.9979	0.007	0.029	43.
		KCl	4.193 ± 0.015	-0.538 ± 0.026	0.247 ± 0.008	0.9986	0.006	0.024	43.

а -- коэффициент корреляции

б -- стандартное отклонение

в -- нормированное стандартное отклонение

$$\varepsilon_0 = \sqrt{\frac{s_0^2}{\sigma^2}}, \text{ где}$$

σ^2 -- дисперсия коррелируемой величины.

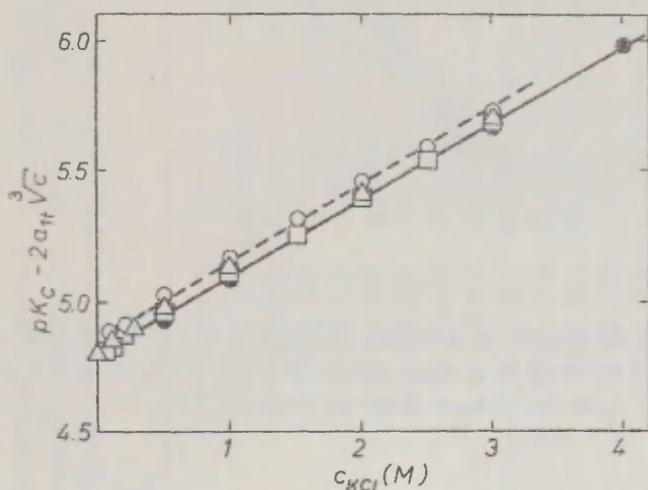


Рис. 3. Зависимость функции $Y = pK_c - 2a_{1t}\sqrt[3]{C}$ для уксусной кислоты в водных растворах при 25°C от концентрации добавок хлористого калия.

в значениях pK_c , определенных разными авторами. Результаты обработки данных по уравнению (15) методом линейных наименьших квадратов приведены в табл. 2. Отметим, что большинство статистических показателей (особенно ошибка оценки pK_a , коэффициент корреляции r и нормированное стандартное отклонение ε_0), полученные в этой обработке, лучше соответствую-

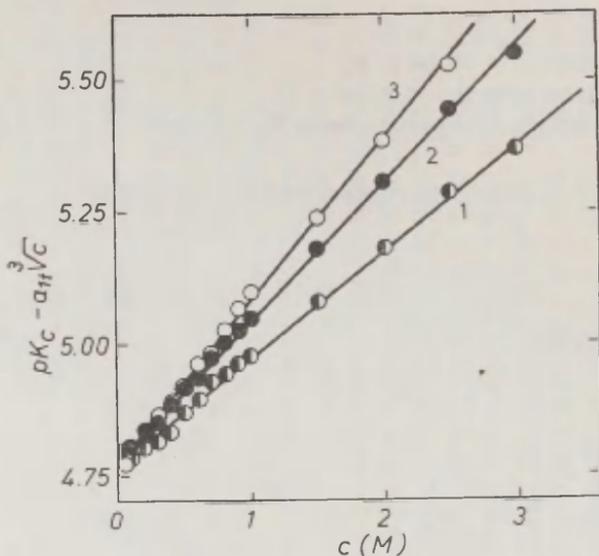


Рис. 4. Зависимость функции $Y = pK_c - a_{lt} \sqrt[3]{c}$ для уксусной кислоты в водных растворах при 25°C от концентрации добавок разных электролитов (1 - KCl, 2 - NaCl, 3 - LiCl).

ющих значений, полученных исходя из двухпараметрового подхода (I0). Поэтому можно считать более обоснованным использование уравнения (I5), особенно в случае ограниченного числа данных.

Параметры Δa_2 , описывающие неионную составляющую в избыточной свободной энергии компонентов кислотно-основного равновесия, являются приблизительно постоянными, при условии постоянства состава фонового электролита (ср. табл. 2). Если вспомнить определение этого параметра (см. уравнения (6), (I7) и (I0)), то это означает, что в указанных условиях разность в удельных объемах V_s нейтральной кислоты и соответствующего аниона

$$V_s(\text{RCOOH}) - V_s(\text{RCOO}^-) \cong \text{const} \quad (16)$$

Таблица 2

Результаты статистической обработки данных pK_c карбоновых кислот в водных растворах методом наименьших квадратов, согласно уравнению (15)

№№ п/п	Кислота	Элект- ролит	pK_a	a_2	r	a	b	s_o^B	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1.	$HCOOH$	NaCl	3.768 ± 0.004	0.257 ± 0.002	0.9998	0.006	0.008	37.	
2.		KCl	3.776 ± 0.003	0.284 ± 0.002	0.9999	0.005	0.006	37.	
2.	CH_3COOH	NaCl	4.773 ± 0.007	0.279 ± 0.002	0.9999	0.009	0.008	38.	
		NaCl	4.779 ± 0.006	0.279 ± 0.005	0.9989	0.015	0.017	39.	
		NaCl	4.797 ± 0.004	0.286 ± 0.002	0.9998	0.010	0.008	40.	
		KCl	4.792 ± 0.005	0.293 ± 0.002	0.9999	0.006	0.005	39.	
		KCl	4.800 ± 0.006	0.303 ± 0.005	0.9992	0.014	0.016	40.	
3.	C_2H_5COOH	NaCl	4.906 ± 0.004	0.269 ± 0.002	0.9998	0.006	0.008	37.	
4.	C_3H_7COOH	NaCl	4.845 ± 0.004	0.268 ± 0.002	0.9998	0.006	0.007	37.	
5.	$((CH_3)_2CHCOOH$	NaCl	4.872 ± 0.003	0.260 ± 0.002	0.9999	0.005	0.007	37.	
6.	C_4H_9COOH	NaCl	4.853 ± 0.003	0.266 ± 0.002	0.9999	0.004	0.006	37.	
7.	$(CH_3)_3CCOOH$	NaCl	5.054 ± 0.006	0.244 ± 0.003	0.9995	0.009	0.013	37.	
8.	$C_5H_{11}COOH$	NaCl	4.886 ± 0.004	0.266 ± 0.002	0.9998	0.006	0.008	37.	
9.	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2COOH$	NaCl	4.877 ± 0.004	0.268 ± 0.003	0.9997	0.007	0.009	37.	
10.	$C_6H_{13}COOH$	NaCl	4.881 ± 0.003	0.267 ± 0.002	0.9999	0.005	0.007	37.	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
11.	ClCH_2COOH	NaCl	2.868 ± 0.003	0.247 ± 0.002	0.9998	0.005	0.007	41.
12.	BrCH_2COOH	NaCl	2.939 ± 0.006	0.245 ± 0.004	0.9993	0.011	0.015	42.
13.	ICH_2COOH	NaCl	3.193 ± 0.004	0.266 ± 0.003	0.9997	0.007	0.009	42.
14.	OHCH_2COOH	NaCl	3.857 ± 0.003	0.230 ± 0.002	0.9998	0.005	0.008	41.
15.	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	NaCl	4.135 ± 0.003	0.261 ± 0.002	0.9999	0.004	0.006	42.
16.	$\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	NaCl	4.031 ± 0.004	0.260 ± 0.002	0.9996	0.009	0.011	42.
17.	$\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	NaCl	4.114 ± 0.002	0.264 ± 0.001	0.9999	0.003	0.004	42.
18.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	NaCl	4.251 ± 0.004	0.245 ± 0.004	0.9996	0.006	0.017	43.
		KCl	4.242 ± 0.002	0.254 ± 0.001	0.9999	0.003	0.005	43.
19.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	NaCl	4.337 ± 0.002	0.255 ± 0.001	0.9999	0.003	0.005	43.
		KCl	4.342 ± 0.002	0.276 ± 0.001	0.9999	0.004	0.005	43.
20.	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	NaCl	4.699 ± 0.001	0.263 ± 0.001	0.9999	0.002	0.003	43.
		KCl	4.700 ± 0.004	0.289 ± 0.003	0.9998	0.007	0.010	43.
21.	2-ОН- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	KCl	3.069 ± 0.004	0.241 ± 0.002	0.9997	0.007	0.010	43.
22.	3-ОН- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	NaCl	4.181 ± 0.004	0.241 ± 0.002	0.9997	0.007	0.010	43.
		KCl	4.194 ± 0.003	0.247 ± 0.002	0.9998	0.005	0.008	43.

а--в См. соответствующие примечания в табл. I.

практически не зависит от структуры конкретной карбоновой кислоты. Небольшие отклонения от этого постоянства наблюдаются в случае таких кислот, в которых полярный заместитель расположен близко к карбоксильной группе. Доказательство существенности этих отклонений требует особых прецизионных экспериментальных исследований.

Однако значения наклона Δa_2 несомненно зависят от природы фонового электролита (см. рис. 4). В этом нет ничего особенного, так как и в случае самих чистых электролитов величины v_s (определяющие значения Δa_2) неаддитивны параметрам от составных частей в растворе, а для них характерно наличие перекрестных членов, пропорциональных произведениям вкладов частиц разного типа. Детальный анализ структурной зависимости величин Δa_2 в случае разных химических реакций будет изложен в наших дальнейших работах, на основе более обширного экспериментального материала.

Автор выражает свою благодарность В.А. Цальму за дискуссию и Х. Кууре за техническую помощь.

Литература

1. J.N. Brønsted, Z. phys. Chem., 102, 69 (1922).
2. J.N. Brønsted, Z. phys. Chem., 115, 337 (1925).
3. N. Bjerrum, Z. phys. Chem., 108, 82 (1924).
4. G. Scatchard, Chem. Revs., 10, 229 (1932).
5. A.R. Olsen, T.R. Simonsen, J. Chem. Phys., 17, 1167 (1949).
6. C.W. Davies, I.W. Williams, Trans. Farad. Soc., 54, 1547 (1958).
7. A. Indelli, Isr. J. Chem., 9, 301 (1971).
8. V.K. LaMer, M.E. Kammer, J. Am. Chem. Soc., 57, 2662 (1935).
9. E.A. Moelwyn-Hughes, The Chemical Statics and Kinetics of Solutions, Academic Press, London, 1971.
10. Дж. Гордон. Органическая химия растворов электролитов. "Мир", М., 1979.
11. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. Кинетика реакций в жидком состоянии. "Химия", М., 1973.

12. Е.С. Рудаков. Реакц. способн. орг. соед., 7, 779 (1970).
13. Е.С. Рудаков. Докл. АН СССР, 275, 666 (1984).
14. В.А. Пальм, Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт, М.М. Карельсон, И.А. Коппель. Реакц. способн. орг. соедн., 10, 223 (1973)
15. С.W. Davies, Ion Association, Butterworth, London, 1962.
16. А.Ф. Воробьев. "12-й Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ., № 3, М., 1981, 171.
17. М. Eigen, Discuss, Farad. Soc., 24, 25 (1957).
18. L. Blandamer, T.E. Gough, M.C.R. Symons, Trans. Farad. Soc., 62, 269 (1966).
19. G.H. Nancollas, A.C. Park, J. Phys. Chem., 71, 3678 (1967).
20. A.I. Popov, Rev. Pure Appl. Chem., 41, 275 (1975).
21. D.W. James, R.L. Frost, Aust. J. Chem., 35, 1793 (1982).
22. Н. Yokoyama, Н. Yamatera, Bull. Chem. Soc. Japan, 54, 2286 (1981).
23. Г.Р. Аллахвердов. Ж. физ. химии, 59, 76 (1985).
24. H.S. Frank, P.T. Thompson, гл. 8 в "Structure of Electrolytic Solutions", Ed. W.J. Hamer, J. Wiley and Sons, New York, 1959.
25. I. Ruff, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, 73, 1858 (1977).
26. T. Hurlen, Acta Chem. Scand., A35, 587 ((1981).
27. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед., 21, 168 (1984).
28. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Реакц. способн. орг. соед., 21, 339 (1984).
29. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соед., 22, 361 (1985).
30. K. Arakawa, K. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 303 (1969).
31. F.A. Long, D. McIntyre, J. Am. Chem. Soc., 76, 3240 (1954).
32. M.A. Paul, J. Am. Chem. Soc., 76, 3236 (1954).
33. A. Aboul-Seoud, M. El-Hares, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 83, 1247 (1964).
34. A. Aboul-Seoud, J.A.S. Mansour, Bull. Soc. Chim. Belg., 79, 617 (1970).
35. E. Chase, M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., 53, 2589 (1931).

36. X. Куура, М.М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соедин., 22, 218 (1985).
37. E. Larsson, B. Adell, Z. phys. Chem., A156, 381 (1931).
38. A. von Kiss, A. Urmanczy, Z. phys. Chem., A171, 257 (1935).
39. H.S. Harned, R.W. Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 55, 652, 2379 (1933).
40. S. Kilpi, A. Meretoja, Z. phys. Chem., A179, 371 (1937).
41. E. Larsson, B. Adell, Z. phys. Chem., A157, 342 (1931).
42. E. Larsson, Z. phys. Chem., A165, 53 (1933).
43. E.G. Brockman, M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., 56, 1483 (1934).
44. B. Adell, Z. phys. Chem., A185, 161 (1940).
45. H.S. Harned, R.W. Ehlers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1350 (1932).
46. E. Larsson, B. Adell, Z. phys. Chem., A156, 352 (1931).
47. H.M. Dawson, W. Lawson, J. Chem. Soc., 1929, 1217
48. M. Kilpatrick, D. Evans, J. Am. Chem. Soc., 75, 586 (1953).
49. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соедин., 22, 373 (1985).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, В.А. Пальм. Исследование кинетики щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты. XIV. Обсуждение результатов кинетических измерений в 80% диметилсульфоксиде.	265
П.К. Пыльдоя, Т.Ф. Вийк. Вычисление потенциала ионизации по числу взаимодействий между структурными единицами. 4. Алкены и циклоалкены.....	295
В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Ю.В. Иванов, Т.М. Скотникова, Б.Е. Зайцев. О тонкой структуре π , π^* -полосы поглощения 9,10-актрахинона.	309
В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев. Влияние растворителей на положение π 1, π^* -полосы поглощения моно/алкил,фенил/аминоактрахинонов.....	319
А. Туулметс, М. Хырак, К. Сарв, Э. Ааресильд. Взаимодействие бутилбромида с магнием в присутствии бутилового эфира. Новые детали механизма реакции.	330
М.М. Карельсон, Т. Сепп. Структурная теория растворов электролитов. III. Коэффициенты активности 1:2 и 2:1 электролитов в водных растворах.	339
М.М. Карельсон. О распределении ионов в растворах электролитов.	361
М.М. Карельсон. Линейности свободных энергий параметров взаимодействия между ионами и растворителем.	373
М.М. Карельсон. Первичный солевой эффект на кислотно-основные равновесия.	388

Г руб. 20 коп.