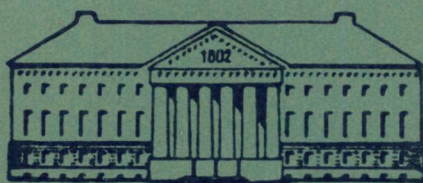


TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893. a. VIINIK 384 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
(KEEMILINE ANALÜÜS)

ТРУДЫ ПО ХИМИИ
(ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)
X (2)



ТАРТУ 1976

TARTU RIIKLIKU ULIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

Alustatud 1893. a.

Vihik 384 Выпуск

Основаны в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD

(KEEMILINE ANALÜÜS)

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

(ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

X (2)

TARTU 1976

Редакционная коллегия: У. Пальм (ответственный редактор), В. Паст,
В. Пальм, Л. Суйт, Ю. Халдна, М.-Л. Аллсалу, Т. Илометс.

ОЧИСТКА ХЛОРИДА НАТРИЯ С ПОМОЩЬЮ КАТИОНИТА КБ-4

Х. Вахметс, Л. Суйт

Кафедра аналитической химии

Изучена возможность очистки 3,2–4,4 *N* водных растворов хлорида натрия, содержащего $n \cdot 10^{-2}$ % ионов железа(III) и меди(II) с применением катионита КБ-4-На.

Обнаружено, что с использованием метода последовательного контакта и противотока сосудов можно без особых мер предосторожности осуществить 10^4 – 10^5 -кратную очистку соли. В условиях противотока сосудов разбавление очищаемого раствора незначительно в отличие от метода последовательного контакта.

Галогениды щелочных металлов высокой степени чистоты имеют большое практическое значение. Они используются, например, при выращивании акустических монокристаллов, при получении светящихся составов и т. д. Для их очистки применены разнообразные методы, основанные на многоступенчатом перераспределении веществ в двухфазных системах с использованием различий в константах равновесий или скоростей процессов основного иона и примеси [1–12]. Среди этих методов определенное значение имеют также ионообменные, отличаясь относительной простотой [8–12]. По литературным данным хлорид натрия очищается некоторыми методами (зонная плавка, экстракция) труднее, чем остальные галогениды щелочных металлов [6–7]. Своеобразие ионообменного метода может создавать лучшие возможности для очистки именно этой соли.

В настоящей статье изложены результаты использования сорбционных свойств монофункционального карбоксильного катионита КБ-4-На для очистки растворов хлорида натрия от примесей ионов железа(III) и меди(II). Опыты по очистке проводились в 24-ячеечной установке, сконструированной одним из авторов [11]. Это несколько видоизмененный лабораторный вариант

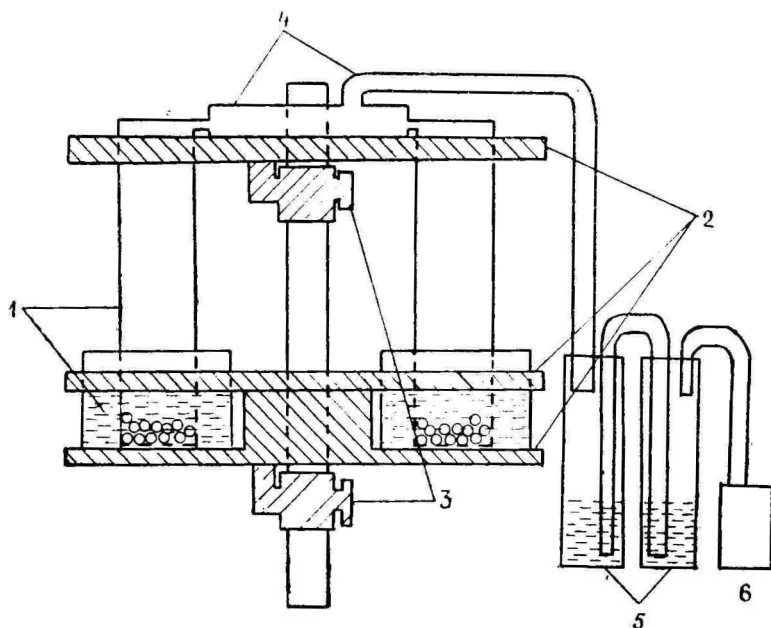


Рис. Схема установки. 1 — ячейка с длиной 270 мм и $\text{Ø}=25$ мм; 2 — деревянные лакированные диски для поддержания ячеек ($\text{Ø}=500$ мм); 3 — винты для регулирования высоты и положения дисков; 4 — распределитель воздуха ($\text{Ø}=210$ мм); 5 — склянки для очистки воздуха; 6 — насос.

«метода корзи́н» [13]. Схема установки изображена на рисунке. Ячейки, содержащие по 10 мл (41,6 мг-экв) влажного катионита КБ-4 с диаметром зерен 0,5—1,0 мм, изготовлены из полиэтиленовой трубки. Внизу и сверху ячейки прикреплена толстая полиэтиленовая пленка. В дне ячейки просверлено 300 отверстий с диаметром $\sim 0,1$ мм. В ее верхнюю часть впаяна полиэтиленовая трубка ($\text{Ø} 13$ мм), при помощи которой ячейка присоединена к распределителю воздуха. Последний изготовлен из полистирола.

Контактирование раствора с ионообменником осуществлялось медленным чередующимся отсасыванием и вдуванием очищенного воздуха, в результате чего раствор медленно всасывался и высасывался из катионита. Оба процесса длились по 30 сек и окончились пропусканьем небольшого количества воздуха, предусмотренного для перемешивания растворов. Многоступенчатость ионообменных процессов обеспечивалась периодическим перемещением ячеек (1 раз в каждые 30 мин). Очищаемые и регенерирующие растворы (соответственно 25 и 30 мл) находились в химических устойчивых стаканах объемом 50 мл. Программы управления

процессами составлены так, что очистка растворов хлорида натрия и регенерация Na-формы катионита происходят одновременно. Для введения системы в стационарный режим до использования ионообменника для очистки проводился дополнительный цикл регенерации катионита, проведенный согласно программе основного цикла. Наиболее благоприятные условия для очистки растворов хлорида натрия установлены нами ранее [14]. Исходные растворы приготовлены из хлорида натрия («ос. ч.») и аликвотных объемов стандартных растворов хлоридов железа(III) и меди(II). Начальное содержание ионов в очищаемых растворах составляло 46 мг железа(III) и 53 мг меди(II) на литр, что соответствует степени чистоты раствора $4,6 \cdot 10^{-3}$ и $5,3 \cdot 10^{-3}\%$ по объему. При проведении второй серии опытов содержание ионов тяжелых металлов было в 10 раз меньше. Для предотвращения загрязнения растворов металлические части установки окутывались полиэтиленовой пленкой, а ее очищающая часть помещалась в полиэтиленовый футляр. Растворы сохраняли в боксе в полиэтиленовых банках.

Содержание хлорида в растворах определялось аргентометрически по методу Мора, содержание кислоты — на рН-метре ЛПУ-01 при помощи стеклянного электрода или титриметрически, если $[H] \geq 10^{-2}$ г-ионов/л. Концентрирование и определение содержания примесей осуществлялось с применением экстракционно-фотоколориметрических методов: железа(III) при использовании батофенантролина [15] и меди(II) — диэтилдитиокарбамината свинца [16—17]. Оптические плотности отфильтрованных растворов (25 мл) измерялись на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56 соответственно при $\lambda = 490$ и 436 нм в кюветах на 50 мл. Калибровочные кривые, составленные по методу наименьших квадратов, описываются уравнениями $A_{Fe} = 0,1158x + 0,0004$ и $A_{Cu} = 0,0293x + 0,0120$. Основной закон колориметрии выполнялся при содержаниях ≤ 19 мкг железа(III) и ≤ 21 мкг меди(II) в измеренном объеме. Содержания $\leq 0,1$ мкг оставались ниже чувствительности методов. Все примененные реагенты были очищены от ионов железа(III) и меди(II) с применением тех же методов. В качестве делительных воронок служили полиэтиленовые бутылки объемом 1 л, которые были снабжены кранами, изготовленными из фторопласта.

Экспериментальные результаты очистки растворов хлорида натрия и регенерации рабочей формы катионита приведены в таблицах 1 и 2. Все они получены по данным двух серий опытов. При статической обработке результатов использован уровень значимости в 5%. На основании их можно сделать заключение о полной применимости катионита КБ-4-На для очистки относительно концентрированных растворов хлорида натрия. Достигнутая глубина очистки $-n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-7}\%$ (в пересчете на сухую соль) и на половину порядка выше в расчете на концентрацию раствора

Условия очистки растворов хлорида натрия и регенерации катионита КБ-4-На

Таблица 1

№ серии опытов	Исходные условия очистки соли			Условия очистки раствора			Результаты очистки раствора хлорида натрия				DNa		
	концентрация, моль/л	pH раствора	содержание примесей в соли, % · 10 ²	метод	программа	число контактов	pH равновесного раствора	содержание примесей, мкг/л		разбавление раствора по изменению		% потерянной соли на ячейку	
		железо(III)						медь(II)	железо(III)	медь(II)	объема		[Cl ⁻]
1	4,20	1,8	1,86	2,1	1	1	6,2	11 ± 10	274 ± 39	1,4	3,3	3,6	0,99
2	4,35	1,30	1,19	0,21	1	6	5,1	0,2	99 ± 21	1,4	2,6	2,8	0,99
3	3,20	2,0	2,47	2,83	1	6	6,0	82 ± 65	324 ± 55	1,6	2,7	3,3	0,99
4	3,20	2,0	2,46	2,83	2	4	1,5	(19 ± 2) · 10 ²	(45 ± 8) · 10 ²	1,1	1,4	1,3	0,00
5	3,20	2,0	2,46	2,83	2	4	3,8	285 ± 116	700 ± 705	1,3	1,6	1,9	0,36
6	4,24	1,8	1,86	2,14	2	3	4,7	252 ± 68	753 ± 35	1,4	1,6	1,3	0,38
7	4,20	1,4	1,88	2,17	противоточный			7,3	13,6 ± 0,6	1,3	1,1	1,1	1,00
8	4,20	1,4	1,88	2,17	3	1	4,3	8,6 ± 0,6	71 ± 5	1,1	1,3	0,5	1,00

Таблица 2

Результаты очистки хлорида натрия

№№	% примеси после очистки при пересчете на				Кратности очистки			
	сухую соль		объем раствора		соли		раствора	
	Fe(III)	Cu(II)	Fe(III)	Cu(II)	Fe(III)	Cu(II)	Fe(III)	Cu(II)
1	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^3$	59,77	4182	193,4
2	$<2 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	>9258	21,48	$>2,3 \cdot 10^4$	53,53
3	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$4,74 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$	205,4	59,91	560,9	163,6
4	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	1,78	0,861	2,434	1,178
5	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$7,01 \cdot 10^{-5}$	102,6	48,14	158,6	75,71
6	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$7,53 \cdot 10^{-5}$	115,5	44,48	182,5	70,38
7	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^3$	$>3,06 \cdot 10^4$	$4,15 \cdot 10^3$	$>3,78 \cdot 10^4$
8	$4,72 \cdot 10^{-6}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^3$	583	$5,33 \cdot 10^3$	749

— превышает результаты применения классических методов [1—7]. Следует отметить, что все приведенные результаты получены на основе анализа только растворов. Процессы кристаллизации могут дополнительно повысить степень очистки продукта.

Из методов очистки лучшим является противоточный. Потеря соли при 4,20 *N* концентрации составляет 1,1% от исходного на ячейку. Серьезным недостатком последовательного метода по сравнению с противоточными является сильное разбавление очищенных растворов из-за изменения степени набухаемости катионита, а также значительно большая потеря соли (табл. 1).

Преследуя цели глубокой очистки растворов хлорида натрия, чрезвычайно важно, чтобы сорбционные процессы проводились в условиях доминирования Na-формы. Доли диссоциирующей формы слабокислотного катионита (α_{Na}) вычислялись по исправленному уравнению Гендерсона-Хасселбаха [18]:

$$\lg \frac{1 - \alpha_{Na}}{\alpha_{Na}} = \frac{1}{n} (pK_0 - \beta \lg \mu - pH).$$

Рассчитанные по данным pH и μ и экс-

периментально установленные (по данным изменения концентраций растворов кислоты и щелочи) величины α_{Na} не всегда удовлетворительно согласовывались. Величины α_{Na} , приведенные в таблице 1, найдены расчетным путем.

В заключение считаем своей приятной обязанностью выразить благодарность старшему инженеру кафедры аналитической химии Тартуского государственного университета А. Когеру за помощь при изготовлении и налаживании установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тоуата Т., Bull. Soc. Salt Sci. Japan, 9, 124 (1955) [РЖХим. 1956, № 18,57769].
2. Золотов Ю., Кузьмин Н., Ламбрин В., Тр. Комиссии по аналит. химии, 15. «Наука», М., 51, (1965).
3. Höpfigschmidt O., Goubeau J., Z. anorg. Chem., 163, 93 (1927).
3. Божевольнов Е., Трусов В., Материалы V совещания по люминесценции. Тарту, 1957, с. 347.
5. Смирнова О., Рыбкин Ю., Врублевская С., Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, 1968, с. 187.
6. Дистанов Б., Кресальская Л., Степанова Н., Киприянов С., Ж. неорган. химии, 7, 1464 (1962).
7. Gründing H., Wassermann E., Z. Phys., 176, 293 (1963).
8. Тарковская И., Емельянов В., Рубаник С., Старженко Д., Синтез и свойства ионообменных материалов. «Наука», М., 1968, с. 248.
9. Vosholt J., J. Chromatogr., 21, 286 (1966).
10. Сенявин М., ЖВХО им. Менделеева, 13, 542 (1968).
11. Суйт Л., Канд. дисс. Тарту, 1964.
12. Салдадзе К., Шейнина Е., Хроматография, ее теория и применение. Изд. АН СССР. 1960, М., с. 33.

13. Холлис Р., Мак-Артур К., Химия ядерного горючего. Сб. статей ГНТИ. М., 1956, с. 17.
14. Риканд М., Вахеметс Х., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 130 (1974).
15. Gahler H., Hammer R., Schubert R., *Analyt. Chem.*, **33**, 1937 (1966).
16. Kovarik M., Vinš V., *Z. analyt. Chem.*, **147**, 401 (1955).
17. Claassen A., Basting L., *Z. analyt. Chem.*, **153**, 30 (1956).
18. Табидзе З., Яхонтова Л., Брунс Б., Салдадзе К., Пластические массы, **3**, 33 (1963).

Поступила: 3/VII 1974 г.

NAATRIUMKLORIIDI PUHASTAMINE KATIONIIDI КБ-4 ABIL

H. Vahemets, L. Suit

Resümee

Uuriti 3,2—4,4 *N* naatriumkloriidi vesilahuste puhastamisvõimalusi raud(III)- ja vask(II)-ioonidest kationiidi КБ-4—Na abil. Leiti, et päri- ja vastuvoolumeetodil võib suhteliselt kergesti saada soola puhtusastmega 10^{-6} — $10^{-7}\%$.

PURIFICATION OF SODIUM CHLORIDE BY USE OF КБ-4

H. Vahemets, L. Suit

Summary

The possibilities of purification of 3,2—4,4 *N* solutions of sodium chloride from the impurities of iron(III) and copper(II) by means of a monocarboxylic cation exchanger КБ-4 and step-wise and counter-current methods have been studied.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ГЛУБИНУ РЕГЕНЕРАЦИИ Na-ФОРМЫ КАТИОНИТА ОТ ПОЛИЗАРЯДНЫХ ИОНОВ

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин

Кафедра аналитической химии

Путем составления экспериментальных зависимостей типа $p \frac{c_M}{S_M} - p\text{H}_{l-i}L^{i-}$ и $p \frac{c_M}{S_M} - p \frac{[\text{Me}]}{S_{\text{Me}}}$ и сравнения

экспериментальных и рассчитанных данных обсуждаются факторы, влияющие на глубину десорбции ионов железа(III) и меди(II) из сильнокислотного катионита КУ-2 с применением разнообразных регенерирующих систем.

В настоящей статье продолжается обобщение результатов ([1—3], рис. 1—2), полученных при изучении процесса десорбции милли- и микрограммовых количеств ионов железа (III) и меди (II) из (Na, H)-формы сильнокислотного катионита КУ-2. Основой для обсуждения являются экспериментальные зависимости типа $p \frac{c_M}{S_M} - p\text{H}_{l-i}L^{i-}$, $p \frac{c_M}{S_M} - p \frac{[\text{Me}]}{S_{\text{Me}}}$ и рассчитанные ионные составы растворов. Основные предположения для этого приведены ранее [2—3].

Изучение влияния образования хлоридных комплексов на степень десорбции ионов тяжелых металлов показало, что процессы образования малостойчивых комплексов имеют второстепенное значение, которое выявляется, прежде всего, при очистке образцов с $P_M \geq n \cdot 10^{-1}$. Кроме приведенных ранее результатов использования хлоридсодержащих систем [2], необходимо отметить следующее. Коэффициенты десорбции $K_M^{\text{Me}} = \frac{[M]}{S_M} \left(\frac{S_{\text{Me}}}{[\text{Me}]} \right)^z$, вычисленные из экспериментально определенных суммарных коэффициентов обмена при учете коэффициента побочных ре-

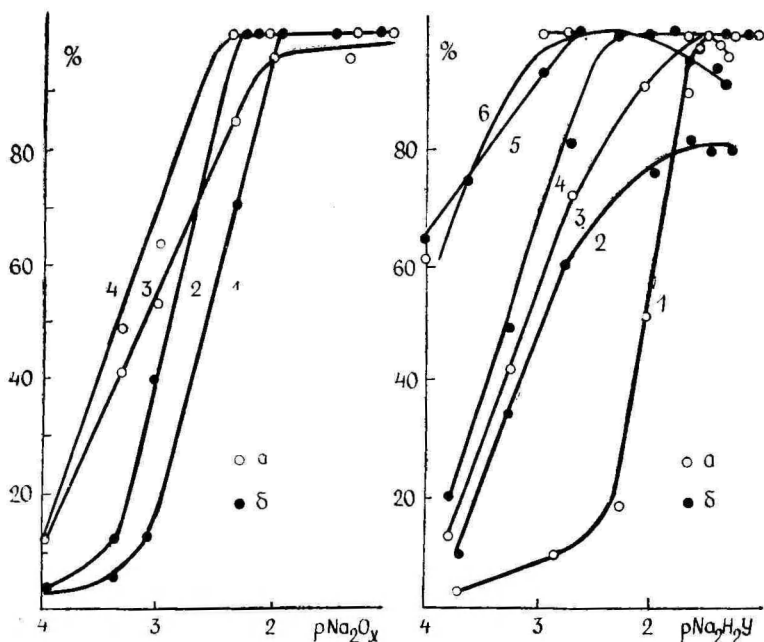


Рис. 1. Зависимости десорбции ионов железа(III) (а) и меди (II) (б) от молярной концентрации оксалата натрия в системе лиганд—хлорид натрия—вода при $P_M = n \cdot 10^{-1}$, $P_H = 5$, $v : v_H = 20$. 1, 3 $[NaCl]^0 = 0,0161$ M; 2, 4: $[NaCl]^0 = 0,0806$ M.

Рис. 2. Зависимости десорбции ионов железа(III) (а) и меди(II) (б) от молярной концентрации комплексона III в системе лиганд—хлорид натрия—вода при $P_M = n \cdot 10^{-1}$; $P_H = 5,0$, $v : v_H = 20$. 1, 4: $[NaCl]^0 = 0,0016 - 0,0018$ M; 2, 3: $[NaCl]^0 = 0,1610 - 0,1887$ M; 5 и 6: $[NaCl]^0 = 0,8056$ M.

акций (рассчитанных величин $(\sigma_0)_M$), имеют следующие числовые значения: $\lg K_{Fe}^{Me} = 0,0 \pm 0,5$ ($\alpha = 0,95$, $n = 10$) и $\lg K_{Cu}^{Me} = 1,23 \pm 0,08$ ($\alpha = 0,95$, $n = 71$). Ионы железа(III) во многих случаях десорбируются частицами, несущими заряд $+1,8$ [$\lg K_{Fe}^{Me} = -0,22 \pm 0,04$ ($\alpha = 0,95$, $n = 54$)]. Изменение степени окисления мы не считаем вероятной причиной явления, поскольку это доказывают результаты применения разнообразных комплексообразующих реагентов [1—3]. Сравнение результатов рассчитанных ионных составов исходных и равновесных растворов создает основу для предположения, что ионы тяжелых металлов, особенно железа(III), могут поглощаться катионитом в виде нескольких форм. Так, например, в исходных условиях сорбции железа(III) и меди(II) в растворе присутствуют хлоридные комплексы ($\bar{i}_{Fe-Cl} = 1,13$, $\bar{i}_{Cu-Cl} = 0,07$). В равновесных усло-

виях ионный состав комплексов качественно отличается ($\bar{i}_{\text{Fe-OH}} = 1,4$, $\bar{i}_{\text{Cu-Cl}} = 0,07$, $\bar{i}_{\text{Cu-OH}} = n \cdot 10^{-4}$). При вытеснении ионов тартрат- и оксалатсодержащими растворами также установлено, что при $P_{\text{H}} = 8,5 - 9,5$ примеси десорбируются хуже, чем при остальных содержаниях Н-формы (величины P_{H} варьировали в пределах 3,2—32,1). При учете всех экспериментальных данных применения хлоридсодержащих систем, укладываемых на прямые $P \frac{c_{\text{M}}}{S_{\text{M}}} - P \frac{[\text{Me}]}{S_{\text{Me}}}$, коэффициенты десорбции ионов приобретают следующие числовые значения: $\lg K_{\text{Fe}}^{\text{Me}} = -0,22 \pm 0,05$ ($\alpha = 0,95$, $n = 86$) и $\lg K_{\text{Cu}}^{\text{Me}} = 1,0 \pm 0,2$ ($\alpha = 0,95$, $n = 47$). Пересчеты констант устойчивости комплексов в зависимости от ионной силы среды делались по одной из расширенных форм уравнения Дебая-Хюккеля, рекомендуемой для неассоциированных 1,1-электролитов до их высоких концентраций [4]:

$$(\rho K_i)_{\text{конц.}} = (\rho K_i)_{\text{термодин.}} - \frac{0,512 \sum z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,316 \sqrt{\mu}} + 0,0055 \mu.$$

Исходя из возможности поглощения одной и той же примеси в виде разнозарядных частиц, в настоящей статье применены только молярные концентрации.

С целью составления аналогичных логарифмических зависимостей для органических комплексообразующих реагентов подсчитывались доли отдельных продуктов диссоциации реагентов

$$(a_i) \text{ и комплексов } (\beta_i): a_i = K_{a_i} [\text{H}]^{l-i}; \sum_{i=0}^l K_{a_i} [\text{H}]^{l-i},$$

$\beta_i = \beta_i [\text{L}]^i: \left(\sum_{i=0}^i \beta_i [\text{L}]^i + \sum_{j=1}^j \beta_j [\text{L}]^j + \sum_{k=1}^k \beta_k [\text{X}]^k \right)$ и их концентрации в растворах согласно $[\text{H}_{l-i} \text{L}^{i-}] = c_{\text{L}} a_i$ и $[\text{ML}_i^{z-li}] = c_{\text{M}} \beta_i$. Равновесные концентрации частиц вычислялись путем второго приближения. Влияние ионной силы раствора на константы образования комплексов и протонированных форм лигандов оценивалось

$$\text{по зависимости } (\rho K_i)_{\text{конц.}} = (\rho K_i)_{\text{термодин.}} - \frac{0,512 \sum z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Составление зависимостей типа $P \frac{c_{\text{M}}}{S_{\text{M}}} - P_{\text{H}_{l-i} \text{L}^{i-}}$, элиминирующих влияние содержания H^+ -ионов, отчетливо указывает на значение содержания определенных ионов (H_2T^{2-} , Ox^{2-} , H_3Y^- и H_2Y^{2-}) в равновесном растворе (рис. 3—4). Все кривые, кроме $P \frac{c_{\text{Fe}}}{S_{\text{Fe}}} - P[\text{эн} \cdot 2\text{H}^+]$, проходят ниже кривой $P \frac{c_{\text{M}}}{S_{\text{M}}} - P\text{Cl}^-$. Последние две удовлетворительно совпадают. Ионы железа(III) не

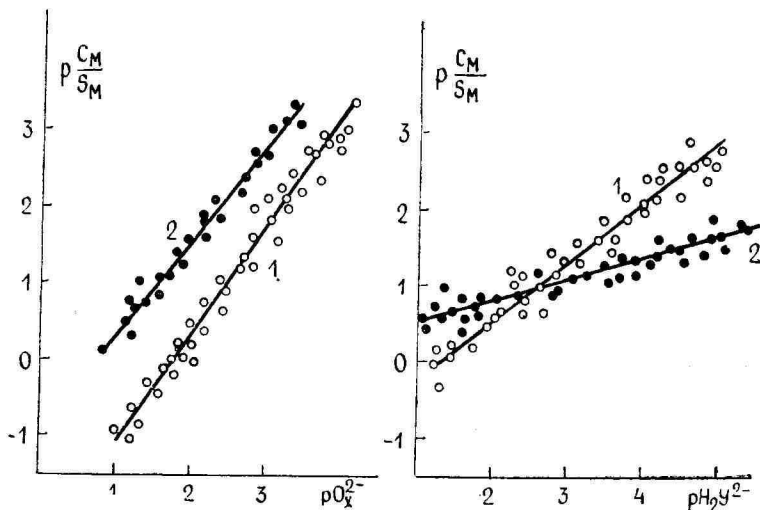


Рис. 3. Зависимости десорбции $r \frac{c_M}{S_M} - pOx^{2-}$ при десорбции ионов железа (III) (1) и меди (II) (2) из образцов с $P_M \leq n \cdot 10^{-1}$.

Рис. 4. Зависимости десорбции $r \frac{c_M}{S_M} - pH_2Y^{2-}$ при десорбции ионов железа (III) (1) и меди (II) (2) из образцов с $P_M \leq n \cdot 10^{-1}$.

образуют комплексов с этилендиамином [5]. Область линейности и наклон прямых, а также наименьшие концентрации реагентов, при которых экспериментальные точки укладываются на прямые, зависят от ионов и реагентов. Дополнительно к результатам рис. 3—4 и [3] можно привести еще следующие интервалы линейности: $0,1 \leq p[эн \cdot 2H^+] \leq 1,4$ и $-0,3 \leq pCl^- \leq 0,8$. Концентрационных условий для выделения осадка ограниченно растворимых комплексов не имелось.

Проведенные расчеты показывают, что в подавляющем большинстве случаев равновесия десорбции комплексы железа (III) и меди (II) могут теоретически образовываться (табл. 1). Слабее всех это происходит в растворах этилендиаминдихлорида (при $r_{эн} = 9,59$, $\theta_{Cu(эн)_2} = 0,615$ и $\theta_{Cu(эн)_2} = 0,336$, а при $r_{эн} = 12,64$ ($\theta_0)_M = 0,990$). Степень образования других комплексов высока. Численные величины $r(\theta_0)_M$, рассчитанные при $\alpha = 0,95$, равны $4,4 \pm 0,1$ ($n = 97$) для тартратсодержащих, $12,2 \pm 0,5$ ($n = 48$) для оксалатсодержащих и $13,6 \pm 0,8$ ($n = 56$) для комплексон-III-содержащих систем. Соответствующие величины для ионов меди (II) равны $3,6 \pm 0,2$ ($n = 95$), $3,4 \pm 0,2$ ($n = 44$) и 8 ± 2 ($n = 78$).

Расчитанные ионные составы комплексов железа(III) и меди(II) в зависимости от молярного избытка комплексообразующих реагентов в равновесных условиях

Комплексообразующий реагент	Избыток реагента	рН	Доли отдельных комплексов							
			железо(III)					медь(II)		
			4					5		
			$p(\theta_0)_{Fe}$	$p\theta_{FeH_2T}$	$p\theta_{FeT}$	$p(\theta_0)_{Cu}$	$p\theta_{CuH_2T}$	$p\theta_{Cu(H_2T)_2}$		
Тартрат натрия	0,0010	4,0	4,37	0,00	23,25	1,66	0,04	1,45		
	0,0010	7,0	4,56	0,00	16,88	1,89	0,06	0,95		
	0,5000	4,0	4,87	0,00	22,00	4,54	1,67	0,01		
	0,5000	5,0	5,02	0,00	19,96	4,84	1,81	0,01		
	0,5000	7,0	5,03	0,00	16,00	4,86	1,82	0,01		
			$p(\theta_0)_{Fe}$	$p\theta_{FeOx}$	$p\theta_{Fe(Ox)_2}$	$p\theta_{Fe(Ox)_3}$	$p\theta_{FeHOx}$	$p(\theta_0)_{Cu}$	$p\theta_{CuOx}$	$p\theta_{Cu(Ox)_2}$
Оксалат натрия	0,0010	4,0	9,79	4,10	0,80	0,08	6,77	2,58	0,01	1,52
	0,0010	5,0	10,60	5,62	2,08	0,01	8,25	2,92	0,03	1,21
	0,0010	7,0	10,84	4,84	1,13	0,03	10,43	2,89	0,03	1,15
	0,1000	4,0	14,83	8,46	3,67	0,00	11,42	3,81	0,89	0,06
	0,1000	7,0	14,98	8,74	1,72	0,00	14,32	4,65	0,93	0,05

1	2	3	4				5					
			$p(\theta_0)_{Fe}$	$p\beta_{FeY}$	$p\beta_{FeYOH}$	$p\beta_{FeY(OH)_2}$	$p(\theta_0)_{Cu}$	$p\beta_{CuH_3Y}$	$p\beta_{CuH_2Y}$	$p\beta_{CuHY}$	$p\beta_{CuY}$	$p\beta_{CuYOH}$
Комплек- сон III	0,0001	4,0	14,94	0,00	3,78	9,71	7,27	8,67	4,63	1,53	0,01	8,07
	0,0001	5,0	16,99	0,00	2,78	7,71	9,31	11,68	6,62	2,53	0,00	7,66
	0,0001	7,0	21,51	0,07	0,85	3,78	13,76	17,70	11,62	5,53	0,00	5,06
	0,1000	4,0	18,21	0,00	3,44	8,31	10,25	14,32	7,98	2,85	0,00	7,36
	0,1000	5,0	16,54	0,00	2,44	6,31	10,25	11,33	5,98	1,85	0,00	6,36
	0,1000	7,0	19,54	0,14	0,58	2,45	13,11	17,32	9,98	3,85	0,00	4,36

Главнейшими комплексами при рН 4—7 являются FeH_2T^+ , CuH_2T , $\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})_2^{2-}$, $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3+}$, CuOx , $\text{Cu}(\text{Ox})_2^{2-}$, FeY^- и CuY^{2-} . Только при миллимолярном избытке оксалата натрия, имеющего рН 4, и в растворе комплексона III при рН 7 образуются дополнительно комплексы $\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$ и $\text{FeY}(\text{OH})^{2-}$. Увеличение рН и избытка тартрата или оксалата в равновесном растворе превращает беззарядные ионы в анионные. Присутствие хлорида натрия в составе регенерирующего раствора оказывает косвенное (через ионную силу) влияние на все процессы диссоциации реагентов и образования комплексов. Доли хлоридных комплексов в смеси ничтожно малы. Следует отметить, что практически выявленная степень образования комплексов, по всей вероятности, может быть больше рассчитанной, так как при расчетах не учитывается поляризирующее действие комплексообразователя. Экспериментальным подтверждением выявления последнего служат результаты применения комплексона III (рис. 3): 1) угловые коэффициенты прямых $p \frac{c_M}{S_M} - \text{pH}_3\text{Y}^-$ и $p \frac{c_M}{S_M} - \text{pH}_2\text{Y}^{2-}$ практически равны ($\text{tg } \alpha_{\text{Fe}}$ соответственно 0,97 и 1,04, $\text{tg } \alpha_{\text{Cu}} - 0,26$ и 0,32), 2) степень межфазного распределения ионов железа (III) и меди (II) слабо зависит от содержания фактических лигандов Y^{4-} -ионов.

Практически выраженная устойчивость отдельных комплексов в примененных условиях обмена сильно отличается друг от друга и различным образом изменяется с изменением ионной силы раствора. Величины $\lg(\beta_i)_{\text{конц.}}$, приведенные соответственно для $\mu=0,0$ и 0,3 (указаны в скобках), уменьшаются в последовательностях: $\text{FeY}(\text{OH})_2^{3-}$ (38,3 и 35,4) $>$ FeYOH^{2-} (34,3 и 30,3) $>$ FeY^- (28,1 и 23,7) $>$ $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ (20,2 и 18,0) $>$ $\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$ (16,2 и 13,3) $>$ FeOx^+ (9,4 и 7,2) \geq FeT^- (8,3 и 4,0) \geq FeH_2T^+ (7,9 и 5,7) \geq FeHOx^{2+} (6,4 и 5,3) и CuYOH^{2-} (22,2 и 20,7) \geq $\text{Cu}(\text{эн})_2^{2+}$ (20,0 и 20,1) \geq CuY^{2-} (20,3 и 17,4) $>$ CuHY^- (12,5 и 10,3) \geq $\text{Cu}(\text{эн})_2^{2+}$ (10,8 и 10,7) $>$ $\text{Cu}(\text{Ox})_2^{2-}$ (8,0 и 6,6) \geq $\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})_2^{2-}$ (7,2 и 5,7) \geq CuH^2Y (6,8 и 5,3) \geq CuOx (6,2 и 4,7) \geq CuH^2T (5,0 и 3,6) \geq CuH_3Y^+ (3,5 и 2,8).

При составлении зависимостей $p \frac{c_M}{S_M} - p \frac{[\text{Me}]}{S_{\text{Me}}}$ для растворов сопряженных оснований дополнительно учитывались следующие обстоятельства: $[\text{Me}]^0 = [\text{NaCl}]^0 + 2[\text{Na}_2\text{H}_{1-2}\text{L}]^0$ и $\frac{[\text{Me}]}{S_{\text{Me}}} =$

$$[\text{Me}]^0 - \frac{g}{v} \left[\frac{1}{3}(S_{\text{Fe}}^0 - S_{\text{Fe}}) + \frac{1}{2}(S_{\text{Cu}}^0 - S_{\text{Cu}}) + (S_{\text{H}}^0 - S_{\text{H}}) \right]$$

$$S_M - (S_{\text{H}} + 3S_{\text{Fe}} + 2S_{\text{Cu}})$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что теоретически возможные процессы образования комплексов действительно имеют место и могут оказывать сильное влияние на степень вытеснения ионов железа(III) и меди(II) из катионита. Условие $\text{tg } \alpha_M > z$ выполняется редко (прежде всего, в случае применения не очень сильно разбавленных растворов электролитов и образцов, содержащих сравнительно много вытесняемых ионов). Следовательно, комплексные соединения возникают, главным образом, в водной фазе, т. е. после их обмена из катионита. В условиях, когда общее содержание катионов в растворе не лимитирует обмен катионов ($n \cdot 10^{-3} \leq [\text{Na}^+] \leq n \cdot 10^{-1}$ г-ионов/л), содержание ионов-лигандов в равновесном растворе при $v : v_M = 20$ и $P_M \leq n \cdot 10^{-1}$ может быть весьма низким [$\text{pH}_2\text{T}^{2-} = 2,3$ [3], $\text{pOx}^{2-} = 3,2$ и $\text{pH}_2\text{Y}^{2-} = 4,3$ (рис. 3—4)]. С целью предотвращения отрицательного влияния очень быстро протекающей нейтрализации Н-форм катионита комплексообразующими реагентами (табл. 2) в систему можно включить дополнительное кислотно-основное равновесие с участием другого, несколько более

Таблица 2

Зависимость обмена $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ от времени контактирования фаз в растворах, содержащих комплексообразующие реагенты ($P_M = 27,8$, $v : v_M = 5$)

Регенерирующая система	Время, мин	pH равновесного раствора	Примечание
0,0050 M комплексон III — 0,0016 M хлорид натрия — вода (pH=4,01)	3	2,74	
	5	2,04	
	13	1,87	
	165	1,24	
0,0500 M комплексон III — вода (pH=4,36)	1	2,85	После 1-й мин образуется осадок
	2	2,87	
	15	2,88	
	274	2,91	
0,209 M оксалат натрия — вода (pH=5,95)	1	3,71	
	5	3,78	
	15	3,38	
	122	3,38	
0,2419 M хлорид натрия — вода (pH=5,08)	1	2,15	
	6	2,13	
	17	2,14	
	111	2,01	

сильного основания, чем комплексообразующий реагент [6]. Предварительная нейтрализация катионита основаниями либо одновременное применение избытка нейтрализующего реагента, не дающего лиганды, уменьшает угол наклона прямых, следовательно, приводит к гидролизу или образованию малорастворимых продуктов в фазе катионита. В условиях, когда процесс обмена не лимитирует суммарный процесс, между устойчивостью образовавшихся комплексов и эффективностью десорбции реагентов (при учете как последовательности действия эквимольных растворов, их минимально нужных концентраций для осуществления обмена до равной глубины, так и значения присутствия хлорида натрия в составе регенерирующего раствора), общей лучшей десорбируемостью ионов железа(III) по сравнению с ионами меди(II), большей чувствительностью поведения ионов меди(II) к изменениям pH и содержанием реагентов в растворах наблюдается непосредственная связь. До достижения глубины очистки порядка 10^{-5} мг-ионов/г устойчивость образовавшихся комплексов является одним из наиболее важных факторов десорбции. Довести уровень остаточного содержания примесей до 10^{-6} , особенно до 10^{-7} мг-ионов/г, удается с трудом при однократном достижении равновесия. При образовании очень устойчивых комплексов (оксалатного комплекса железа(III) и обоих комплексов комплексона III) различия в формах поглощения металлов проявляются не отчетливо на результатах десорбции.

Коэффициенты обмена, рассчитанные для всех случаев линейности логарифмических зависимостей, включая и результаты применения хлоридсодержащих систем [2], равны: $\lg K_{\text{Fe}}^{\text{Me}} = -0,1 \pm 0,2$ ($\alpha = 0,95$, $n = 358$) и $\lg K_{\text{Cu}}^{\text{Me}} = -0,1 \pm 0,1$ ($\alpha = 0,95$, $n = 352$). Полученные результаты убедительно свидетельствуют о большом значении образования растворимых в воде устойчивых комплексов на глубину десорбции ионов. Но, с другой стороны, из них следует, что трудности при вытеснении полизарядных катионов из фазы катионита по-прежнему сохраняются. И еще, последний фактор постепенно приобретает тем большее значение, чем глубже желательно очистить катионит.

В условиях, когда обмен катионов лимитирует процесс, ($[\text{Na}^+] < n \cdot 10^{-3}$ г-ионов/л), обнаруживаются бесполезные обращения в последовательности десорбции катионов, в действии комплексообразующих реагентов и разнотипных регенерирующих систем. Аномалии, обусловленные происхождением кислотно-основных реакций между фазами катионита и раствора, в конечном счете сводятся к действию того же фактора. Выделение малорастворимого осадка H_4Y и блокирование ионообменных мест делает использование комплексона III особенно мало эффективным. Все последние случаи не описываются приведен-

ными выше прямыми, и с точки зрения очистки катионита и регенерации Na-формы они значения не имеют.

Собранный экспериментальный материал недостаточен для оценки значения зарядов образовавшихся комплексов на результаты десорбции комплексобразователя.

Аналогичный подход к результатам применения экстракционных систем (диэтилдитиокарбамината натрия, 8-оксихинолина и хлороформа [7]) при дополнительном учете новых налагающихся равновесий приводит к выводу, что использование экстракционных систем при ограниченной растворимости образовавшихся продуктов в водной фазе не представляет интереса с точки зрения очистки катионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахеметс Х., Шемякин Ф., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 131 (1968).
2. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 142 (1968); вып. 289, 91 (1971); Изв. АН ЭССР, 18, химия-геология, 9 (1969).
3. Вахеметс Х., Лейс Л., Риканд М., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 69 (1972).
4. Измайлов Н., Электрохимия растворов, «Химия», М., 1966.
5. Гринберг А., Введение в химию комплексных соединений. «Химия», М.—Л., 1966.
6. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 384, 21 (1976).
7. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 79 (1970).

Поступила: 18/XI 1974 г.

Обозначения

- a_i — доля продукта диссоциации слабой кислоты $H_{i-1}L^{i-}$ в смеси.
 $(\sigma_0)_M$ — доля несвязанного в комплекс иона M^{z+} в смеси.
 v_i — доля комплекса ML_i в смеси.
 c_M — аналитическая концентрация полизарядного иона M^{z+} в растворе.
 \bar{i}_{M-L} — среднее число связанных лигандов L_{i-} с комплексобразователем M^{z+} .
 β_i, κ_i — соответственно полная и ступенчатая константы устойчивости комплекса ML_i^{z-i} .
 K_{a_i}, K_{v_i} — ступенчатые константы диссоциации соответственно слабой кислоты и основания по i ступени.
 K_{a_i} — полная константа диссоциации слабой кислоты по i ступени.
 Me — коэффициент десорбции иона M^{z+} однозарядным ионом Me^+ .
 K_M — равновесные концентрации ионов M^{z+} и Me^+ -ионов в равновесных растворах (g -ионов/л).
[M], [Me] — доля соответственно M^{z+} и H^+ -ионов в катионите (% от S_m).
 P_M, P_M — равновесные концентрации ионов M^{z+} и Me^+ в фазе катионита (мг-ионов/л).

- S_M^0, S_{Me}^0 — исходная концентрация ионов M^{z+} и Me^+ в катионите (мг-ионов/л).
 v, v_K — объемы соответственно раствора и влажного ионита (мл).
 $tg \alpha_M$ — угловые коэффициенты прямых.
 H_2L — слабая кислота.
 Na_2H_2T — тартрат натрия.
 Na_2Ox — оксалат натрия.
 Na_2H_2Y — комплексон III.
 эн. $2H^+$ — этилендиаминдихлорид.

KATIONIIDI Na-VORMI REGENEREERIMISE SÜGAVUST MÕJUSTAVAD FAKTORID

H. Vahemets, L. Suit, F. Semjakin

Resümee

Eksperimentaalsete ja arvutustulemuste võrdlemisel hinnatakse faktoreid, millised avaldavad mõju raskemetalliioonide desorbeeritavusele tugevahappelise kationiidi soolavormi regenereerimisel komplekse moodustavate reaktiivide vesilahuste kasutamisel.

FACTORS EXERTING THE DEPTH OF REGENERATION OF THE SODIUM FORM OF CATION EXCHANGER FROM POLYVALENCE IONS

H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin

Summary

By comparison of experimental and calculated results some factors exerting the depth of desorption of iron(III) and copper(II) ions from a strong acid cation exchanger by use of complex forming reagents are discussed.

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (Na, H)-ФОРМЫ КУ-2 НА ГЛУБИНУ ОЧИСТКИ ИОНИТА ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) И МЕДИ(II)

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин

Кафедра аналитической химии

Изучены значение и способы нейтрализации (Na, H)-формы КУ-2, осуществляемой при использовании гидроокиси, карбоната и гидрокарбоната натрия и некоторых сопряженных оснований карбоновых кислот при регенерации Na-формы с одновременной очисткой от следовых количеств ионов железа(III) и меди(II).

Найдено, что применением смеси двух сопряженных оснований, одно из которых является комплексообразующим реагентом, несколько уступающим другому по силе, создаются благоприятные условия для этого.

Ранее нами показано, что при десорбции ионов железа(III) и меди(II) из (Na, H)-формы КУ-2 с помощью растворов комплексона III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), тартрата натрия ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$) и оксалата натрия (Na_2Ox) реагенты в той или иной мере расходуются на нейтрализацию H-форме. В результате этого уменьшается десорбирующая способность этих систем, наблюдаются неполезные обращения в последовательности десорбции ионов и эффективности десорбции реагентов [1—2].

В настоящей статье излагаются результаты применения дополнительных реагентов для нейтрализации фазы катионита основаниями различной силы (гидроокись, карбонат и гидрокарбонат натрия) с целью глубокой очистки катионита от ионов железа(III) и меди(II) и одновременной регенерации Na-формы.

Ход подготовки образцов, методики десорбции и анализ растворов описаны ранее [2]. Определения в растворах комплексона III и оксалата натрия проводились по методикам [3—4]. Концентрация H^+ -ионов определялась при помощи стеклянного электрода на рН-метре ЛПУ-01 или титриметрически, если $[\text{H}^+] \geq 0,01$

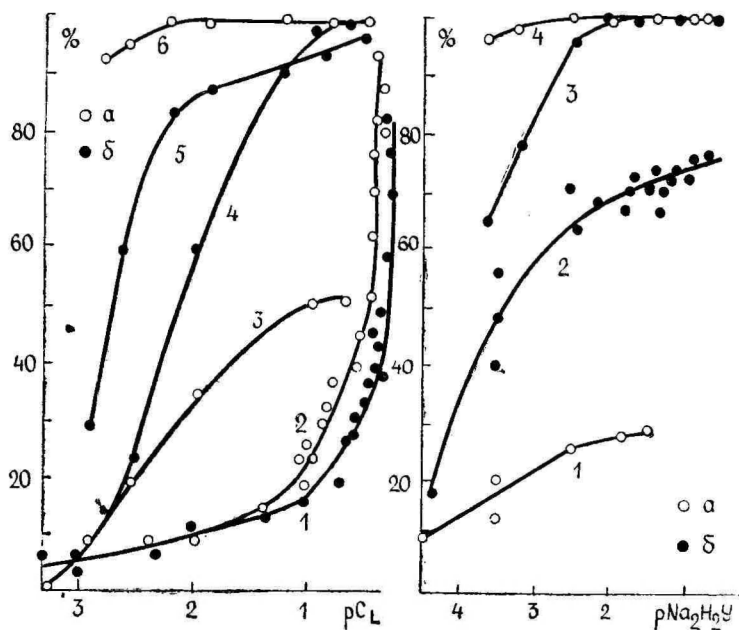


Рис. 1. Зависимости процентов десорбции ионов железа(III) (а) и меди(II) (б) от молярной концентрации тартрата натрия и оксалата натрия в регенерирующей системе типа лиганд—вода при предварительной нейтрализации образцов до $pH=7-8$ ($P_M=n \cdot 10^{-2}$).

1, 2 — $NaOH$ и Na_2H_2T ; 3, 4 — $NaOH$ и Na_2Ox ; 5, 6 — $NaHCO_3$ и Na_2Ox .

Рис. 2. Зависимости процентов десорбции ионов железа(III) (а) и меди(II) (б) от молярной концентрации комплексона III в регенерирующей системе типа лиганд—вода и условий предварительной нейтрализации образцов ($P_M=n \cdot 10^{-2}$).

1 — $[NaOH]=0,057-0,457 M$; 2 — $[NaOH]=10^{-7}-0,457 M$; 3 и 4 — $NaHCO_3$ до $pH 7-8$.

g -ионов/л. Применяемые образцы содержали ионов примесей (P_M) $n \cdot 10^{-2}\%$ и водорода (P_H) 3,2—32,1% от полной обменной емкости катионита (S_m). При проведении обмена отношение объемов раствора к иониту ($v:v_u$) равнялось 20. Время достижения равновесия составляло 3—7 суток. Все опыты проводились в полиэтиленовых или кварцевых посудах.

Из экспериментальных данных (рис. 1—3, табл. 1—2) следует, что предварительная нейтрализация образцов, особенно при использовании избытка реагентов, практического значения не имеет: минимально нужные исходные концентрации комплексобразующих реагентов возрастают по сравнению с (Na, H) -формой [2], ионы железа(III) превращаются в хуже десорбирующую

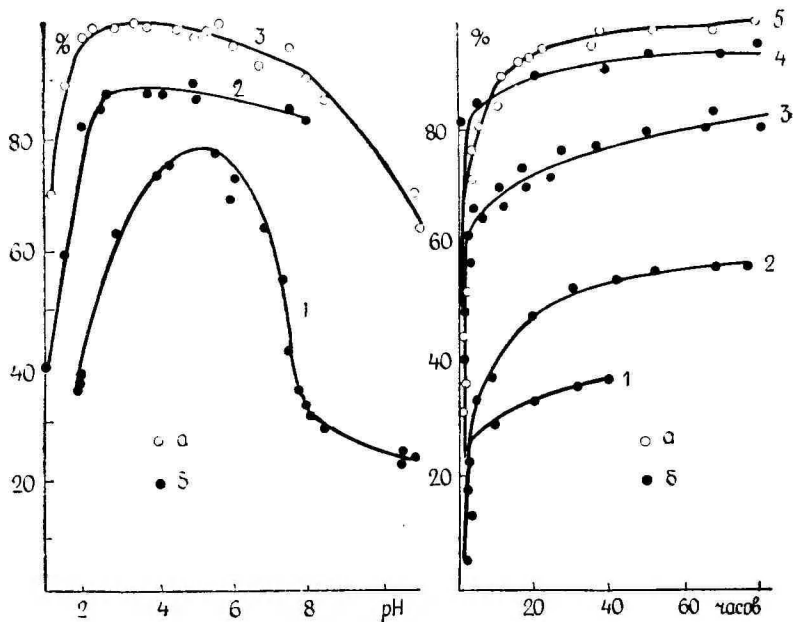


Рис. 3. Зависимости процентов десорбции ионов железа(III) (а) и меди(II) (б) от pH равновесного раствора при одновременном применении карбоната и гидрокарбоната натрия ($P_M = n \cdot 10^{-2}$).
 1 и 3 — $1,32 \cdot 10^{-2} M Na_2Ox - 5,27 \cdot 10^{-2} M NaCl - H_2O$; 2 и 3 — $1,5 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2Y - 5,27 \cdot 10^{-2} M NaCl - H_2O$.

Рис. 4. Зависимости процентов десорбции железа(III) (а) и меди(II) (б) от времени контактирования фаз и состава регенерирующих систем.
 1 — $0,010 M Na_2H_2T - 0,328 M NaCl - H_2O$ ($P_H = 10,0, P_M = n \cdot 10^{-2}$);
 2 — $2 \cdot 10^{-4} M Na_2H_2Y - 3 \cdot 10^{-3} M NaCl - H_2O$ ($P_H = 10,0, P_M = n \cdot 10^{-2}$);
 3, 5 — $2 \cdot 10^{-4} M Na_2H_2Y - 5,3 \cdot 10^{-3} M NaCl - H_2O$ ($P_H = 3,2, P_M = n \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2Y - 5,27 \cdot 10^{-2} M NaCl - H_2O$ ($P_H = 3,8, P_M = n \cdot 10^{-2}$);
 4, 5 — $5,0 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2Y - 1,6 \cdot 10^{-3} M NaCl - H_2O$ ($P_H = 5,0, P_M = n \cdot 10^{-1}$).

щися, значение присутствия хлорида натрия уменьшается. Тенденция к подавляющему действию эквимольных растворов нейтрализующих реагентов уменьшается в последовательности $NaOH > Na_2CO_3 > NaHCO_3$, т. е. в последовательности уменьшения их силы ($pK_{HCO_3} = 7,63, pK_{CO_3} = 3,75$) и склонности образования малорастворимых продуктов с ионами железа(III) и меди(II).

Одновременная нейтрализация катионита, осуществляемая периодическим прибавлением нейтрализующих реагентов к регенерирующему раствору во время десорбции ионов железа(III) и меди(II) при соблюдении сохранения оптимальных величин pH равновесного раствора ($2,7 \leq pH \leq 5,2$), является перспективной

Зависимость десорбции ионов железа(III) и меди(II) от состава регенерирующих систем и условий предварительной нейтрализации Н-формы образцов раствором гидроокиси натрия

Избыток щелочи при нейтрализации, <i>моль/л</i>	Комплексообразующий реагент	Исходная молярная концентр.		Процент десорбции ионов ($\alpha=0,80$, $n=1-3$)	
		комплексообразующего реагента	хлорида натрия	железа(III)	меди(II)
1	2	3	4	5	6
$10^{-7}-10^{-8}$	Na ₂ H ₂ T	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-1}$	8±7	64±2
		$1,05 \cdot 10^{-1}$	„	18±6	68±4
		$4,72 \cdot 10^{-1}$	„	99±2	86±13
0,582	„	$5,3 \cdot 10^{-2}$	„	11±9	34±5
		$1,6 \cdot 10^{-1}$	„	21±4	43±4
		$2,01 \cdot 10^{-1}$	„	39±10	47±11
$10^{-7}-10^{-8}$	„	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	6	59
		„	$3 \cdot 10^{-3}$	8	63
		„	$2,9 \cdot 10^{-2}$	9	58
		„	$2,87 \cdot 10^{-1}$	10	60
0,057	„	„	$3 \cdot 10^{-4}$	8	3
		„	$3 \cdot 10^{-3}$	7	4
		„	$2,9 \cdot 10^{-2}$	10	6
		„	$2,87 \cdot 10^{-1}$	11	14

1	2	3	4	5	6
10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁸	Na ₂ Ox	1,0 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻⁴	66 ± 11	82 ± 8
		„	8 · 10 ⁻³	67 ± 13	82 ± 15)
		„	1,4 · 10 ⁻²	71 ± 17	81 ± 8
		„	4,8 · 10 ⁻²	88 ± 10	88 ± 4
		„	1,40 · 10 ⁻¹	86 ± 10	89 ± 11
		„	2,80 · 10 ⁻¹	92 ± 2	92 ± 13
		„	88 ± 5	95 ± 3	92 ± 10
0,057	Na ₂ H ₂ V	2 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	65	72
		„	3 · 10 ⁻³	70	84
		„	2,9 · 10 ⁻²	83	102
		„	2,87 · 10 ⁻¹	102	95
0,457	„	„	3 · 10 ⁻⁴	19	84
		„	3 · 10 ⁻³	27	96
		„	2,9 · 10 ⁻²	40	100
		„	2,87 · 10 ⁻¹	80	85

Степень очистки КУ-2-На от ионов железа(III) и меди(II) после первого цикла тесорбции

Исходное содержание, мкг на 5 мл ионита		Условия нейтрализации	Регенерирующая система	рН равновесного раствора	Остаточное содержание, %			
Fe(III)	Cu(II)				от S_m		от массы абсолютно сухого катионита	
					Fe(III)	Cu(II)	Cu(II)	Fe(III)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
116	64	NaHCO ₃ , предвар.	$9,6 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2T -$ $0,5272 M NaCl - H_2O$	5,0	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$9,47 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$
198	73	без нейтр. $P_H = 3,8$	$1,00 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2T -$ $0,4921 M NaCl - H_2O$	5,0	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$4,34 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
156	102	без нейтр. $P_H = 13,4$	$8,1 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2T -$ $0,578 M NaCl - H_2O$	4,7	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$
116	64	NaHCO ₃ , предвар.	$1,06 \cdot 10^{-2} M Na_2Ox -$ $0,5272 M NaCl - H_2O$	4,9	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
116	64	Na ₂ CO ₃ , одновременно.	$1,32 \cdot 10^{-2} M Na_2Ox -$ $0,0527 M NaCl - H_2O$	5,2— 5,9	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
52	44	без нейтр. $P_H = 3,8$	„	3,6	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
116	64	без нейтр. $P_H = 15,5$	„	3,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
116	64	NaHCO ₃ , предвар.	$1,1 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2Y -$ $0,5272 M NaCl - H_2O$	3,6	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
116	64	NaHCO ₃ , предвар.	$1,13 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2Y -$ $0,0527 M NaCl - H_2O$	3,8	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
116	64	Na ₂ CO ₃ , одноврем.	1,5 · 10 ⁻³ M Na ₂ H ₂ Y – 0,0527 M NaCl – H ₂ O	4,2– 4,3	4,4 · 10 ⁻⁴	2,05 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻⁵	2,9 · 10 ⁻⁴
198	73	без нейтр. P _H = 3,8	2 · 10 ⁻⁴ M Na ₂ H ₂ Y – 0,057 M NaCl – H ₂ O	4,5	1,05 · 10 ⁻²	3,32 · 10 ⁻³	8,8 · 10 ⁻⁴	4,8 · 10 ⁻⁴
198	73	„	2 · 10 ⁻⁴ M Na ₂ H ₂ Y – 0,547 M NaCl – H ₂ O	3,0	5,02 · 10 ⁻³	1,53 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ⁻⁴	2,2 · 10 ⁻⁴
72	40	„	1,5 · 10 ⁻³ M Na ₂ H ₂ Y – 0,0527 M NaCl – H ₂ O	2,6	1,32 · 10 ⁻³	1,62 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻⁴	4,20 · 10 ⁻¹
72	40	без нейтр. P _H = 3,2	2 · 10 ⁻⁴ M Na ₂ H ₂ Y – 0,075 M NaCl – H ₂ O	2,4	5,02 · 10 ⁻³	1,79 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ⁻⁴	2,2 · 10 ⁻⁴
72	40	без нейтр. P _H = 3,2	1,5 · 10 ⁻³ M Na ₂ H ₂ Y – 0,0527 M NaCl – H ₂ O	2,5	8,8 · 10 ⁻⁴	1,53 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁴
116	64	без нейтр. P _H = 15,5	2 · 10 ⁻⁴ M Na ₂ H ₂ Y – 0,0527 M NaCl – H ₂ O	2,5	1,22 · 10 ⁻²	3,84 · 10 ⁻³	4,03 · 10 ⁻³	5,5 · 10 ⁻⁴
69	45	без нейтр. P _H ≈ 4	2,371 M NaCl – H ₂ O		1,92 · 10 ⁻²	1,79 · 10 ⁻³	3,68 · 10 ⁻³	2,6 · 10 ⁻⁴

в смысле устранения заметных и больших долей Н-формы. Наилучшим нейтрализующим реагентом, по-прежнему, является гидрокарбонат натрия. Только для корригирования больших сдвигов рН приходится предпочитать карбонат натрия. Найденная ранее последовательность эффективности действия комплексобразующих реагентов [2] сохраняется. Так, например, можно успешно применять комплексон III в виде системы 10^{-4} — 10^{-3} М комплексон III — 10^{-2} М хлорид натрия — вода и легко достигнуть уровня остаточных примесей $n \cdot 10^{-5}\%$.

Использование хлорида натрия, прежде всего, представляет возможность уменьшения содержания Н-формы катионита и только в отдельном цикле, иначе сопровождающееся увеличением концентраций H^+ -ионов будет затруднять образование комплексов. Величины коэффициентов десорбции $K_H^{Na} = \frac{S_{Na}[H]}{S_H[Na]}$, рассчитанные из экспериментальных величин S_H^0 , $[Cl]^0$, $[H]^0$, $[H]$ по следующим соображениям $[Na] = [Cl]^0 - [H]$, $S_H = S_H^0 - [Na]^0 - [Na]$ и $S_{Na} = S_m - S_H$, зависят от соотношений равновесных концентраций ионов водорода и натрия. При $[Cl]^0 = 0,980$ г-ионов/л и $[H]:[Na] = 0,4 - 1,0$ коэффициент обмена равен $0,7 \pm 0,5$ ($\alpha = 0,95$, $n = 8$). С уменьшением соотношения численная величина коэффициента десорбции уменьшается. Изменение исходного содержания соли в растворе в пределах $0,090 \leq [NaCl]^0 \leq 0,974$ моль/л изменяет содержание Н-формы в катионите, однако приводит к установлению равновесия $\left(0,787 \leq \frac{S_H}{S_m} \leq 0,093 \right)$.

Анализ результатов, проведенный аналогичным образом [6], показывает, что в случае применения двух сопряженных оснований (из которых один является комплексобразующим реагентом, несколько уступающим по силе другому), вытесненные H^+ -ионы отнимаются от комплексобразующих реагентов более сильными основаниями. В результате этого процессы комплексообразования в растворе не подавляются и нежелательных побочных процессов в фазе катионита не происходит. Необходимость применения определенного интервала рН ограничена с одной стороны (интервал низких величин рН), процессами комплексообразования, а с другой — предотвращением заметного гидролиза ионов железа (III) в фазе катионита. При правильном выборе условий во время проведения обмена затрата комплексобразующего реагента в результате нейтрализации катионита уменьшается, а достигнутая глубина очистки катионита возрастает по сравнению с результатами очистки (Na, H)-формы [2]. Степень нейтрализации Н-формы катионита важна тем более, чем ниже содержание комплексо-

образующего реагента в исходном регенерирующем растворе. Полной нейтрализации катионита при этом не требуется. Это следует как из статистики, так и кинетики процессов (рис. 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 142 (1968); Изв. АН ЭССР, 18, химия-геология, 9 (1969).
2. Вахеметс Х., Лейс Л., Риканд М., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 69 (1972).
3. Claassen A., Bastings L., Z. analyt. Chem., 153, 30 (1956).
4. Такага Т., Данзукэ Т., Bunseki Kagaku, 13, 20 (1964) [С. А., № 7, 7449 h].
5. Вахеметс Х., Шемякин Ф., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 131 (1968); вып. 289, 91 (1971).
6. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 384, 10 (1976).

Поступила: 24/VI 1974 г.

KY-2 (Na, H)-VORMI NEUTRALISEERIMISE MÕJU IONIIDI PUHASTUSE SÜGAVUSELE RAUD(III)- JA VASK(II)-IOONIDEST

H. Vahemets, L. Suit, F. Šemjakin

Resümee

Uuriti (Na, H)-vormis oleva tugevahappelise kationiidi KY-2 neutraliseerimise tähtsust naatriumhüdrosiidi, -karbonaadi ja -vesinikkarbonaadi kasutamisel komplekse moodustavate reaktiivide vesilahuses eesmärgil regenereerida kationiidi Na-vormi ja samaaegselt puhastada viimane raud(III)- ja vask(II)-ioonidest.

INFLUENCE OF NEUTRALIZATION OF (Na, H)-FORM OF KY-2 ON DEPTH OF PURIFICATION OF EXCHANGER FROM IONS OF IRON(III) AND COPPER(II)

H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin

Summary

The influence of complementary neutralization of (Na, H)-forms of a strong acid cation exchanger resin KY-2 by use of mixture of two bases (one complex-forming reagent as Trilon B, sodium tartrate or oxalate and a stronger base as sodium hydroxide, carbonate or bicarbonate) on the depth of purification of the cation exchanger from the ions of some heavy metals with simultaneous regeneration of the sodium form has been studied.

О РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ СОЛЕЙ ЛАНТАНА И ИТТЕРБИЯ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Т. Лепику, Л. Суйт

Кафедра аналитической химии

Использован метод математического планирования эксперимента для изучения разделения лантана и иттербия на электромиграционном приборе непрерывного действия в присутствии лимонной кислоты. Исследовано влияние трех факторов — плотности тока, концентрации и скорости протекания буферного раствора — на разделение этих элементов. Выяснено, что верхний уровень скорости протекания буферного раствора и нижний уровень плотности тока способствуют разделению.

Математическое планирование эксперимента позволяет значительно упростить методику относительно полного извлечения информации об особенностях сложных процессов и сократить объем экспериментального исследования до минимума [1, 2]. В настоящей работе использован метод математического планирования эксперимента для изучения влияния плотности тока, концентрации и скорости протекания лимоннокислого буферного раствора на разделяемость смеси лантана и иттербия на электромиграционном приборе непрерывного действия.

Использованный электромиграционный прибор является несколько усовершенствованным вариантом прибора, описанного Шведовым и Степановым [3]. В этом приборе анодная камера отделена от рабочей с помощью катионитовой, а катодная — с помощью анионитовой мембраны. Такое расположение мембран препятствует выходу ионов из рабочей камеры в электродные, а ионы водорода и гидроксила могут под действием электрического поля беспрепятственно мигрировать из электродных камер в рабочую, создавая в ней градиент рН и вместе с тем концентрации цитратных ионов вдоль электрического поля. Буферный раствор подается в рабочую камеру перистальтическим насосом

и вытекает из нее по полиэтиленовым трубкам в приемники фракций. Таким путем раствор распределяется на 23 отдельные фракции. Наполнителем в рабочей камере служит кварцевый песок.

В данной работе в качестве буферного раствора использовался водный раствор моновалентной соли лимонной кислоты, который служил также источником необходимых для комплексообразования цитратных ионов.

После наступления стационарного состояния, о чем судили по постоянству силы тока при данном напряжении, в рабочую камеру начинали вводить разделяемую смесь со скоростью $0,5 \text{ см}^3/\text{час}$. Разделяемая смесь содержала $36 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ Yb}_2(\text{SO}_4)_3$, $24 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ LaBr}_3$ и в качестве индикатора стационарного состояния $5,7 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ FeCl}_3$, обеспечивающего образование достаточно четко различимой зоны желтого цвета в случае нормальной работы установки.

Во всех получаемых фракциях определялось содержание лантана и иттербия. Определение проводилось спектральным анализом проб по следующей методике.

В кратер угольного электрода (глубиной 7 мм и диаметром 4 мм) с помощью стеклянной пипетки вводился раствор для анализа и выпаривался досуха. Процедуру повторяли три раза. После прокалывания электродов при 200°C их спектры снимались на спектрографе ИСП-28 с двухлинзовым освещением щели (ширина щели 0,010 мм). Фотопластинки репродукционные, штриховые, сверхконтрастные с чувствительностью 8 ед. ГОСТа. Спектры возбуждались генератором ДГ-2 ($i = 16 \text{ а}$, экспозиция 30 секунд, межугольный промежуток 3 мм). Таким путем удается определить до $1 \cdot 10^{-3}\%$ элемента в растворе и обнаружить присутствие лантана и иттербия в тех или иных фракциях. Их количественное распределение по фракциям оценивалось по почернениям соответствующих спектральных линий. Аналитическими линиями служили La 324,51 и Yb 328,94 нм.

В качестве анодного раствора использовался $0,1 \text{ N}$ раствор серной кислоты, а катодного — $0,1 \text{ M}$ раствор лимонной кислоты. Скорость протекания этих растворов через электродные камеры равнялась $50 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Предварительными опытами установлено, что разделяемость смеси ионов зависит от плотности тока, скорости протекания и концентрации буферного раствора и что найдены целесообразные уровни этих факторов. Далее опыты проводились согласно плану 2^3 , в котором в качестве функции рассматривается величина

$$y = K_{\text{La}} - K_{\text{Yb}} + 1,$$

где K_{La} — номер фракции, содержащей максимальное количество лантана,

K_{Yb} — номер фракции, содержащей максимальное количество иттербия.

Матрица планирования эксперимента

	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y	y^2
Нулевой уровень		7,5	0,72	0,100						
Интервал варьирования, l		2,5	0,40	0,080						
Нижний уровень -		5,0	0,32	0,020						
Верхний уровень +		10,0	1,12	0,180						
1	+	-	+	-	-	+	-	+	11	121
2	+	-	-	-	+	+	+	-	1	1
3	+	+	+	-	+	-	-	-	7	49
4	+	+	-	-	-	-	+	+	1	1
5	+	-	+	+	-	-	+	-	3	9
6	+	-	-	+	+	-	-	+	8	64
7	+	+	+	+	+	+	+	+	3	9
8	+	+	-	+	-	+	-	-	3	9
$\sum x_{ij}y_i$	37	-9	+11	-3	+1	-1	-21	+9		263
$\frac{2}{N} \sum x_{ij}y_i$		-2,25	+2,75	-0,75	+0,25	-0,25	-5,25	+2,25		
$Q = \frac{1}{N} \sum (x_{ij}y_i)^2$	171,125	10,125	15,125	1,125	0,125	0,125	55,125	10,125		263
$b_j = \frac{\sum x_{ij}y_i}{N}$	4,6	-1,12	+1,38				-2,62	+1,12		

Величина y является характеристикой разделяемости смеси ионов. Матрица планирования, уровни факторов и результаты эксперимента сведены в таблицу. В ней x_1 — плотность тока в $ма/см^2$, x_2 — скорость поступления буферного раствора в рабочую камеру в $см^3/мин$ и x_3 — суммарная концентрация лимонной кислоты и цитратных ионов в $моль/дм^3$. b_i представляют из себя коэффициенты в уравнении регрессии вида:

$$y = \sum_0^i b_i z_i + b_{1,2} z_1 z_2 + b_{1,3} z_1 z_3 + b_{2,3} z_2 z_3 + b_{1,2,3} z_1 z_2 z_3,$$

где

$$z_0 = 1, z_i = \frac{x_i - x_{0i}}{l}, \text{ т. е. } z_i = \pm 1.$$

Сопоставление величин дисперсий коэффициентов приводит к выводу, что коэффициенты b_2 , $b_{1,2}$ и $b_{1,3}$ можно признать незначимыми, а их сводную дисперсию рассматривать в качестве дисперсии воспроизводимости. Тогда все остальные коэффициенты следует признать значимыми на основании критерия Фишера при уровне значимости 5%. В этом случае уравнение регрессии, включающее только значимые члены, имеет следующий вид:

$$y = 4,62 - 1,12z_1 + 1,38z_2 - 2,62z_2z_3 + 1,12z_1z_2z_3.$$

Такое уравнение регрессии позволяет сделать следующие выводы.

1. Верхний уровень протекания буферного раствора (z_2) и нижний уровень плотности тока (z_1) способствуют разделению.

2. Влияние концентрации буферного раствора (z_3) проявляется только через взаимодействия. Отрицательное значение коэффициента парного взаимодействия говорит о том, что рост разделяемости может быть достигнут при условии противоположности знаков z_2 и z_3 . Но так как согласно знаку z_2 для улучшения разделения требуется верхний уровень скорости протекания буферного раствора, то лучшего эффекта можно ожидать, если концентрация буферного раствора будет соответствовать нижнему уровню. В этом случае разделение улучшается также через тройное взаимодействие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В., Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. «Наука», М., 1971.
2. Petersen I., Katsete planeerimine. «Valgus», Tallinn, 1966.
3. Шведов В. П., Степанов А. В., Ж. физ. химии, 25, 217 (1961).

Поступила: 19/VIII 1974 г.

ELEKTROMIGRATSIOONILISEST LANTAANI JA ÜTERBIUMI SOOLADE SEGU LAHUTAMISEST

T. Lepiku, L. Suit

Resümee

Katsete matemaatilise planeerimise meetodit kasutati lantaani ja üterbiumi lahutusvõimaluste uurimiseks elektromigratsioonilisel seadmel sidrunhappe kui kompleksi moodustava reagendi juuresolekul. Vaadeldi kolme faktori: voolutiheduse, puhverlahuse voolamise kiiruse ja kontsentratsiooni mõju lahutatavusele ja selgitati, et puhverlahuse voolamise kiiruse ülemine nivoo ja voolutiheduse alumine nivoo soodustavad lahutuvust.

ÜBER DIE TRENNUNG EINES LANTHAN- UND YTTERBIUM-SALZGEMISCHES MITTELS ELEKTROMIGRATION

T. Lepiku, L. Suit

Zusammenfassung

An Hand eines Versuchsplanes 2^3 sind Trennungsmöglichkeiten von Lanthan und Ytterbium auf einer kontinuierlich arbeitenden elektromigrationischen Versuchsanordnung untersucht worden. Als Einflußgrößen wurden die Stromdichte, die Konzentration der Pufferlösung und ihre Strömungsgeschwindigkeit benutzt.

Das mathematische Modell der Trennungsprozesses führt zur Schlußfolgerung, daß das obere Niveau der Strömungsgeschwindigkeit, sowie das untere — der Stromdichte die Trennung fördern.

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ХЛОРИДА ЛИТИЯ МЕТОДОМ РАВНОВЕСНОГО ПРОТИВОТОЧНОГО ИОННОГО ОБМЕНА НА КУ-2

М. Орав, В. Сооме, Л. Суйт

Кафедра аналитической химии

Исследованием сорбции ионов железа(III) и меди(II) из растворов хлорида лития в статических условиях выяснены возможности, позволяющие осуществлять очистку этих растворов равновесным противоточным ионообменным методом. Найдено, что сорбция ионов железа(III) зависит от концентрации основного электролита значительно сильнее, чем сорбция ионов меди(II).

Возможности очистки хлорида натрия равновесным противоточным ионообменным методом обсуждены в работе [1], в которой сделан вывод, что очистка 0,9*N* раствора хлорида натрия может быть осуществлена применением относительно малого числа ячеек ($n \geq 3$). Так как из ионов щелочных металлов гидратированные ионы лития обладают наименьшим сродством к катиониту, они меньше других влияют на сорбцию примесей с более высокими степенями окисления [2]. Это обстоятельство дает основание ожидать лучших результатов именно при очистке хлорида лития.

Настоящая работа посвящена изучению сорбции ионов железа(III) и меди(II) в статических условиях с целью обсуждения возможностей и условий применения равновесного противоточного ионного обмена в соответствии с приведенным в работе [3] методом расчета. Вопросы выбора условий регенерации катионита КУ-2 рассматриваются в другом месте.

Экспериментальная часть

В данном случае использована фракция катионита КУ-2 с диаметром зерен 0,25—0,50 мм и статической обменной емкостью 4,7 мг-экв/г сухого катионита.

К исходному раствору хлорида лития объемом 100 см^3 в конических колбах прибавляли по 5 см^3 ($11,28 \text{ мг-экв}$) влажного катионита КУ-2-Ли. Содержание колб периодически взбалтывалось. Анализ растворов проводился по истечении 2—3 суток. Равновесная концентрация ионов железа(III) определялась по известным методикам с использованием о-фенантролина при Fe^{3+} $0,1 \text{ мкг/см}^3$, а в случае меньших концентраций — батофенантролина. Содержание ионов меди(II) определялось с помощью диэтилдитиокарбамината свинца. Концентрация хлорида лития устанавливалась аргентометрически по методу Мора.

В щелочных растворах хлорида лития имеет место образование относительно устойчивых гидроксокомплексов железа, а также некоторый гидролиз ионов меди(II). Поэтому очистка растворов от этих примесей в таких условиях нецелесообразна. В чрезмерно кислых растворах процесс поглощения указанных примесей может тормозиться конкурирующим влиянием ионов водорода [4]. Исходя из этих соображений, а также результатов предварительных опытов, pH очищаемых растворов доводилось с помощью HCl до значений $\text{pH} \approx 5$.

Влияние концентрации основного электролита на сорбцию ионов примесей определялось при двух разных начальных концентрациях примесей. Ионы железа(III) и меди(II) хорошо сорбируются при относительно низких концентрациях электролита ($c_{\text{LiCl}} = 0,5 \text{ мг-экв/см}^3$) (рис. 1). При этом концентрация хлорида

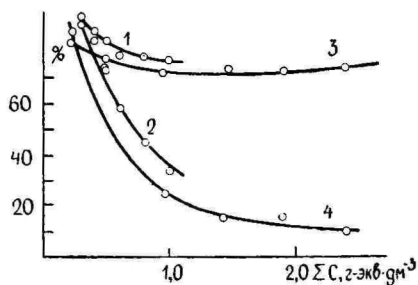


Рис. 1. Зависимость сорбции примесей от концентрации хлорида лития: 1, 2 — исходные концентрации примесей в растворе $8,32 \cdot 10^{-6} \text{ г-экв/дм}^3$; 3, 4 — исходные концентрации примесей в растворе $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/дм}^3$; 1, 3 — медь(II); 2, 4 — железо(III).

лития влияет на сорбцию ионов железа(III) значительно сильнее, чем ионов меди(II). Различия в поведении двух изученных ионов могут быть объяснены различиями в образовании хлоро- и гидроксокомплексов.

Как известно, ионы железа(III) и меди(II) могут образовывать хлорокомплексы по уравнениям



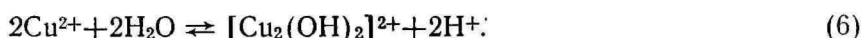
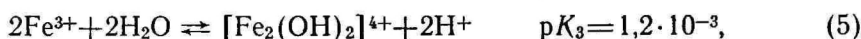
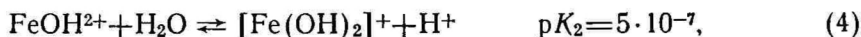
и



где $0 \leq i \leq k$; k — максимальное координационное число.

Так как константы образования приведенных комплексов имеют небольшие значения, следует ожидать возникновения многокомпонентной смеси.

Одновременно имеют место процессы гидролиза, которые можно, согласно [5], представить в виде уравнений:



Однако в приведенных условиях ($\text{pH} = 5$) образование хлоросоединений железа (III) полностью подавлено образованием гидроксокомплекса типа $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ [4].

Информация, необходимая для рационального выбора условий проведения очистки, может быть получена следующим путем. Уравнение, описывающее суммарное состояние равновесия и учитывающее в неявной форме все побочные процессы, можно представить в виде

$$\frac{S_A}{[A]} = K_A \left(\frac{S_{Li}}{[Li]} \right)^z. \quad (7)$$

При этом в общем случае K_A следует рассматривать как некоторую функцию общей концентрации раствора, которая может в определенном интервале концентраций сохранять относительное постоянство. z — эмпирическая величина, являющаяся некоторой функцией среднего заряда всех частиц, в виде которых ионы примесей фактически участвуют в ионообменном процессе. S_A и S_{Li} представляют собой равновесные аналитические концентрации соответственно ионов примесей и основного компонента в фазе ионита, а $[A]$ и $[Li]$ означают концентрации этих же составных частей системы в растворе.

Это уравнение удобно использовать в логарифмической форме

$$\lg \frac{S_A}{[A]} = \lg K_A + z \lg \frac{S_{Li}}{[Li]}, \quad (8)$$

т. к. в тех пределах, в которых K_A и z сохраняют постоянство, мы имеем дело с уравнением прямой с угловым коэффициентом z . В связи с этим обе величины относительно легко определить на основе экспериментального графика в соответствующих уравнению (8) координатах. При этом в качестве аргумента можно использовать величину $\lg \frac{S_m}{\sum c} \approx \lg \frac{S_{Li}}{[Li]}$, так как в наших условиях ($S_{Li} \gg S_A$ и $[Li] \gg [A]$) концентрация ионов лития в фазе ионита практически равна обменной емкости S_m , а концентрация основного компонента в растворе — общей концентрации электролита $\sum c$.

Обоснованное в работе [3] уравнение

$$1/n \lg \eta_A = \lg K_A + z \lg S_m / \sum c + \lg g/V \quad (9)$$

позволяет далее найти допустимую концентрацию основного компонента в зависимости от заданного числа ячеек в рабочем цикле (n) и требуемой кратности очистки (η).

Экспериментальные данные, полученные нами для зависимости (8), изображены на рис. 2 и 3. Значения угловых коэффициентов

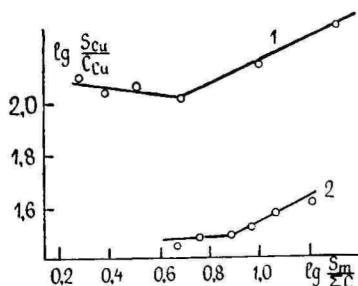


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения меди(II) от концентрационных условий сорбции: 1 — исходная концентрация меди(II) в растворе $8,32 \cdot 10^{-6}$ г-экв/дм³; 2 — исходная концентрация железа(III) в растворе $3,33 \cdot 10^{-4}$ г-экв/дм³.

циентов оказываются во всех изученных случаях меньше зарядов свободных ионов примесей, что свидетельствует о наложении процесса комплексообразования на процесс ионного обмена. Путем экстраполяции к нулевому значению аргумента получают следующие значения для коэффициентов «селективности» $K_A : K_{Cu} = 1,07$ и $K_{Fe} = -0,20$ (исходная концентрация примесей $8,32 \cdot 10^{-6}$ г-экв/дм³).

Используя эти значения угловых коэффициентов и коэффициентов селективности, на основе уравнения (9) получаем сле-

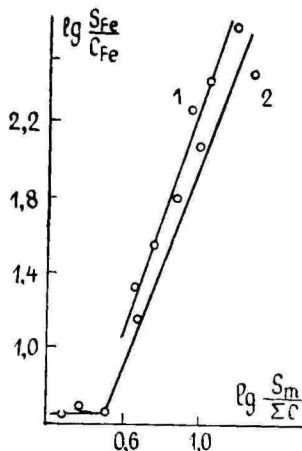


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения железа(III) от концентрационных условий сорбции: 1 — исходная концентрация железа(III) в растворе $8,32 \cdot 10^{-6}$ г-экв/дм³; 2 — исходная концентрация железа(III) в растворе $3,33 \cdot 10^{-4}$ г-экв/дм³.

дующие выражения для допустимой общей концентрации электролита, т. е. фактически для основного компонента:

в случае меди $-\lg \Sigma c = \lg S_m - 2,18 n^{-1} \lg \eta_A + 2,33 + 2,18 \lg g/V$,
а в случае железа $-\lg \Sigma c = \lg S_m - 0,34 n^{-1} \lg \eta_A + 0,06 + 0,34 \lg g/V$.

Теперь нетрудно убедиться в том, что при $\eta_A \leq 1000$ очистка раствора хлорида лития с применением 5 ячеек в рабочем цикле возможна в случае меди при условии $c_{LiCl} \leq 7,0$, а в случае железа при $c_{LiCl} \leq 2,8$. Аналогично, используя 16 ячеек в рабочем цикле, можно получить ту же кратность очистки по меди при $c_{LiCl} \leq 10,7$ и по железу при $c_{LiCl} \leq 5,2$.

Таким образом, в изученных пределах концентраций растворов хлорида лития железо(III) удаляется труднее и его следует рассматривать как «главную» примесь, определяющую допустимую концентрацию основного компонента. Для второй примеси концентрационные условия оказываются в этом случае ниже предельных и достигаемая кратность очистки должна быть выше заданной, т. е. $\eta_{Cu} > 1000$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахеметс Х., Суйт Л., Аварсоо Э. Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 98 (1971).
2. Цинкевич Е. П., Горохова А. Я., Тарковская А. Я., Вестник МГУ, № 4, 88 (1966).
3. Суйт Л., Канд. дисс. Тарту, 1964.
4. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 91 (1971).
5. Лайтнинен Г. А., Химический анализ. «Химия», М., 1966, с. 134.

Поступила: 28/VI 1974 г.

LIITIUMKLORIIDI LAHUSTE PUHASTAMINE TASAKAALU- LISEL VASTUVOOLULISEL IOONIVAHETUSE MEETODIL KATIONIIDIL KY-2

M. Orav, V. Soome, L. Suit

Resümee

Uuriti raud(III)- ja vask(II)-ioonide sorptsiooni liitiumkloriidi vesilahustes staatilistes tingimustes. Saadud tulemustest tehti järeldusi liitiumkloriidi puhastamise võimaluste kohta tasakaalulisel vastuvoolulisel ioonivahetuse meetodil. Leiti, et 2,8 N liitiumkloriidi tuhandekordne puhastamine on teostatav 5 raku kasutamisel töötsüklis.

PURIFICATION OF LITHIUM CHLORIDE SOLUTIONS BY THE EQUILIBRIUM COUNTER-CURRENT ION EXCHANGE METHOD

M. Orav, V. Soome, L. Suit

Summary

Sorbability of iron(III) and copper(II) ions has been studied for explanation the possibilities of purification of lithium chloride solutions by use of the equilibrium counter-current method.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В ОЧИЩЕННЫХ ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЛИТИЯ

Х. Кокк, М. Орав

Кафедра аналитической химии

Найдено, что малые количества (до 0,05 мкг) железа(III) могут быть выделены из относительно больших объемов водных растворов хлорида лития соосаждением с гидроокисью лантана и определены объемно-каталитическим методом на основе реакции разложения щелочных растворов перекиси водорода. Разработан метод определения железа(III) в очищенных растворах хлорида лития, чувствительность которого при объеме анализируемых растворов 100 см³ составляет 5·10⁻⁸%.

Для определения железа(III) в солях щелочных металлов предложен ряд каталитических методов, из которых наибольшую чувствительность имеют методы, основанные на реакциях окисления стильбексона с перекисью водорода [1—3], вариаминового голубого с перекисью водорода [4—7] и аш-кислоты с перекисью водорода [8]. Но так как чувствительность этих методов в обычных вариантах не превышает 10⁻⁵—10⁻⁶%, то они не могут быть применены в качестве контрольных при разработке методов очистки водных растворов этих солей. Так, например, при разработке методов очистки водных растворов хлорида лития (в частности ионообменных методов) необходимая чувствительность определения железа(III) доходит до $n \cdot 10^{-8}$ %. Такая чувствительность может быть достигнута только применением предварительного выделения железа(III) из больших объемов анализируемых растворов.

При определении железа(III) каталитическими методами в веществах высокой степени чистоты предварительное концентрирование его производят обычно экстракционными методами [9, 10]. Нами найдено, что определение железа(III)

объемно-каталитическим методом на основе реакции разложения щелочных растворов перекиси водорода может быть выполнено в присутствии больших количеств лантана. С другой стороны, затруднения, связанные с экстракционным выделением малых количеств (до 0,05 мкг) железа(III) из относительно больших объемов (до 100 см³) водных растворов хлорида лития, полностью устраняются при применении для отделения железа(III) его соосаждения с гидроокисью лантана [11]. В результате этого разработан новый вариант каталитического метода определения железа(III) на основе реакции разложения перекиси водорода.

Экспериментальная часть

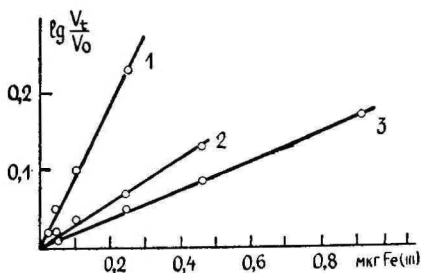
Исследование возможностей отделения железа из растворов хлорида лития соосаждением с гидроокисью лантана. Определение железа(III) проводили описанным ранее [10] методом при следующих условиях каталитической реакции: концентрация перекиси водорода 0,3%; концентрация триэтилтетрамина (ТЭТА) $5 \cdot 10^{-3}$ М и концентрация ионов водорода $1 \cdot 10^{-10}$ М. Каталитическую реакцию проводили в кварцевых стаканах емкостью 50 см³ при конечном объеме реакционной смеси 10 см³ и температуре $40 \pm 0,1$ °С в течение 10 минут. Заданную концентрацию ионов водорода создавали введением в реакционную смесь боратного буферного раствора (рН=10). Для определения оставшейся в реакционной смеси перекиси водорода после прекращения каталитической реакции применено иодометрическое титрование.

В качестве меры скорости реакции применялся $\lg \frac{v_0}{v_t}$; где v_0 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование перекиси водорода в контрольном растворе, и v_t — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование перекиси водорода в анализируемом растворе.

Изучено влияние ряда катионов, соответствующие гидроокиси которых применяются в качестве коллекторов при соосаждении малых количеств железа(III), на скорость каталитической реакции. Опыты показали, что присутствие в реакционной смеси Al^{3+} -, Zn^{2+} -, Mg^{2+} - и Ni^{2+} -ионов в количестве нескольких миллиграмм полностью устраняет каталитическое действие железа(III). При наличии в реакционной смеси таких же количеств La^{3+} -ионов скорость каталитической реакции тоже уменьшается, но зависимость скорости каталитической реакции от концентрации железа(III) остается линейной и наклон калибровочного графика — достаточным для проведения анализов (см. рис., графики 1 и 2).

Для соосаждения железа(III) из воды и из водных растворов хлорида лития концентрациями 1—2 М использована следующая

Рис. Влияние La^{3+} -ионов на результаты определения железа(III); 1 — калибровочный график при определении железа(III) в стандартных растворах; 2 — калибровочный график при определении железа(III) в присутствии 1,0 мг La^{3+} ; 3 — калибровочный график при определении железа(III) соосаждением.



методика. К 100 см^3 воды или очищенным водным растворам хлорида лития добавляли стандартные растворы железа(III) по 1 см^3 и по 2 см^3 раствора нитрата лантана. Исследуемые растворы нагревали в кварцевых стаканах до 60—70 °С и к ним добавляли по каплям водный раствор аммиака до значения рН растворов 8,5 (до перехода янтарно-желтой окраски индикатора крезолового красного в пурпурно-красный). После 30-минутного отстаивания растворы центрифугировали для отделения образованных осадков, осадки промывали по 2 раза раствором нитрата аммония и растворяли в соляной кислоте.

Исследовано влияние ряда факторов на полноты соосаждения железа(III). В результате выяснено, что полнота соосаждения железа(III) не зависит от концентрации хлорида лития в водных растворах до 2 М. Напротив, полнота соосаждения железа(III) значительно зависит от количества коллектора, причем гидроксид лантана в количествах, не мешающих определению железа(III), соосаждает только в порядке 70% его. Найдено, что оптимальным количеством La^{3+} -ионов, вводимых в растворы хлорида лития объемом 100 см^3 для соосаждения железа(III), является 1,0 мг. Калибровочный график для определения железа(III) соосаждением приведен на рисунке (график 3).

Определение железа(III) в растворах хлорида лития.

А. Реагенты и растворы.

1. Вода. Бидистиллят, полученный двукратной перегонкой воды в кварцевом приборе.

2. Нитрат лантана, 6-водный марки «х.ч.» (МРТУ 6-09-3338-66). Для проведения анализов применяют раствор с концентрацией 1 мг $\text{La}^{3+}/\text{см}^3$.

3. Концентрированный водный раствор аммиака марки «ос.ч.» (МРТУ 6-09-3266-66). Для проведения анализов этот раствор разбавляют водой в объемных отношениях 1 : 6.

4. Крезоловый красный, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ индикатор (ГОСТ 5849-51). Для проведения анализов применяют 20%-ный раствор индикатора в этиловом спирте.

5. Нитрат аммония марки «х. ч.» (ГОСТ 3761-65). Для проведения анализов используют 2%-ный раствор, который предварительно очищают экстракцией с хлороформным раствором 1-нитрозо-2-нафтола.

6. Соляная кислота марки «ос. ч.» (ГОСТ 14261-69). Применяют раствор в концентрации 0,5 М.

7. Триэтилтетрамин марки «ч.» (МРТУ 6-09-3207-66). Применяют раствор в концентрации $2,5 \cdot 10^{-2}$ М.

8. Боратный буферный раствор с $\text{pH} = 10$. Готовят из борной кислоты марки «ос. ч.» (МРТУ 6-09-785-63) и гидроокиси калия марки «ос. ч.» (МРТУ 6-09-3771-67) путем смешивания 50 см^3 раствора борной кислоты в концентрации 1 М и 43,9 см^3 раствора гидроокиси калия в концентрации 1 М и доведением объема воды до 100 см^3 .

9. Перекись водорода 30%-ный марки «ос. ч.» (МРТУ 6-02-570-69). Применяют в концентрации 0,05 М.

10. Серная кислота марки «х. ч.» (ГОСТ 4204-66). Применяют в концентрации 2 М.

11. Иодид калия марки «х. ч.» (ГОСТ 4232-65). Применяют в концентрации 1 М. Раствор сохраняют в посуде из темного стекла.

12. Молибдат аммония марки «х. ч.» (ГОСТ 3765-64). Применяют в концентрации 0,25 М.

13. Крахмал растворимый марки «ч.» для иодометрии (ГОСТ 10163-62). Применяют 1%-ный раствор.

14. Стандартные растворы железа(III). Исходный стандартный раствор 1 $\text{мг Fe}^{+3}/\text{см}^3$ готовят из перекристаллизованного аммоний-железо(III) сульфата. Другие стандартные растворы (100, 10, 1 и 0,1 $\text{мкг Fe}^{+3}/\text{см}^3$) получают путем разбавления исходного раствора.

Б. Ход анализа. В кварцевые стаканы емкостью 150 см^3 измеряют 100 см^3 анализируемых растворов хлорида лития в концентрациях до 2 М. Анализируемые растворы нагревают до температуры 60—70 °С, добавляют 1 см^3 раствора нитрата лантана и осаждают гидроокись лантана прибавлением водного раствора аммиака до перехода янтарно-желтой окраски крезолового красного в пурпурно-красный. После 30-минутного отстаивания образованные осадки отделяют декантированием растворов и центрифугированием, их промывают два раза 5 см^3 раствора нитрата аммония, растворяют в нескольких каплях соляной кислоты и объемы растворов доводят водой до 4 см^3 .

Полученные растворы переносят в сухие кварцевые стаканы объемом 50 см^3 , добавляют при перемешивании 2 см^3 раствора ТЕТА и 2 см^3 боратного буферного раствора ($\text{pH} = 10$). Параллельно этому готовят контрольный раствор, исходя из 4 см^3 воды. Стаканы термостатируют при $40 \pm 0,1$ °С в течение 15 минут, в каждый стакан при перемешивании прибавляют 2 см^3 раствора

перекиси водорода, а после истечения 10 минут растворы из кварцевых стаканов переносят в конические колбы объемом 250 см³, в которые ранее введено 10 см³ раствора серной кислоты. Остаток перекиси водорода определяют иодометрически титрованием растворов в конических колбах после прибавления к ним 6 см³ раствора иодида калия и нескольких капель раствора молибдата аммония с раствором тиосульфата натрия (в присутствии в конце титрования крахмала).

Содержание железа(III) в анализируемых пробах находят по калибровочному графику, построенному согласно прописи анализа в координатах: $\lg \frac{v_0}{v_t}$ — количество железа(III) в мкг. Для построения калибровочного графика 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0 мкг железа(III) соосаждают из 100 см³ воды.

Некоторые результаты определения железа(III) в растворах хлорида лития приведены в таблице.

Таблица

Введено железа(III), мкг	Найдено железа(III), мкг.			
	Среднее арифмет. из 3 определений, мкг	Дисперсия, S ² · 10 ⁴	Точность, ±δ _{0,95}	Относительная ошибка, Δ%
0,05	0,05	0,65	0,02	40,0
0,10	0,11	1,44	0,03	27,3
0,25	0,25	1,98	0,034	13,6
0,50	0,49	3,24	0,045	9,2

Как видно из таблицы, относительная ошибка определения до 0,05 мкг железа(III) лежит в пределах 9,2 — 40%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Божевольнов Е. А., Крейнгольд С. У., Ластовский Р. П., Сидоренко В. В., ДАН СССР, 153, 93 (1963).
2. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 9, 70, ИРЕА, М. (1964).
3. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 11, 39, ИРЕА, М. (1965).
4. Erdey L., Szabadvagy F., Mikrochim. acta, № 3, 424 (1959).
5. Крейнгольд С. У., Супик Г. С., Баскаков Ю. А., Сосенкова Л. И., Пактелеймонова А. А., Марцова Л. И., Авт. свид. СССР, пл. 01 п 31/00 01 п 21/24, № 369488, заявл. 25. 12. 70, опубл. 13. 04. 1973.
6. Крейнгольд С. У., Сосенкова Л. И., Ж. аналит. химии, 26, 332 (1971).

7. Крейнгольд С. У., Сосенкова Л. И., Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. 2. Харьков, 1971, с. 113.
8. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Антонов В. Н., Зав. лаб., 34, 260 (1968).
9. Гейц Р. А., Панталер Р. П., Кузминская Л. А., Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов, вып. 1, Харьков, 94 (1962).
10. Орав М., Кокк Х., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 207 (1968).
11. Marczenko Z., Kasiuga K., Chem. analityczna, 9, 87 (1964).

Поступила: 24/VI 1974 г.

RAUD(III) MÄÄRAMINE IOONIVAHETUSE MEETODIL PUHASTATUD LIITIUMKLORIIDI VESILAHUSTES

H. Kokk, M. Orav

Resümee

Antud töös on esitatud meetod raud(III) mikrohulkade määramiseks ioonivahetuse meetodil puhastatud liitiumkloriidi vesilahustes. Meetod põhineb raua eelneval kontsentreerimisel lan-taanhüdrosiidiga kaasasadestamisel ning selle katalüütilisel määramisel vesinikperoksiidi lagunemisreaktsiooni alusel.

DETERMINATION OF IRON(III) IN LITHIUM CHLORIDE AQUEOUS SOLUTIONS PURIFIED BY ION EXCHANGE METHOD

H. Kokk, M. Orav

Summary

Method for the determination of microamounts of iron in lithium chloride aqueous solutions purified by the ion exchange method, is presented. The method is based on the coprecipitation of iron with lanthan hydroxide and on the catalytic determination of it by the decomposition reaction of hydrogen peroxide.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ CdS и CdSe

Х. Кокк, Э. Мелликов *, Ы. Роос

Кафедра аналитической химии

Найдено, что хлорид-ионы, адсорбированные на поверхности зерен монокристаллических порошков CdS и CdSe, могут быть удалены обработкой анализируемых проб раствором сульфата кадмия, концентрация которого равна 0,1 М. Для определения хлора, содержащегося в кристаллической решетке этих материалов, может быть применен фотометрический метод, основанный на отделении хлора в виде AgCl и косвенном определении его по серебру.

Для разрешения многих проблем в полупроводниковой технике необходимы монокристаллические порошки различных материалов с размерами отдельных кристаллов от 1 мкм до 1 мм. Такие порошки получают различными методами, в том числе рекристаллизацией исходных веществ в изотермических-изобарических условиях в присутствии плавня.

При получении монокристаллических порошков CdS и CdSe в качестве плавня наиболее часто применяют $CdCl_2$ [1], который, наряду с минерализующим действием, оказывает и активирующее действие на основное вещество. Поэтому при изучении кинетики формирования монокристаллических порошков CdS и CdSe и исследовании их физических свойств возникает необходимость в определении хлора, содержащегося в кристаллической решетке этих порошков.

Определение введенного в кристаллическую решетку активатора обычными физико-химическими методами требует предварительного отделения того же активатора от поверхности

* Кафедра физической химии Таллинского политехнического института.

кристаллов. Однако, как установлено при изучении физических свойств ZnS-люминофоров, адсорбированные на поверхности хлорид-ионы не отделяются простым промыванием этих материалов водой и растворами разбавленных кислот [2, 3]. Показано [4], что в этом случае хлорид-ионы могут быть удалены обработкой этих проб растворами сульфатов высоких концентраций (30%).

Нами исследованы возможности отделения адсорбированных на поверхности CdS и CdSe хлорид-ионов раствором CdSO_4 и применения для определения внутреннего хлора фотометрического метода, основанного на отделении хлора в виде AgCl и косвенном определении его по сульфиду серебра [5].

Экспериментальная часть

Исследование возможностей определения хлорид-ионов по сульфиду серебра. Для определения хлорид-ионов применена следующая методика. Анализируемые пробы CdS и CdSe растворяли в азотной кислоте, содержащей AgNO_3 . Образованный хлорид серебра отделяли и растворяли в концентрированном водном растворе аммиака. К аммиачным растворам прибавляли водно-глицериновый раствор сульфида натрия, и определение хлорид-ионов проводили фотометрированием образованного сульфида серебра в конечных объемах 25 см^3 .

Установлено, что данный метод применим для определения хлорид-ионов в пределах $10\text{--}175 \text{ мкг}$ с чувствительностью, составляющей при навеске анализируемых проб 1 г $1 \cdot 10^{-3}\%$. Относительная ошибка определения хлорид-ионов в этих пределах составляет $2,5\text{--}20\%$. Определению хлорид-ионов не мешают сульфат-ионы, присутствующие в десятикратном излишке, а мешающее действие бромид- и иодид-ионов легко устраняется растворением хлорида серебра из смеси бромида и иодида 10% -ным раствором карбоната аммония. В этом случае перед добавлением водно-глицеринового раствора к анализируемым растворам прибавляют концентрированный водный раствор аммиака.

Исследование возможностей отделения адсорбированных на поверхности CdS и CdSe хлорид-ионов раствором CdSO_4 . Для проведения этих опытов приготовлены пробы CdS и CdSe, на которые адсорбировали хлорид-ионы из водных растворов хлорида калия. Все пробы готовились на основе сульфида и селенида кадмия марки «ос. ч.», химический анализ которых дал отрицательные результаты на хлорид-ионы. Эти пробы были приготовлены по следующей методике. На 10 г исходных материалов наливали 100 см^3 раствора хлорида

калия различных концентраций и после тщательного перемешивания оставляли стоять на одни сутки. Затем исходные материалы отделяли, промывали водой до отрицательной реакции промывной воды на хлорид-ионы и высушивали при температуре 110 °С. Содержание хлорид-ионов в приготовленных таким образом пробах составляло от $2,2 \cdot 10^{-3}$ до $3,3 \cdot 10^{-3}\%$.

Для исследования возможностей отделения адсорбированных на поверхности CdS и CdSe хлорид-ионов подготовленные описанным способом пробы подвергались обработке раствором CdSO_4 . В химические стаканы взвешивали по 1 г проб, прибавляли 35 см^3 раствора CdSO_4 различных концентраций и держали пробы в растворе при периодическом перемешивании в различные промежутки времени и при различных температурах. После этого пробы отделяли от раствора, промывали водой для удаления излишка сульфат-ионов, высушивали при 70 °С и определяли в них содержание хлорид-ионов химическим анализом.

Установлено, что оптимальной концентрацией раствора сульфата кадмия является 0,1 М. При применении этого раствора адсорбированные на поверхности CdS и CdSe хлорид-ионы полностью удаляются уже однократной обработкой образцов массой 1 г в течение 5 минут с 35 см^3 раствора при комнатной температуре.

Определение хлора, содержащегося в кристаллической решетке монокристаллических порошков CdS и CdSe*.

А. Реагенты и аппаратура.

1. Вода. Бидистиллят, полученный двукратной перегонкой воды в стеклянном приборе.

2. Сульфат кадмия, 8-водный, марки «ос. ч.» (МРТУ 6-09-3766-67). Для проведения анализов применяют раствор концентрации 0,1 М.

3. Концентрированный раствор азотной кислоты марки «х. ч.» (ГОСТ 4461-67), содержащий 0,05 М нитрата серебра марки «х. ч.» (ГОСТ 1277-63).

4. Разбавленный раствор азотной кислоты, приготовленный прибавлением концентрированного раствора азотной кислоты марки «х. ч.» (ГОСТ 4461-67) водой в объемных отношениях 1 : 50.

5. Водно-глицериновый раствор сульфида натрия, приготовленный растворением 15 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.» (ГОСТ 2053-66) в 30 см^3 воды с прибавлением 90 г глицерина марки «ч. д. а.» (ГОСТ 6258-52). Приготовленный таким образом раствор хранят в посуде из темного стекла.

* Монокристаллические порошки CdS и CdSe синтезированы на кафедре физической химии Таллинского политехнического института.

6. Стандартные растворы хлорида. Исходный стандартный раствор ($100 \text{ мкг Cl}^-/\text{см}^3$) готовят из точной навески предварительно прокаленного хлорида калия марки «х. ч.» (ГОСТ 4234-69), другие стандартные растворы (10 и $50 \text{ мкг Cl}^-/\text{см}^3$) — разбавлением исходного раствора.

7. Карбонат аммония марки «х. ч.» (ГОСТ 3770-64). Для проведения анализов применяют 10% -ный водный раствор.

8. Концентрированный водный раствор аммиака марки «ос. ч.» (МРТУ 6-09-3266-66).

Оптические плотности растворов измеряют на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56М с синим светофильтром; применяют кюветы с толщиной слоя 50 мм .

Б. Ход анализа. В химические стаканы емкостью 100 см^3 взвешивают по 1 г анализируемых образцов, прибавляют по 35 см^3 раствора CdSO_4 и перемешивают пробы с раствором в течение 5 минут. После этого анализируемые пробы отделяют декантированием раствора CdSO_4 , переносят на фильтры и промывают два раза 20 см^3 воды. Промытые пробы переносят в химические стаканы и растворяют в 3 см^3 концентрированной азотной кислоты, содержащей нитрат серебра. К полученным растворам прибавляют по 10 см^3 воды, нагревают до 80°C и выдерживают 15 минут при этой температуре. Образованные осадки AgCl отделяют фильтрованием растворов через стеклянные фильтры № 4 и промывают 100 см^3 разбавленной азотной кислоты. Промытые осадки растворяют в двух порциях (по 20 см^3) 10% -ного раствора карбоната аммония, а фильтры промывают 10 см^3 воды. Полученные растворы и промывную воду собирают в мерные колбы емкостью 25 см^3 , прибавляют по 4 см^3 концентрированного водного раствора аммиака и $0,2 \text{ см}^3$ водно-глицеринового раствора сульфида натрия, мерные колбы заполняют до меток водой и растворы тщательно перемешивают. После истечения 5 минут измеряют оптические плотности растворов и по калибровочному графику, построенному согласно прописи анализа в пределах

Т а б л и ц а

Определение хлора, содержащегося в кристаллической решетке монокристаллических порошков

Наименование проб	Содержание внутреннего хлора, %	Наименование проб	Содержание внутреннего хлора, %
CdS (RE-7-34-2)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	CdSe (RE-7-34-2)	$6,7 \cdot 10^{-3}$
18—3	$4,1 \cdot 10^{-3}$	8—4	$1,4 \cdot 10^{-2}$
5—10	$3,0 \cdot 10^{-3}$	8—1	$4,3 \cdot 10^{-3}$

10—175 мкг Cl⁻/25 см³, находят содержание внутреннего хлора в анализируемых образцах.

Некоторые результаты анализов приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хийэ Я. В., Мелликов Э. Я., Крункс М. И., Материалы XXI совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Ставрополь, 1973, с. 93.
2. Vube R. H., J. Chem. Phys., **19**, 985 (1951).
3. Froelich H. C., Phys. J., **100**, 280 (1951).
4. Palumbo D. T., Levine A. K., J. Electrochem. Soc., **102**, 181 (1955).
5. Калинин И. П., Алесковский В. Б., Изв. ВУЗ СССР. Хим. и хим. технология, **6**, 553 (1963).

Поступила: 26/VI 1974 г.

CdS JA CdSe MONOKRISTALSETE PULBRITE KRISTALLVÖRES SISALDUVA KLOORI MÄÄRAMINE

H. Kokk, E. Mellikov, O. Roos

Resümee

Antud töös on esitatud meetod kaadmiumsulfiidi ja kaadmiumseleniidi monokristalsete pulbrite kristallvõres sisalduva kloori määramiseks. Meetod põhineb analüüsitavate materjalide pinnale adsorbeerunud kloriid-ioonide asendamisel sulfaat-ioonidega ja seesmise kloriidi fotomeetrilisel määramisel hõbesulfiidi kaudu.

DETERMINATION OF CHLORINE IN CRYSTAL LATTICE OF MONOCRYSTAL POWDERS OF CdS AND CdSe

H. Kokk, E. Mellikov, O. Roos

Summary

Method for the determination of chlorine in crystal lattice of monocystal powders of cadmium sulphides and selenides is presented. Method is based on the substitution of chloride for sulphate ions adsorbed by the surface of analysed material and on the photometric determination of internal chlorine by the use of silver sulphide.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ Si—V(V)—B—F

Х. Куус, К. Оя, Э. Вээде, С. Кивноя

Кафедра аналитической химии

Методом исследования спектров поглощения растворов, содержащих кремневую, ванадиевую и борную кислоты, а также фторид-ионы в разных количественных соотношениях, установлено образование в указанной системе ряда четырех-компонентных соединений. Высказаны предположения о типе строения образующихся соединений и показана применимость их для дифференциально-фотометрического определения кремния.

При поиске лучших методов фотометрического определения кремния в присутствии фторид-ионов нами обнаружено, что окраска раствора кремневанадиевой кислоты усиливается и стабилизируется в случае совместного присутствия фторид-ионов и борной кислоты. При этом раствор кремневанадиевой кислоты обесцвечивается под влиянием добавок только фторид-ионов или борной кислоты. Данных, которые помогли бы объяснить эти явления, нами в литературе не обнаружено.

Эти обстоятельства побудили нас предпринять попытку более детального исследования системы Si—V(V)—B—F . Учитывая сложность указанной системы и химические свойства отдельных ее компонентов, ясно, что точное определение состава и структуры образующихся соединений является чрезвычайно трудной проблемой. Главные трудности исследования указанной системы обусловлены не количеством входящих в нее компонентов, а их химическими свойствами. Известно, что кремневая, ванадиевая и борная кислоты имеют ярко выраженную склонность к многочисленным химическим превращениям под влиянием изменения концентрации их или pH раствора [1—3]. Кроме того, компоненты

данной системы способны реагировать друг с другом с образованием двойных и тройных соединений типа гетерополикислот или фторидных комплексных соединений. Затруднения, связанные с указанными обстоятельствами, хорошо известны тем, которые занимались изучением гетерополисоединений, и они являются причиной того, что строение, а иногда даже состав гетерополисоединений до сих пор остаются объектами дискуссий.

В связи с вышеизложенным, целью нашей работы было выяснение зависимости спектров поглощения растворов, содержащих кремневую, ванадиевую и борную кислоты, а также фторид-ионы от молярного соотношения их в растворе. При этом мы исходили из предположения, что сопоставление полученных спектров поглощения соответствующих одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентных растворов позволяет получить доказательства об образовании в изучаемой системе четырехкомпонентных соединений. Предположено также, что этим путем удастся получить предварительную информацию о количестве образующихся соединений, об их стехиометрическом составе и о принципиальной применимости их для фотометрического определения исходных компонентов.

В указанной системе только один элемент — ванадий (V) — имеет хромофорные связи с кислородом. Естественно предполагать, что в случае всех образующихся в данной системе соединений способность и характер поглощения ими света обуславливаются содержанием ванадия (V). Спектры поглощения разных форм V(V) в растворах приведены в [1].

Данные, полученные нами в ходе работы, подтвердили это предположение. Изменения в составе растворов отражаются в спектрах поглощения только в виде изменений интенсивности поглощения на разных длинах волн.

Спектры поглощения растворов измерялись в условиях постоянного значения pH и ионной силы, которые регулировались при помощи добавок HNO_3 и NaNO_3 . Спектры снимались в интервале 240—400 нм. Измерение поглощения растворов в более коротковолновой части спектра оказалось невозможным вследствие сильного поглощения нитрат-ионов.

Предварительные исследования проводились с растворами, имеющими $\text{pH}=2,0$ и $\mu=0,1$. В этих условиях был установлен оптимальный с точки зрения стабильности и интенсивности окраски растворов порядок смешения исходных компонентов, который оказался следующим: Na_2SiO_3 , NaF , H_3BO_3 , NaVO_3 . Необходимые для регулировки pH и ионной силы HNO_3 и NaNO_3 добавлялись после разбавления.

В ходе предварительных экспериментов составлялись растворы с постоянным молярным соотношением трех компонентов (в расчете на исходные соединения) на разных уровнях концентраций и с изменяющейся концентрацией четвертого компонента.

Светопоглощение таких растворов измерялось при 400 нм. Полученные результаты показали, как правило, сложную зависимость оптической плотности раствора от изменяющейся концентрации четвертого компонента. Исключением явилось влияние концентрации бора на оптическую плотность раствора, которая изображена на рисунке 1. Как видно из рисунка, изгиб кривой

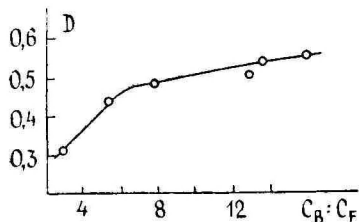


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от молярных соотношений в них $C_B : C_F$.

оптической плотности происходит при молярном соотношении V/F , равном шести. В серии экспериментов с изменяющейся концентрацией фтора максимальная оптическая плотность растворов достигалась также в условиях молярного соотношения $V/F=6$.

Известно, что фторид-ионы способны образовать комплексные соединения с бором, кремнием и ванадием (V). Учитывая величины констант устойчивости соответствующих комплексных соединений [4], можно с уверенностью сказать, что в данной системе фтор связывается с бором. Имеющиеся данные о ступенчатых константах устойчивости гидроксофтороборных кислот являются неполными [4] и не позволяют провести расчет равновесного состояния системы $HF - H_3BO_3$ в данных условиях. В качестве рабочей гипотезы было принято предположение, что в данных условиях фтор связан в дигидроксиdifтороборную кислоту $H[BF_2(OH)_2]$.

В дальнейших экспериментах, для упрощения работы, молярное соотношение V/F во всех растворах оставалось постоянным и равным шести. При помощи такого приема четырехкомпонентная система была сведена по существу к трехкомпонентной.

Предварительные измерения спектров поглощения растворов свидетельствовали о сильной зависимости светопоглощения растворов от незначительных колебаний pH раствора. Специально проведенные исследования показали, что оптическая плотность растворов сильно зависит от pH раствора только в интервале значений $2,0 \leq pH \leq 3,0$ и мало — вне этих пределов. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами, полученными Ю. И. Санниковым, В. Л. Золотавиным и И. Я. Безруковым [1] при изучении зависимости светопоглощения растворов $V(V)$ от pH.

В целях получения более точных результатов дальнейшая

работа проведена с растворами, имеющими значение $pH=1,20$ и ионную силу 0,2. В этих условиях измерено поглощение растворов $V(V)$ с разными концентрациями последнего, поглощение двухкомпонентных растворов, содержащих Si и $V(V)$, трехкомпонентных растворов, содержащих $V(V)$, B и F , и большого количества четырехкомпонентных растворов, содержащих Si , $V(V)$, B и F . Двух-, трех- и четырехкомпонентные растворы составлялись с таким расчетом, чтобы молярные соотношения Si , $V(V)$ и F (в расчете на исходные вещества) выражались формулой $C_V + C_{Si} + 0,5C_F = 24$, а молярное соотношение B/F было всегда равным шести. Из результатов измерений, по содержанию в растворах $V(V)$ в г-атомах, рассчитаны эффективные коэффициенты молярного поглощения (в дальнейшем ЭП) и составлены кривые зависимости его от длины волн. При сопоставлении полученных кривых установлено, что наиболее заметные отклонения значений ЭП в зависимости от состава растворов обнаруживаются при длинах волн 260, 290 и 335 μm . Исходя из этого, были составлены графики зависимости ЭП от молярного состава растворов при указанных длинах волн. Как известно, отклонения от аддитивности, выражающиеся в возникновении экстремальных точек на таких графиках, свидетельствуют об образовании в данной системе химических соединений.

В случае образования в системе только одного соединения и соблюдения некоторых других ограничительных условий положение экстремальной точки на графике позволяет определить стехиометрический состав соединения [5].

В настоящей работе графики зависимости ЭП от состава раствора составлены как для растворов, содержащих только $V(V)$ в разных концентрациях, так и для вышеуказанных двух-, трех- и четырехкомпонентных растворов. Полученные графики имели весьма сложную конфигурацию с несколькими резкими экстремумами.

Для получения доказательств об образовании четырехкомпонентных соединений из найденных величин ЭП четырехкомпонентных растворов при длинах волн 290, 260 и 235 μm вычтены соответствующие значения ЭП растворов $V(V)-B-F$ или $V(V)-Si$, имеющих равную концентрацию $V(V)$. Найденная таким образом разница $\Delta ЭП$ признана значимой только в том случае, если она превышала четырехкратную квадратичную ошибку определения ЭП, которая колебалась в пределах $25 \geq 4s \geq 5$ единиц ЭП, в зависимости от величины измеренной оптической плотности. Найденные таким образом значимые величины $\Delta ЭП$ четырехкомпонентных растворов внесены на треугольные диаграммы, а близкие по знаку и величине $\Delta ЭП$ соединены т. н. изохромными линиями. На этих диаграммах при всех трех вышеуказанных длинах волн получены практически совпадающие замкнутые области изохромных линий. При этом ход линий

на треугольных диаграммах существенно не зависел также от того, были ли значения $\Delta ЭП$ получены путем вычитания значений $ЭП$ трехкомпонентных $V(V) — B — F$ или двухкомпонентных растворов $V(V) — Si$. Следует отметить, что в некоторых областях треугольной диаграммы разницы $ЭП$ рядом расположенных экспериментальных точек колебались настолько скачкообразно, что проведение изохромных линий было затруднено. Ритмичный ха-

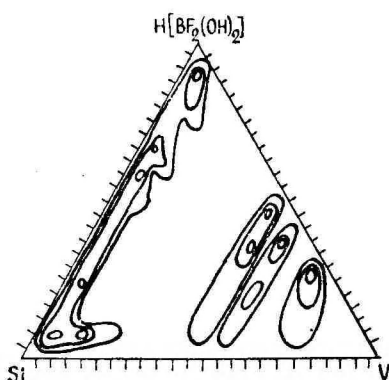


Рис. 2. Диаграмма зависимости $\Delta ЭП$ от состава четырехкомпонентных растворов при 290 $нм$.

актер таких колебаний на диаграмме не позволял, однако, считать их результатами экспериментальных промахов. На рис. 2 приведена одна из таких диаграмм, составленная для длины волны 290 $нм$.

Установлено, что в большинстве случаев $ЭП$ четырехкомпонентных растворов более или менее значительно ниже соответствующих значений $ЭП$ растворов $V(V) — B — F$ или $V(V) — Si$, но имеются области, в которых $\Delta ЭП$ четырехкомпонентных растворов имеют положительные значения (см. замкнутые области изохромов в правой части диаграммы на рис. 2).

В ходе экспериментов установлено также, что оптическая плотность четырехкомпонентных растворов, измеренная при 400 $нм$, в определенных интервалах концентраций имеет пропорциональную зависимость от содержания кремния в растворе. Исходя из этого, проведена серия экспериментов для выяснения возможностей дифференциально-фотометрического определения миллиграммовых количеств кремния в присутствии фтора.

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов. Исследуемые растворы получали путем смешивания рассчитанных количеств стандартных растворов $NaVO_3$, Na_2SiO_3 , NaF , H_3BO_3 , HNO_3 и

NaNO_3 с доведением объема раствора до 25 см^3 . Стандартный раствор NaVO_3 готовился из твердого $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», который перед использованием перекристаллизовывался в дистиллированной воде. Содержание V(V) в полученном растворе проверяли известным титриметрическим методом при помощи обратного титрования избытка соли Мора раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Стандартный раствор Na_2SiO_3 получали путем растворения рассчитанных количеств элементного кремния полупроводниковой чистоты в избытке раствора NaOH . Содержание избыточной щелочи определялось затем титриметрическим методом при помощи раствора HCl . Стандартный раствор NaF готовился путем растворения в воде рассчитанной навески твердого NaF «ос.ч.», предварительно прокаленного до постоянного веса при 300°C . Стандартный раствор H_3BO_3 готовился путем растворения в воде рассчитанной навески твердого H_3BO_3 , полученного при перекристаллизации в этиловом спирте исходного вещества марки «ч.д.а.». Стандартный раствор азотной кислоты получали из концентрированной HNO_3 марки «х.ч.» путем разбавления дистиллированной водой. Содержание HNO_3 в разбавленном растворе определено титриметрически при помощи раствора Na_2CO_3 . Стандартный раствор NaNO_3 готовился путем растворения в воде рассчитанной навески твердого NaNO_3 «х.ч.», предварительно прокаленного до постоянного веса при $+120^\circ\text{C}$. Стандартные растворы смешивались в ранее указанной последовательности. Концентрации отдельных компонентов в исследуемых растворах изменялись следующим образом: V(V) — $2,5 \cdot 10^{-4} \div 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ М/дм}^3$ с интервалами $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М/дм}^3$; Si — $10,00 \cdot 10^{-3} \div 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ М/дм}^3$ с интервалами $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М/дм}^3$; F — $5,0 \cdot 10^{-4} \div 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ М/дм}^3$ с интервалами $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ М/дм}^3$; В — $3 \cdot 10^{-3} \div 6,90 \cdot 10^{-2} \text{ М/дм}^3$ с интервалами $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ М/дм}^3$. В случае каждого отдельного раствора рассчитаны также требуемые количества стандартных растворов HNO_3 и NaNO_3 , чтобы довести рН раствора и ионную силу до указанных ранее значений. Соответствие действительного значения рН растворов расчетному проверялось при помощи рН-метра ЛПУ-01 со стеклянным электродом. После смешивания растворов и доведения их объема до заданного значения растворы выдерживались в течение 30 минут. Такая выдержка необходима для достижения стабильных значений измеряемых оптических плотностей. Экспериментально установлено, что оптическая плотность растворов достигает постоянного значения в течение 30 мин, после чего не меняется в течение более 2,5 часов.

II. Измерения оптических плотностей проводились при помощи спектрофотометра СФ-4А с водородной лампой. При этом использовались кварцевые кюветы с толщиной слоя 5,005; 4,208 и 1,013 мм. Измеренные значения оптических плотностей пересчитывались на толщину слоя 10,00 мм, после

чего по концентрации в исследованном растворе $V(V)$ в г/атомах рассчитаны значения ЭП. Воспроизводимость измерений определялось на основе результатов трехкратного составления и измерения растворов, содержащих $V(V)$ в вышеуказанных концентрациях.

III. Исследование возможностей дифференциально-фотометрического определения кремния. Составлялась серия стандартных растворов, содержащих 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 мг SiO_2 в 50 cm^3 . Во все мерные колбы добавляли 0,8 г твердого H_3BO_3 , 5,0 cm^3 1%-ного раствора NaF , 5,0 cm^3 0,25%-ного раствора NH_4VO_3 и взбалтывали до растворения борной кислоты. Затем pH растворов доводился при помощи разбавленного раствора серной кислоты до значения 1—2 и растворы разбавлялись до 50 cm^3 . Через 30 минут оптические плотности растворов измерялись по отношению к раствору, содержащему 5,0 мг SiO_2 в 50 cm^3 , при помощи фотоколориметра ФЭК-Н-56 с использованием фильтра № 2 и кюветы с толщиной слоя 1,0 см. На основе результатов измерений построен калибровочный график, который, однако, в нижней части отклонился от прямолинейности. При помощи этого калибровочного графика проведена серия определений кремния в чистых растворах. Результаты приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Введено SiO_2 , мг	Найдено SiO_2 , мг			Среднее	$S\bar{c}$	$t_{\alpha=0,95} \cdot S\bar{c}$
2,54	2,63	2,68	2,64	2,65	0,015	0,064
3,81	3,82	3,79	3,78	3,80	0,011	0,046
4,44	4,47	4,41	4,45	4,45	0,019	0,083
6,09	6,12	6,18	5,88	6,06	0,092	0,396
6,86	6,88	7,15	6,85	6,96	0,094	0,406

Обсуждение результатов

Результаты проведенной работы показали, что четырехкомпонентные растворы, содержащие $V(V)$, Si, F и B в вышеуказанных условиях, имеют при определенных количественных соотношениях значения ЭП, отличающиеся от соответствующих значений двух- и трехкомпонентных растворов с одинаковой концентрацией $V(V)$ до двухсот единиц. Зоны наиболее ярких отклонений приведены на рис. 2. По нашему мнению, такие отклонения являются достаточным доказательством того, что в

данной системе образуется ряд четырехкомпонентных соединений. Обстоятельство, что образуется не одно, а ряд соединений, а также химические свойства исходных веществ, конечно, не позволяют при помощи построенных диаграмм даже приблизительно оценить общее количество и стехиометрический состав этих соединений. Несмотря на это, по нашему мнению, диаграмма на рис. 2 дает возможность сделать некоторые выводы о характере образующихся соединений. На диаграмме видна явная тенденция к вытягиванию изохромов по линиям одинаковой концентрации $V(V)$, а также в меньшей мере по линиям одинаковой концентрации Si и F . Такое явление можно объяснить тем, что в образующихся соединениях под влиянием изменяющегося соотношения кремневой и гидроксифтороборной кислот в растворе легко происходит замещение одной кислоты другой. Это замещение, по-видимому, не вызывает значительных изменений в светопоглощающей способности соединений, что объясняется постоянством содержания и характера химических связей $V(V)$ в таких соединениях.

Относительная легкость замещения кремневой и гидроксифтороборной кислот друг другом подтверждается также обстоятельством, что замкнутые фигуры изохромов доходят до противоположных краев диаграммы. Склонность к вытягиванию изохромов в левом верхнем углу диаграммы по направлению к линиям постоянной концентрации кремния свидетельствует о том, что такое замещение имеет, вероятно, место также между гидроксифтороборной и ванадиевой кислотами.

Несомненно, большое количество образующихся соединений и вышеуказанные особенности изохромных фигур наводят на предположение о том, что в данной системе мы имеем дело с тройными гетерополисоединениями, в состав которых в качестве третьего компонента, кроме кремневой и ванадиевой кислот, входит также $H[BF_2(OH)_2]$.

Для окончательных выводов о характере строения и о составе образующихся соединений, бесспорно, потребуются дальнейшие исследования с привлечением разных методов.

Результаты проведенной работы показали, что применение данной системы для фотометрического определения кремния в присутствии фтора в принципе возможно, но в целях разработки оптимальных условий для этого необходимы дополнительные специальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Санников Ю. И., Золотавин В. Л., Безруков И. Я., Ж. неорг. химии, 8, 923 (1963).
2. Weitz E., Frank H., Schuchard M., Chem. Ztg., 74, 256 (1950).
3. Alexander G. B., J. Amer. Chem. Soc., 76, 2094 (1953).

4. Sillen L. G., Stability constants of metal-ion complexes, I. Special Publication № 7, 1958.
5. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Под. ред. В. М. Вдовенко. М., 1964.

Поступила: 27/VI 1974 г.

SÜSTEEMI Si-V(V)-F-B SPEKTROFOTOMEETRILINE UURIMINE JA ANALÜÜTILINE KASUTAMINE

H. Kuus, K. Oja, E. Veede, S. Kivioja

Resümee

Mitmesugustes moolsuhetes ränihapet, vanaadiumhapet, boorhapet ja fluoriidioone sisaldavate lahuste neeldumisspektrite võrdlemise teel tehti kindlaks rea neljakomponentsete ühendite moodustumine antud süsteemis. Tehti oletus, et need ühendid kujutavad endast kolmik-heteropolühapete tüüpi ühendeid. Näidati antud süsteemi rakendatavust räni diferentsiaal-fotomeetriliseks määramiseks.

DIE SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG UND DIE ANALYTISCHE ANWENDUNG DES SYSTEMS Si-V(V)-B-F

H. Kuus, K. Oja, E. Veede, S. Kivioja

Zusammenfassung

Die Vergleichung der Absorptionsspektren der Lösungen, die Kieselsäure, Vanadiumsäure, Borsäure und Fluoridionen enthalten, war durchgeführt. Es war festgestellt, daß im diesem System sich eine Reihe der quaternären chemischen Bindungen bilden, die voraussichtlich einen Struktur der tertiäre Heteropoly-säure haben können. Es war beweist, daß dieses System für die differential-photometrische Bestimmung des Siliziums verwendbar ist.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ЧИСТЫХ СОЛЕЙ

Х. Куус, Л. Паама

Кафедра аналитической химии

Разработаны условия экстракционно-хроматографического концентрирования некоторых примесей из растворов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и NaH_2PO_2 с целью их последующего спектрального определения. Приведена характеристика эффективности метода.

Расширение производства и применения особо чистых веществ предъявляет повышенные требования к чувствительности методов контроля за степенью чистоты таких веществ. Необходимая чувствительность определения следовых количеств примесей в чистых веществах нередко достигается путем их предварительного концентрирования. Использование эффективных методов предварительного концентрирования определяемых элементов в эмиссионном спектральном анализе позволяет не только повысить чувствительность определения на 2—3 порядка, но и увеличить точность результатов вследствие исключения влияния состава пробы. Для предварительного концентрирования определяемых элементов в эмиссионном спектральном анализе широкое применение нашел экстракционный метод с последующим упариванием экстракта с угольным порошком досуха [1].

Однако наряду с такими преимуществами, как универсальность и простота проведения, экстракционный метод имеет и известные ограничения, выражающиеся, прежде всего, в недостаточной степени концентрирования и в трудоемкости многократной периодической экстракции.

Экстракционная хроматография или распределительная хроматография с обращенными фазами сохраняет все преимущества экстракционного метода, но в то же время она лишена вышеука-

занных недостатков [2]. В литературе имеются указания на высокую эффективность экстракционной хроматографии при концентрировании отдельных элементов [3], однако условия применения и эффективность экстракционной хроматографии как метода группового концентрирования примесей для последующего спектрального определения их до сих пор, по-видимому, не изучались.

В связи с этим нами проведены исследования с целью выяснения этих вопросов и разработки методики предварительного концентрирования некоторых примесей в чистых $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для их последующего спектрального определения.

Экспериментальная часть

1. Исследование полноты извлечения.

А) Метод обычной периодической экстракции. В кварцевую делительную воронку вводили 10 см^3 1,0-молярного раствора KNO_3 «ос.ч.» в трижды дистиллированной воде, добавляли $1,5 \text{ см}^3$ 0,1%-ного спиртового раствора 8-оксихинолина, $1,5 \text{ см}^3$ хлороформа «х.ч.» и встряхивали в течение 3 минут. После разделения слоев экстракцию повторяли еще раз со свежей порцией CHCl_3 . После второй экстракции pH водного раствора доводили при помощи раствора NH_3 «ос.ч.» до 8,0, а затем опять дважды повторяли экстракцию с $1,5 \text{ см}^3$ CHCl_3 , как указано выше. В очищенный таким образом водный раствор KNO_3 вводили в виде свежеприготовленных стандартных растворов по 0,1 мг Cu, Fe, Al, Mn, Ti, добавляли $1,5 \text{ см}^3$ 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина и через 2 часа проводили экстракцию с $1,5 \text{ см}^3$ CHCl_3 в течение 4 минут. Хлороформный экстракт после его отделения промывали дважды 10 см^3 трижды дистиллированной воды и упаривали в кварцевой чашечке досуха с 0,1 г угольного порошка «ос.ч. 7-4». Упаривание проводили в защитном боксе под инфракрасной лампой. Кварцевую чашечку с сухим остатком помещали в большую кварцевую чашку, которую закрывали крышкой и затем нагревали в муфельной печи при 400° в течение 30 мин для разложения органических веществ. Остывший остаток тщательно растирали и вводили в кратер угольного электрода для возбуждения спектра. Спектральный анализ выполняли при помощи кварцевого спектрографа ИСП-28 с дуговым возбуждением спектральных линий. Результаты приведены в таблице 1.

Б) Метод экстракционной хроматографии. В 10 см^3 1,0-молярного раствора KNO_3 с pH 8, предварительно очищенного как указано в п. 1 А, вводили по 0,1 мг Cu, Fe, Al, Mn и Ti, $1,5 \text{ см}^3$ 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина в этиловом

Таблица 1

Элемент	Экстракция			Экстр. хроматография		
	Найдено, мкг	Среднее, мкг	Степень извлечения, %	Найдено, мкг	Среднее, мкг	Степень извлечения, %
Cu	0,06 0,06 0,06	0,06	60	0,08 0,08 0,08	0,08	80
Fe	0,06 0,06 0,06	0,06	60	0,09 0,09 0,10	0,09	90
Al	0,06 0,06 0,07	0,06	60	0,06 0,07 0,06	0,06	60
Mn	0,06 0,05 0,06	0,06	60	0,08 0,07 0,07	0,07	70
Ti	<0,05 <0,05 <0,05	<0,05	<50	0,05 0,06 0,05	0,05	50

спирте, и через 2 часа подготовленный таким образом раствор пропускали через хроматографическую колонку со скоростью $0,15 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{см}^2$. Применялась колонка из полиэтилена с внутренним диаметром 9 мм и высотой рабочей зоны 200 мм. Колонка наполнялась порошком фторопласта-4 с размерами зерен 0,10—0,17 мм. Перед использованием носитель в колонке насыщался хлороформом, избыток которого вымывали при помощи трижды дистиллированной воды, pH которой перед этим при помощи раствора NH_3 «ос. ч.» доводили до значения 8. В ходе повторных экспериментов установлено, что после такой обработки носитель в колонке удерживал $1,5 \text{ см}^3 \text{ CHCl}_3$.

После пропускания исследуемого раствора хроматографическую колонку промывали 10 см^3 воды, имеющей pH 8, а затем еще $10—15 \text{ см}^3$ чистого хлороформа. Вытекающий из колонки хлороформный раствор затем обрабатывался и анализировался по методике, описанной в п. 1 А. Результаты приведены в таблице 1.

В другой серии экспериментов изучалась полнота экстракционно-хроматографического извлечения Cu, Fe, Al, Mn и Ti из

0,8-молярного ($\sim 10\%$ -ного) раствора NaH_2PO_2 . Для этого к раствору NaH_2PO_2 марки «ч.» с $\text{pH}=7,5$ добавляли $2,0 \text{ см}^3$ 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина и $1,0 \text{ см}^3$ 0,1%-ного раствора 8-меркаптохинолина в этиловом спирте на каждые 10 см^3 раствора. После этого раствор NaH_2PO_2 пропусклся через хроматографическую колонку в условиях, описанных выше. Вытекающий из колонки раствор собирали в приемник и после вымывания из колонки примесей хлороформом еще раз пропускали через колонку. В 10 см^3 очищенного таким образом раствора NaH_2PO_2 в виде свежеприготовленных стандартных растворов вводили разные концентрации вышеуказанных элементов и еще раз повторяли хроматографическое извлечение в указанных условиях. После пропускания исследуемого раствора колонку промывали 10 см^3 трижды дистиллированной воды и 10 см^3 чистого хлороформа. Вытекающий из колонки хлороформный раствор анализировали согласно п. 1 А. Результаты приведены в таблице 2. На

Таблица 2

Введено, мкг	Извлечено									
	Cu		Fe		Al		Mn		Ti	
	мкг	%	мкг	%	мкг	%	мкг	%	мкг	%
1,0	1,0	100	1,0	100	0,80	80	0,80	80	1,00	100
	1,0	100	1,0	100	0,85	85	0,80	80	0,90	90
0,10	0,10	100	0,10	100	0,07	75	0,08	80	0,10	100
	0,11	110	0,09	90	0,08	80	0,08	80	0,09	90
0,05	0,04	80	0,06	120	0,02	40	0,03	60	0,03	60
	0,04	80	0,05	100	0,02	40	0,03	60	0,03	60

основе полученных данных о полноте извлечения указанных элементов рассчитаны поправочные коэффициенты к результатам анализа.

2. Определение примесей в $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 1 г анализируемой соли растворяют в 10 см^3 трижды дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют $2,0 \text{ см}^3$ 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина и $1,0 \text{ см}^3$ 0,1%-ного раствора 8-меркаптохинолина в этиловом спирте, перемешивают и пропускают затем через подготовленную хроматографическую колонку, соблюдая условия, приведенные в п. 1. Колонку промывают затем 10 см^3 трижды дистиллированной воды и 10 см^3 хлороформа. Вытекающий хлороформный раствор собирают в кварцевую чашечку и дальше продолжают работу, как описано выше. Чувствительность анализа составляет $5 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6} \%$.

3. Определение примесей в $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 1 г анализируемой соли растворяют в 10 см³ трижды дистиллированной воды и к полученному раствору добавляют 2,0 см³ 0,1 %-ного раствора δ -оксихинолина в этиловом спирте. Подготовленный таким образом анализируемый раствор пропускают через подготовленную к работе хроматографическую колонку. Дальнейший ход опыта не отличается от описанного выше. Для сравнения в таблице 3 приведены результаты анализа $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Таблица 3

Элемент	Найденное содержание примесей в $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», %	
	Четырехкратная экстракция	Экстракц. хроматография
Cu	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Al	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Fe	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Mn	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Ti	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$

«ч.д.а.», полученные с применением экстракционного метода предварительного концентрирования [4] и экстракционно-хроматографического метода.

Обсуждение результатов

Наши данные позволяют сделать вывод, что извлечение примесей из растворов солей методом экстракционной хроматографии является несколько более полным, чем в случае обычной экстракции. Это подтверждается данными таблиц 1 и 3.

Следует указать также на малую трудоемкость экстракционно-хроматографического процесса. Вышеприведенное дает основания утверждать, что применение экстракционной хроматографии для предварительного концентрирования определяемых примесей при спектральном анализе чистых и особо чистых веществ позволяет значительно уменьшить трудоемкость анализа и повысить надежность результатов.

Последнее обстоятельство объясняется не только увеличением полноты извлечения примесей, но и тем, что при проведении хроматографического процесса легче избежать влияния внешних источников загрязнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кротова И. К., Кошелева М. М., Твердова Н. А., Ильевская Т. И., Колыхалов Ю. Н., Методы анализа веществ высокой чистоты. «Наука», М., 1964, с. 254.
2. Катыхин Г. С., Ж. аналит. химии, **20**, 615 (1965).
3. Алимарин И. П., Большова Т. А., Ершова Н. И., Полинская М. Б., Ж. аналит. химии, **24**, 26 (1969).
4. Куус Х., Луст А., Паама Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 384, 67 (1976).

Поступила: 27/VI 1974 г.

ЕКСТРАКТСИОНИКРОМАТОГРААФИА КАСУТАМИНЕ ЛИСАНДИТЕ КОНТСЕНТРЕЕРИМИSEKS ПУХАСТЕ SOOLADE СПЕКТРААЛНАЛУÜSIL

H. Kuus, L. Paama

Resümee

On näidatud, et ekstraktsioonikromatograafia kasutamine lisandite kontsentreerimiseks $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ja NaH_2PO_2 analüüsil võimaldab vähendada analüüsi töömahukust ja saavutada 1 g lähtekaalutiste puhul tundlikkust $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$.

DIE ANWENDUNG DER EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHIE FÜR DAS KONZENTRIEREN DER BEIMISCHUNGEN BEI DER SPEKTRALANALYSE DER REINEN SALZEN

H. Kuus, L. Paama

Zusammenfassung

Es ist beweis, daß die Anwendung der Extraktionschromatographie für das Konzentrieren der Spurenelementen bei der Spektralanalyse $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ und NaH_2PO_2 die Bestimmungsgrenze $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$ zu erreichen und das Arbeitsaufwand der Analyse zu vermindern ermöglicht.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Х. Куус, А. Луст, Л. Паама

Кафедра аналитической химии

На примере экстракционно-хроматографической очистки $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и NaH_2PO_2 от ряда катионных примесей показаны преимущества этого метода перед обычной экстракцией и ионообменной хроматографией.

Применение особо чистых веществ в науке и в промышленном производстве расширяется быстрыми темпами. В связи с этим проблема разработки эффективных и экономичных методов глубокой очистки веществ стала остро актуальной. В течение последнего десятилетия среди других методов анализа широкое развитие получил вариант жидкость—жидкостной распределительной хроматографии с фиксированной на инертном носителе неполярной жидкой фазой и с подвижной водной фазой, названный экстракционной хроматографией [1, 2]. Этот метод нашел эффективное применение при решении ряда сложнейших аналитических задач [3, 4]. Показано также, что экстракционная хроматография является эффективным методом при концентрировании ионов из разбавленных растворов [5] и очистке NH_4SCN от примесей $\text{Fe}(\text{III})$ [6].

Нами проведена работа по выяснению эффективности и оптимальных условий очистки растворов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и NaH_2PO_2 от примесей ряда наиболее распространенных катионов методом экстракционной хроматографии.

Экспериментальная часть

1. Аппаратура. В работе использовались хроматографические колонки из полиэтилена с внутренними диаметрами 7; 9 и 18 мм и с высотой рабочей зоны 200 и 220 мм. В качестве

носителя неподвижной фазы применялся мелкозернистый фторопласт-4 с размерами частиц 0,1—0,2 мм. Для контроля содержания примесей в исходных и очищенных солях был использован метод эмиссионного спектрального анализа. Спектры снимались на кварцевом спектрографе ИСП-28 с дуговым возбуждением. Значения рН растворов определялись при помощи рН-метра ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

2. Разработка оптимальных условий очистки. Готовились 0,5- и 1,0-молярные растворы $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.» и 0,8-молярный раствор $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «ч.». Значения рН приготовленных растворов оказались равными 8,5—8,7 в случае растворов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и 7,5 в случае раствора NaH_2PO_2 . На основе данных, имеющихся в литературе [7], было предположено, что наиболее эффективными экстракционными реагентами при указанных значениях рН могут являться 8-оксихинолин, 8-меркаптохинолин и *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламин. Для проверки этого предположения проведена серия экспериментов по извлечению примесей из растворов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ методом обычной экстракции и из раствора NaH_2PO_2 методом экстракционной хроматографии. В случае растворов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ установлено, что наиболее эффективным является применение 8-оксихинолина. В экспериментах с раствором NaH_2PO_2 найдено, что максимальное извлечение примесей достигается в случае использования смеси 8-оксихинолина и 8-меркаптохинолина. Обнаружено также, что степень извлечения примесей из растворов солей как путем обычной экстракции, так и путем экстракционной хроматографии несколько повышается, если экстракционный реагент в виде спиртовых растворов вводится непосредственно в очищаемые растворы солей.

Результаты вышеприведенных экспериментов послужили основанием для разработки методики экстракционно-хроматографической очистки растворов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и NaH_2PO_2 .

3. Очистка раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. К 0,5- или 1,0-молярному раствору $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ добавляли 5,0 см³ на дм³ 10%-ного раствора очищенного сублимацией 8-оксихинолина в этиловом спирте и перемешивали. В хроматографическую колонку вводили 10—30 см³ хлороформа «х. ч.» (в зависимости от размеров колонки) и затем через колонку со скоростью 0,2—0,5 см³/мин·см² пропускали очищаемый раствор. Вытесняемое сначала некоторое количество избыточного хлороформа собирали отдельно. Пропускание раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ через колонку продолжали до тех пор, пока темная зона извлеченного 8-оксихинолята железа(III) достигала середины колонки.

После этого заменяли приемник и насыщенный примесями хлороформ вымывали путем введения в колонку новой порции чистого хлороформа. После каждой периодической замены неподвижной фазы вновь продолжалось пропускание очищаемого

раствора через колонку. Содержание примесей в исходной и очищенной соли, в зависимости от концентрации очищаемого раствора, приведено в таблице 1. Данные эти получены с применением колонки, имеющей диаметр 7 мм.

Таблица 1

Элемент	Среднее содержание примесей в $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %		
	в исходной соли «ч.д.а.»	после очистки 1,0 М раствора	после очистки 0,5 М раствора
Cu	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Al	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Mn	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Pb	$7,5 \cdot 10^{-6}$		
Ni	$1,4 \cdot 10^{-5}$	ниже $4 \cdot 10^{-6}$	ниже $4 \cdot 10^{-6}$
Ti	$1 \cdot 10^{-5}$		

4. Очистка раствора NaH_2PO_2 . К 1 дм³ очищаемого 0,8-молярного (~10%-ного) раствора соли добавляли 5 см³ 10%-ного раствора 8-оксихинолина и 5 см³ 2%-ного раствора 8-меркаптохинолина в этиловом спирте и перемешивали. В остальном ход работы не отличался от описанного в п. 3. Содержание примесей в $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до и после очистки приведено в таблице 2. Приведенные результаты получены с колонкой, имеющей диаметр 9 мм.

Таблица 2

Элемент	Содержание примесей в $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, %	
	исходная соль «ч»	очищенная соль
Cu	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Fe	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Al	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Mn	$6 \cdot 10^{-5}$	ниже $1 \cdot 10^{-6}$
	$8 \cdot 10^{-5}$	
Ti	$5 \cdot 10^{-5}$	ниже $5 \cdot 10^{-6}$
	$5 \cdot 10^{-5}$	

5. Определение содержания примесей. Содержание примесей в $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и NaH_2PO_2 до и после их очистки определялось методом эмиссионного спектрального анализа. При

этом для повышения чувствительности и точности метода определяемые примеси сначала концентрировались. Концентрат в виде хлороформного раствора упаривался затем с добавкой 0,1 г угольного порошка «ос. ч. 7-4» в защитном боксе под инфракрасной лампой досуха. Сухой остаток в кварцевой чашечке помещался в несколько большую кварцевую чашку, которую затем закрывали крышкой и переносили в муфельную печь. В муфельной печи сухой остаток нагревали при 400° в течение 30 минут для обугливания органических веществ. После нагревания угольный концентрат тщательно растирали и перемешивали, а затем помещали в кратер угольного электрода для возбуждения спектра. Калибровочные графики составлялись при помощи измерения спектров ряда эталонов на основе угольного порошка. Для предварительного концентрирования примесей из раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ использовался метод экстракции примесей в 0,1%-ный раствор 8-оксихинолина в CHCl_3 . Для анализа брали 50 см³ раствора соли в кварцевую делительную воронку, туда же добавляли 5 см³ 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина в CHCl_3 «х. ч.» и взбалтывали в течение 3 минут. После расслаивания хлороформный слой отделяли и операцию повторяли таким же образом еще 3 раза. Затем объединенный хлороформный экстракт обрабатывали, как изложено выше. Для исключения ошибок, связанных с неполнотой извлечения примесей, использовался метод добавок. Для этого в раствор $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, из которого примеси были извлечены путем четырехкратной экстракции в приведенных выше условиях, вводились разные количества определяемых примесей в виде стандартных растворов. Затем весь ход анализа повторялся. Результаты приведены в таблице 3. На основе этих

Таблица 3

Содержание введенных примесей, %	Степень извлечения, %						
	Cu	Al	Fe	Mn	Pb	Ni	Ti
4·10 ⁻⁴	100	8	100	30	40	100	45
	100	7	100	26	40	95	50
4·10 ⁻⁵	100	9	100	25	10	90	10
	100	8	98	30	10	90	12
1·10 ⁻⁵	96	8	110	22	10	40	10
	100	8	110	24	12	50	10
4·10 ⁻⁶	100	10	110	10	0	0	0
	98	10	100	10	0	0	0

результатов рассчитаны поправочные коэффициенты, учитывающие неполноту извлечения элементов в зависимости от их концентрации.

Для предварительного концентрирования примесей в растворе NaH_2PO_2 нами разработан экстракционно-хроматографический метод, описанный в [8].

Обсуждение результатов

Результаты, полученные нами в ходе работы, свидетельствуют о том, что экстракционная хроматография является перспективным методом глубокой очистки веществ. Уже однократное пропускание очищаемого раствора через хроматографическую колонку понижало содержание таких распространенных примесей, как Fe и Cu, более чем на два порядка, а остальных — в среднем на 1—2 порядка, в зависимости от исходного содержания. Результаты, полученные нами при очистке раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ в колонках с диаметром 7 и 18 мм, почти совпадали. Только остаточное содержание Al, найденное в соли, очищенной в колонке с диаметром 18 мм, оказалось несколько выше. Как видно из данных, приведенных в таблицах 1 и 2, метод экстракционной хроматографии как способ очистки позволяет получить вещества с уровнем содержания примесей порядка $10^{-5}\%$. В этом отношении экстракционно-хроматографический способ очистки ничем не уступает широко распространенным методам экстракционной или ионообменно-хроматографической очистки. В то же время экстракционно-хроматографический метод имеет ряд явных преимуществ перед экстракционным методом. Во-первых, трудоемкость экстракционно-хроматографического метода намного меньше и процесс легко автоматизируется. Во-вторых, высота колонок, необходимая для эффективной очистки, относительно небольшая (не более 50 см), и это позволяет проводить весь процесс очистки в защитных боксах. Возможность проведения процесса очистки в относительно небольших защитных боксах, помимо чисто экономических преимуществ, имеет особое значение в случае получения радиоактивно чистых изотопов с высокой удельной активностью.

Сравнение данных таблицы 3 с данными таблиц 1 и 2 указывает на то, что извлечение некоторых примесей, особенно алюминия, является в хроматографическом варианте явно более полным, чем в варианте статической экстракции.

Преимущество экстракционно-хроматографического метода очистки перед ионообменно-хроматографическим методом состоит в том, что удаление из колонки извлеченных примесей, а также подготовка колонок к экстракционной хроматографии являются намного более простыми, быстрыми и экономичными, чем в случае ионообменной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катыхин Г. С., Ж. аналит. химии, 20, 615 (1965).
2. Stroński I., Österr. Chem. Ztg., 68, 5 (1967).
3. Земскова М. Г., Лебедев Н. А., Меламед Ш. Г., Саункин О. Ф., Сухов Г. В., Халкин В. В., Херрманн Э., Шматненкова Г. П., Зав. лаб., 33, 667 (1967).
4. Eschrich H., Kjeller Report, KR-11, Nov. 1961.
5. Алимарин И. П., Большова Т. А., Ершова Н. И., Полинская М. Б., Ж. аналит. химии, 24, 26 (1969).
6. Алимарин И. П., Ершова Н. И., Большова Т. А., Вестн. Моск. ун-та. Химия, № 6, 79 (1969).
7. Стары И., Экстракция хелатов. «Мир», М., 1966.
8. Куус Х., Паама Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 384, 61 (1976).

Поступила: 27/VI 1974 г.

ЕКСТРАКТСИОНИКРОМАТОГРААФИА КАСУТАМИНЕ MÕNEDE AINETE SÜGAVPUHASTAMISEL

H. Kuus, A. Lust, L. Paama

Resümee

Näidati, et ekstraktsioonikromatograafilisel meetodil saab ühe puhastustsükli tulemusena lisandite sisaldust aines vähendada tasemeni $10^{-5}\%$. On esile toodud kasutatud meetodi eelised, võrreldes tavalise ekstraktsiooni ning ionivahetuskromatograafiaga.

DIE ANWENDUNG DER EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHIE FÜR DAS ERMITTLUNG EINIGEN REINSTOFFEN

H. Kuus, A. Lust, L. Paama

Zusammenfassung

Es ist beweis, daß bei der Anwendung der Extraktionschromatographie kann man die Konzentration der Beimischungen bis zum Niveau $10^{-5}\%$ niedrigen. Es ist auf einige Vorzüge der Methode neben der Extraktion und Ionenaustauschchromatographie hingewiesen.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ФТОРА, БОРА, ВАНАДИЯ И СВИНЦА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Х. Куус, Х. Рийсалу

Кафедра аналитической химии

Разработана методика количественного определения Si, B, F, V(V) и Pb в условиях совместного присутствия макроколичеств этих элементов в анализируемой пробе. Приведены данные о воспроизводимости и пределах применимости использованных методов определения.

Проблеме количественного определения кремния в присутствии фтора или бора, а также проблеме определения бора в присутствии фтора посвящена обширная литература. Вопрос значительно усложняется в случаях необходимости одновременного определения в пробах кремния и фтора, бора и фтора или кремния и бора. Обзор работ, посвященных указанной проблеме, приведен в [1—4]. При решении некоторых задач производственного контроля керамической и химической промышленности, а также задач, связанных с охраной окружающей среды, иногда возникает необходимость одновременного определения кремния, фтора и бора в условиях совместного присутствия значительных количеств этих элементов.

Однако работ, в которых решалась бы указанная задача, нам в доступной литературе обнаружить не удалось.

В связи с этими обстоятельствами и с проблемами, возникшими в ходе проведения других работ, нами разработана методика количественного определения кремния, фтора, бора, ванадия(V) и свинца в пробах, содержащих все указанные элементы в значительных количествах. В ходе проведенных работ установлено, что определение свинца и ванадия(V) наиболее рационально проводить методом обратного комплексонометрического титрования. Сначала, при $pH=10$, проведено определение свинца,

а из другой аликвотной части раствора, при $pH=6$, — определение суммы свинца и ванадия (V) [5, 6]. Перед определением кремния и бора свинец отделяли путем осаждения его в щелочной среде при помощи сульфида натрия. Потерь кремния, фтора и бора в этих условиях не наблюдалось. Определение кремния проводилось методом осаждения его в виде $K_2[SiF_6]$ с последующим гидролизом выделенного осадка и алкалиметрическим титрованием освобождающейся при этом HF [7]. По данным Буза и Мартина [8], присутствие бора в данном случае оказывает мешающее влияние и обуславливает завышенные результаты определения кремния.

Нами установлено, что присутствие бора вызывает заметные отклонения в результатах определения кремния по указанному методу только в случаях, когда содержание бора превышает содержание кремния в 10 раз. При более низких содержаниях бора присутствие его заметно не влияет на результаты определения кремния.

Обнаружено также, что перед алкалиметрическим титрованием бора в виде маннитоборной кислоты необходимо предварительное отделение ванадия (V), так как присутствие его вызывает заметное завышение результатов определения бора. Наиболее эффективным способом отделения ванадия (V) оказалось осаждение его в виде пированадата бария из слабощелочных растворов.

При осаждении ванадия (V) с помощью ионов бария из слабощелочных растворов [9] отделение ванадия оказалось неполным, а осадок объемистым и труднофильтруемым.

Определение бора, как уже указано, проводилось методом алкалиметрического титрования маннитоборной кислоты. Для разложения фторидных комплексов бора анализируемый раствор перед определением бора кипятили в присутствии избытка $CaCl_2$ [8]. Установлено, что разложение фторидных комплексов бора под влиянием ионов кальция ускоряется в присутствии маннита, особенно при нагревании. В таких условиях отпадает необходимость многократного нагревания анализируемого раствора с $CaCl_2$, описанная в [8].

Определение фтора осуществлялось фотометрическим методом при помощи реакции разложения краснофиолетового комплексного соединения $Fe(III)$ с сульфосалициловой кислотой. Отмечают, что оптимальный pH при этом находится между значениями 2,5—3,0 и что система не подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера [10, 11]. Нами установлено, что в указанном интервале pH получаются плохо воспроизводимые результаты определения фтора, которые значительно колеблются в зависимости от срока, прошедшего с момента приготовления растворов реагентов. Найдено, что точность результатов значительно повышается при определении фтора в интервале $pH=1,5—2,0$. В та-

ком случае оптическая плотность растворов подчиняется также закону Бугера—Ламберта—Бера. Наши результаты согласуются данными работы Кузнецова [12], согласно которым область устойчивости краснофиолетовой формы моносulfосалицилата железа(III) находится в интервале $pH=1,8-2,5$.

Перед фотометрическим определением фтор отделяли от других компонентов методом отгонки.

Экспериментальная часть

1. Определение свинца. Аликвотную часть анализируемого раствора нейтрализовали при помощи $2N$ раствора NH_3 до $pH=5,5-6,0$. К нейтрализованному раствору добавляли из пипетки избыток $0,05N$ раствора комплексона III, $10-15\text{ см}^3$ аммиачного буферного раствора с $pH=9,7-10,0$ и достаточное количество индикатора кислотного хром сине-черного. При этом после добавления каждого реагента раствор взбалтывался. После этого избыток комплексона III оттитровывали $0,05N$ раствором сульфата цинка до перехода окраски из синего в красную. Результаты определения свинца в искусственных смесях, содержащих, кроме Pb, также V(V), F и B, приведены в таблице 1.

2. Определение суммы ванадия(V) и свинца. К аликвотной части анализируемого раствора, после его нейтра-

Таблица 1

Введено Pb, мг	Найдено Pb, мг	Среднее, мг	$S_{\bar{c}}$	$t_{(\alpha=0,95)} \cdot S_{\bar{c}}$
228,4	229,4 226,4 228,0 229,4	228,3	0,67	2,1
116,2	114,8 113,3 114,3 116,0	114,6	0,56	1,7
44,6	47,7 45,8 44,4 46,2	46,0	0,68	2,1

лизации, добавляли 10—15 см³ ацетатного буферного раствора с рН=6,0, отмеренный избыток 0,05 N раствора комплексона III и кипятили в течение 15 минут. После охлаждения раствора добавляли индикатор дифенилкарбазид и оттитровывали избыток комплексона III раствором сульфата цинка до перехода окраски в розово-красную. Содержание ванадия рассчитывалось из результатов титрования путем вычитания из них ранее найденного количества свинца. Результаты проверки метода на искусственных смесях приведены в таблице 2.

Таблица 2

Введено V(V), мг	Найдено V(V), мг	Среднее, мг	$S_{\bar{c}}$	$t_{(\alpha=0,95)} \cdot S_{\bar{c}}$
16,2	15,5 15,1 14,1 15,1	15,0	0,30	1,0
32,3	31,0 32,6 30,7 32,3	31,8	0,47	1,5
61,9	58,9 61,0 60,7 60,9	60,4	0,48	1,6

3. Отделение свинца. К аликвотной части анализируемого раствора, предназначенного для определения кремния и бора, добавляли 0,2 N раствор NaOH до значения рН раствора 12, нагревали до кипения, добавляли по каплям 5 см³ насыщенного раствора Na₂S, перемешивали и через 5 мин отделяли выпавший осадок PbS фильтрованием через бумажный фильтр. Осадок на фильтре тщательно промывали 1%-ным горячим раствором NH₄Cl и отбрасывали. Фильтрат кипятили до полного удаления аммиака и затем, после охлаждения, переносили в мерную колбу, которую дополняли дистиллированной водой до черты.

4. Определение кремния. Аликвотную часть раствора, полученного по п. 3, помещали в полиэтиленовый стаканчик и добавляли 30 см³ раствора, состоящего из 2 объемных частей концентрированной HCl, из 1 части концентрированной

HNO_3 и 1 части насыщенного раствора KCl . Затем добавляли 5 см^3 40%-ного раствора HF и после перемешивания оставляли стоять на 30—40 мин. После этого осадок отделяли фильтрованием через плотный бумажный фильтр на полиэтиленовой воронке и промывали насыщенным раствором KCl до тех пор, пока рН промывного раствора, вытекающего из воронки, не возвращался к исходному значению. Промытый осадок вместе с фильтром помещали в коническую колбу, содержащую 100 см^3 горячей дистиллированной воды и тщательно взбалтывали в течение 10 минут. Выделенная HF затем оттитровывали 0,2 N раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до розовой окраски. Результаты определения кремния в искусственных смесях, содержащих все компоненты, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Введено Si , мг	Найдено Si , мг	Среднее, мг	$S_{\bar{c}}$	$t_{(\alpha=0,95)} \cdot S_{\bar{c}}$
5,6	4,68 4,83 4,92 5,51	5,00	0,18	0,56
28,0	28,42 27,88 27,55 27,62	27,87	0,21	0,66

Проверено также влияние бора на точность результатов определения кремния. Для этого к определенному количеству стандартного раствора $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ добавляли разные количества стандартного раствора $\text{K}[\text{BF}_4]$. После этого повторяли вышеприведенный ход работы по определению кремния. Результаты приведены в таблице 4.

5. Отделение ванадия (V). рН аликвотной части раствора, полученного по п. 3, доводили при помощи 0,1 N раствора HCl до 8—9, нагревали до кипения и к горячему раствору медленно при перемешивании добавляли $20\text{—}30 \text{ см}^3$ 20%-ного раствора BaCl_2 . После этого раствор нагревали еще в течение 3—5 минут, пока осадок не приобрел яржжелтой окраски. После охлаждения раствора осадок отделяли фильтрованием через бумажный фильтр средней плотности, промывали на фильтре 1%-ным раствором BaCl_2 и отбрасывали. Фильтрат переносили в мерную колбу, которую затем дополняли дистиллированной водой до черты.

Таблица 4

Отношение Si : B	Средний расход NaOH при анали- зе, см ³	Расход NaOH при анализе проб, не содержащих B, см ³	Разность, см ³
10:1	9,46	9,48	-0,02
5:1	9,43	9,48	-0,05
1:1	9,40	9,48	-0,04
1:5	9,38	9,37	+0,01
1:10	9,66	9,37	+0,29

6. Определение бора. К аликвотной части раствора, полученного по п. 5, добавляли раствор индикатора метилового красного, 0,1 N раствор соляной кислоты до розоватой окраски, затем 0,5 г кристаллического CaCl₂ и кипятили в течение 30 минут. После этого выделившуюся кислоту нейтрализовали при помощи 0,2 N раствора NaOH до желтой окраски, добавляли 1,5 г маннита и снова кипятили в течение 5 минут. После охлаждения раствора добавляли раствор фенолфталеина, и маннитоборную кислоту оттитровывали 0,2 N раствором NaOH до розовой окраски. Результаты определения бора в искусственной смеси приведены в таблице 5.

Таблица 5

Введено B, мг	Найдено B, мг	Среднее, мг	$S_{\bar{c}}$	$t_{(\alpha=0,95)} \cdot S_{\bar{c}}$
3,3	3,6 3,5 3,3 3,4	3,45	0,09	0,29
13,2	13,1 13,5 13,2 13,4	13,3	0,09	0,29

7. Определение фтора. К аликвотной части исходного анализируемого раствора добавляли 0,2 N раствор NaOH до pH=10 и нагревали в течение 15—20 минут для разложения

фторидных комплексов бора. Затем охлажденный раствор переносили в 100 см³ колбу Вюрца. Туда же добавляли после нейтрализации щелочи равный объем разбавленной H₂SO₄ (2 части концентрированной H₂SO₄ и 1 часть дистиллированной воды) и 1 г порошка SiO₂. После этого с отводной трубкой дистилляционной колбы соединяли абсорбер с 30 см³ 2 N раствора NH₃ и проводили отгонку фтора в медленном потоке воздуха при 140÷180° в течение 36—40 минут. Затем содержимое абсорбера переносили в 100 см³ мерную колбу и нейтрализовали при помощи раствора HNO₃ до pH 1,5—2,0. К подготовленному таким образом раствору добавляли 5,0 см³ раствора моносульфосалицилата железа (III), перемешивали и дополняли колбы дистиллированной водой до черты.

Оптическую плотность раствора измеряли при помощи фотокolorиметра ФЭК-56 (толщина слоя 2 см, фильтр № 5) по отношению к раствору контрольного опыта. По результатам измерений на калибровочном графике затем находили содержание фтора.

Для построения калибровочного графика фтор из стандартных растворов NaF, содержащих 1,14; 1,90; 2,28; 2,85 и 3,80 мг фтора, отгоняли вышеуказанным способом, а поглотительные растворы обрабатывались после отгонки фтора аналогичным путем. Калибровочный график составляли по средним результатам измерения оптических плотностей трех серий опытов. Результаты контрольных определений фтора в искусственных смесях приведены в таблице 6.

Таблица 6

Введено F, мг	Найдено F, мг	Среднее, мг	$S_{\bar{c}}$	$t_{(\alpha=0,95)} \cdot S_{\bar{c}}$
3,04	3,17 3,29 3,09	3,18	0,034	0,14

ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова Е. Н., Методы выделения кремневой кислоты и аналитическое определение кремнезема. АН СССР, 1959.
2. Мышляева Л. В., Аналитическая химия кремния. «Наука», 1972.
3. Рысс И. Г., Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956.
4. Немодрук А. А., Каралова З. К., Аналитическая химия бора. «Наука», 1964.
5. Sajó I., Z. analyt. Chem., 188, 168 (1962).
6. Кусякина Н. П., Якимец Е. М., Труды Уральского политехн. ин-та, 121, 91 (1962).

7. Молот Л. А., Мустаффи И. С., Иванова А. Н., Петрикова К. Г., Ковалева В. С., Аграновская Л. А., Передовые методы химической технологии и контроля производства. Ростовский ГУ, 1964, с. 329.
8. Буз Г., Мартин Д., Химия трехфтористого бора и его производных. «ИЛ», 1958.
9. Золотавин В. Д., Методы определения и анализа редких элементов. АН СССР, 1961, с. 462.
10. Марченко З., Фотометрическое определение элементов. «Мир», 1971.
11. Шарло Г., Методы аналитической химии. «Химия», М., 1965.
12. Кузнецов В. И., Зав. лаб., 12, 278 (1946).

Поступила: 27/VI 1974 г.

RÄNI, FLUORI, BOORI, VANAADIUMI JA PLII KVANTITATIIVNE MÄÄRAMINE NENDE KOOSINEMISEL

H. Kuus, H. Riisalu

Resümee

Töötati välja meetod Si, F, B, V, ja Pb makrohulkade määramiseks nende koosinemisel. Pb ja V määrati kompleksonomeetriselise, Si ja B aga alkalimeetriselise tiitrimise teel. Fluor eraldati destillatsiooni teel ja määrati fotomeetriselt raud(III)-monosulfosaltsülaatkomplesksi lagunemisreaktsiooni abil.

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES SILIZIUMS, FLUORS, BORS, VANADIUMS UND BLEIS BEI IHNEN GLEICHZEITIGEN VORKOMMEN IN DER PROBEN

H. Kuus, H. Riisalu

Zusammenfassung

Es ist die Methodik für die quantitative Bestimmung des Si, F, B, V und Pb bei ihnen gleichzeitigen Vorkommen in der Proben ausgearbeitet. Das Blei und das Vanadium werden durch komplexonometrische, das Silizium und das Bor aber durch alkalimetrische Titrierung bestimmt. Das Fluor war nach dem Abdestillieren photometrisch mit Eisen(III)-Sulfosalicylatkomplexe bestimmt.

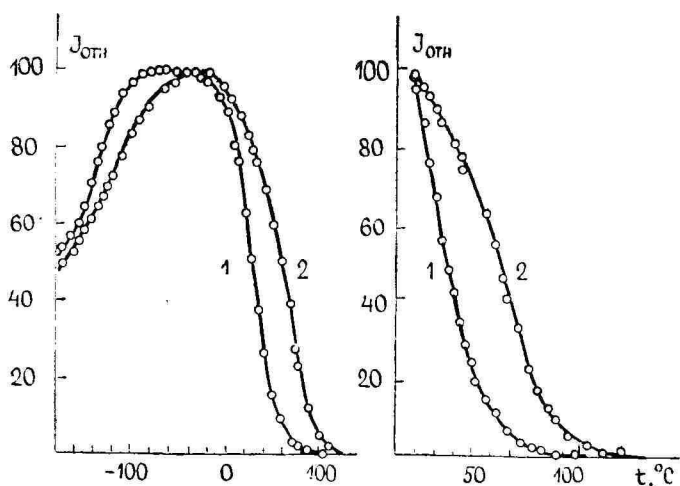
НОВЫЙ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОФОСФОР Sb_2O_4 -Mn

И. Кильк, М.-Л. Аллсалу

Кафедра аналитической химии

Предложен новый термочувствительный кристаллофосфор для определения поверхностной температуры и мест перегрева в пределах 0—100 °С или 0—130 °С при использовании в качестве основы соответственно люминофоров Sb_2O_4 или $Sb_2O_4 + 10$ моль-% B_2O_3 . Приведены кривые зависимости интенсивности свечения от температуры фосфоров. Критерием определения служит быстрое изменение яркости оранжево-красного свечения при изменении температуры. Разработаны визуальный и фотоэлектрический методы определения поверхностных температур от 20 °С до температуры тушения фосфора.

В настоящее время имеется ряд приемников для регистрации поверхностных температур, работающих на принципе теплового воздействия. Однако эти тепловые индикаторы обычно не позволяют получать картину распределения температуры на поверхности и могут быть использованы с этой целью только в качестве перемещающегося зонда. Значительные возможности для определения распределения температуры на поверхности открыло применение порошкообразных кристаллофосфоров [1—4 и др.], эмиссия которых под ультрафиолетовым излучением является чувствительной функцией от температуры. Термочувствительный фосфор наносят тонким слоем на измеряемую поверхность, и по интенсивности свечения или по изменению цвета свечения судят о температуре поверхности или о распределении температуры на поверхности. Выбор соответствующего люминофора для определения зависит от интервала измеряемой температуры (изменение интенсивности свечения в зависимости от температуры для различных люминофоров происходит в разных областях температур). Например, фосфор $ZnS \cdot CdS \cdot Ag, Ni$, максимум температурной чувствительности которого находится вблизи комнатной



Р и с. 1. Ход температурного тушения люминофоров $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{—Mn}$ (0,1 вес.%) — вес.%) — 1 и $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{—Mn}$ (0,1 вес.%) + 10 моль.-% B_2O_3 — 2, приготовленных прокаливанием при 1100°C в течение одного часа.

Р и с. 2. Температурная зависимость интенсивности свечения люминофоров $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{—Mn}$ (0,1 вес.%) — 1 и $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{—Mn}$ (0,1 вес.%) + 10 моль.-% B_2O_3 — 2 от комнатной температуры до температуры тушения.

температуры [1, 5, 6], используется в медицине для диагностики злокачественных образований человеческого тела, дающих небольшое местное повышение температуры [7]. Выбор люминофора зависит также от химической стойкости фосфора. Используемые термочувствительные фосфоры на основе ZnS , CdS или $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}$ разлагаются при действии паров кислот, влаги окружающей среды, дневного света и не применимы в агрессивных и влажных средах. Для определения поверхностной температуры и выявления мест перегрева в указанных условиях, перспективен предложенный нами термочувствительный кристаллофосфор $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{—Mn}$, использованию которого способствует его исключительная химическая стойкость. Его люминесцентные свойства не изменяются под действием влаги, паров кислот, аммиака, а также при стоянии на воздухе в течение многих лет. Критерием определения служит быстрое изменение яркости оранжево-красного свечения ($\lambda_{\text{макс.}}$ полосы излучения 635 нм) при изменении температуры. Спектральный состав излучения при этом не изменяется. Процесс вполне обратим без заметного выгорания или других признаков разложения, что дает возможность повторно использовать люминофор. Ход температурного тушения (рис. 1) обеспечивает применение приведенного фосфора в

интервалах температур 0—100 °С или 0—130 °С при использовании в качестве основы соответственно люминофоров Sb_2O_4 или $Sb_2O_4 + 10 \text{ моль-}\% \text{ } V_2O_5$. Интервал определяемых температур является подходящим для использования люминофора при наблюдениях динамики тепловых процессов в полупроводниковых устройствах (в настоящее время применяется для установления надежности транзисторов). В таком случае люминофор градуируют по температуре в пределах от комнатной (20 °С) до температуры тушения люминофора. Измерение интенсивности свечения люминофора можно проводить визуальным наблюдением, фотоэлектрическим измерением или фотографированием.

Для практического использования нами выбирались люминофоры с содержанием марганца 0,1 весовых процента, яркость которых довольно высока. При синтезе люминофоров шихта готовилась из Sb_2O_4 или $Sb_2O_4 + 10 \text{ моль-}\% \text{ } V_2O_5$ путем тщательного смешивания с водным раствором марганца. Смесь высушивалась при температуре 120 °С и прокаливалась на воздухе в течение одного часа при температуре 1100 °С.

Определение поверхностной температуры и мест перегрева от 20 °С до 130 °С визуальным методом. Метод заключается в визуальном сравнении интенсивности свечения измеряемой поверхности, покрываемой люминофором, с интенсивностью свечения эталонных образцов. Каждый эталон соответствует определенной температуре. Эталонными образцами служат фосфоры Sb_2O_4 -Mn, интенсивность свечения которых при комнатной температуре меньше интенсивности свечения применяемого для определения люминофора при этой же температуре (фосфоры с разным содержанием марганца, разной температурой прокаливания или содержанием плавня имеют различную интенсивность свечения при одинаковом спектральном составе). Варьируя условия синтеза, можно приготовить ряд эталонных образцов, которые соответствуют определенным температурам после градуирования их по люминофору, используемому для определения температуры.

Для градуирования исследуемый люминофор наносят на медную пластинку, температуру которой измеряют с помощью термометра, градуированной до точек кипения воды и серы. Рядом помещают эталонные образцы. При одновременном облучении ультрафиолетовым светом (лампа ПРК-2 + фильтр УФС) как нагреваемого, так и эталонных образцов начинают медленно повышать температуру медной пластинки (эталонные образцы сохраняют комнатную температуру). С повышением температуры интенсивность свечения образца на медной пластинке уменьшается (см. рис. 1). По визуальным наблюдениям фиксируют температуры, при которых интенсивность свечения нагреваемого люминофора совпадает с интенсивностями свечения эталонных образцов. Таким образом получается ряд эталонов, интенсив-

ность свечения которых при комнатной температуре соответствует определенной температуре нагреваемого люминофора. Примеры некоторых эталонных образцов, выбранных нами, представлены в таблицах 1 и 2 (в таблицах приведены условия синтеза эталонов и соответствующие им средние температуры).

Таблица 1

Эталонные образцы для определения температуры поверхности с помощью люминофора Sb_2O_4 -Mn (0,1 вес. %)

№ эталонного образца	Содержание марганца, вес. %	Температура синтеза, °C	Эталон соответствует температуре, °C	Точность измерения, °C
1	$5 \cdot 10^{-3}$	1050	32	± 1
2	$3 \cdot 10^{-2}$	1000	36	± 1
3	$3 \cdot 10^{-1}$	1000	40	± 1
4	1	1000	46	± 1
5	$3 \cdot 10^{-4}$	1000	54	± 1
6	$1 \cdot 10^{-4}$	1000	72	± 1
7	$1 \cdot 10^{-5}$	1000	91	± 2

Таблица 2

Эталонные образцы для определения температуры поверхности с помощью люминофора Sb_2O_4 -Mn (0,1 вес. %) + 10 моль-% B_2O_3

№ эталонного образца	Содержание марганца, вес. %	Содержание B_2O_3 , моль-%	Температура синтеза, °C	Эталон соответствует температуре, °C	Точность измерения, °C
1	$2 \cdot 10^{-3}$	10	1100	40	± 1
2	1	10	1100	57	± 1
3	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1200	74	± 1
4	$1 \cdot 10^{-1}$	—	1100	80	± 1
5	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1050	84	± 1
6	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1000	88	± 1
7	1	—	1000	95	± 1
8	$3 \cdot 10^{-4}$	—	1000	101	± 2
9	$1 \cdot 10^{-4}$	—	1000	110	± 2
10	$1 \cdot 10^{-5}$	—	1000	130	± 2

При определении поверхностной температуры люминофор наносят тонким слоем на поверхность измеряемого изделия и освещают ультрафиолетовым светом как люминофор на изделии, так и расположенные рядом эталонные образцы (интенсивность возбуждающего света не должна резко отличаться от ее значе-

ния при градуировании люминофора: ход температурного тушения не изменяется при изменении интенсивности возбуждающего света до 3 раз). По интенсивностям свечений определяют, какая точка поверхности изделия какому эталонному образцу соответствует. Зная, каким температурам соответствуют эталонные образцы, определяют температуру в различных участках поверхности изделия. Ошибка при определениях не превышает $\pm 2^\circ\text{C}$.

Определение поверхностной температуры фотоэлектрическим методом. Для определения сначала градуируют $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-Mn}$ или $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-Mn} + \text{V}_2\text{O}_5$ по температуре. Люминофор наносят тонким слоем на поверхность медной пластинки. Температуру пластинки, укрепленной на массивной нагреваемой подставке, определяют с помощью термопары. Одновременно с повышением температуры подложки измеряют интенсивность свечения люминофора фотоэлектронным умножителем ФЭУ-51 через светофильтр ОС-14. По данным измерений строят график зависимости интенсивности свечения от температуры (рис. 2).

Для измерения температуры поверхности ее покрывают тонким слоем люминофора и определяют интенсивность свечения при какой-то известной температуре (например, при комнатной). Затем измеряют интенсивность свечения при исследуемой температуре. По измеренным интенсивностям, используя градуировочный график, находят температуру поверхности изделия. Ошибка при определениях не превышает $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

Измерение поверхностной температуры при помощи люминофора $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-Mn}$ можно проводить и фотографическим методом. В этом случае фотографируют покрытую люминофором поверхность при разных температурах (при облучении люминофора ультрафиолетовым светом) и строят график зависимости яркости свечения (почернение фотоленки) от температуры. При измерениях температуры фотографируют исследуемые места в тех же условиях и по графику находят температуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Urbach F., Nail N. R., Pearlman D., J. Opt. Soc. Am., **39**, 1011 (1949).
2. Thureau P., Publs. scient et techn. Minist. de l'Air, N° N. T. 73, 145 (1958).
3. Thureau P., Publs. scient et techn. Minist. de l'Air, N° N. T. 87, 5 (1959).
4. Leroux P., Publs. scient et techn. Minist. de l'Air, N° N. T. 119, 3 (1962).
5. Левшин В. Л., Митрофанова Н. В., Тимофеев Ю. П., Фридман С. А., Щаенко В. В., Тр. Физ. ин-та АН СССР, **59**, 64 (1972).
6. Левшин В. Л., Воронов Ю. В., Гутан В. Б., Фридман С. А., Щаенко В. В., Изв. АН СССР, серия физ., **25**, 392 (1961).
7. Leslie L., Proc. Internat. Conf. Luminescence, Budapest, **2**, 2085 (1966).
8. Кильк И. Р., Аллсалу М.-Л. Ю., Авт. свид. СССР, Кл. 42i, 10/02, заявл. 07. IV 69, опубл. 21. VIII 1970.

Поступила: 3/VII 1974 г.

UUS TERMILISELT TUNDLIK KRISTALLFOSFOOR

Sb₂O₄-Mn

I. Kilk, M.-L. Allsalu

Resümee

Töös on esitatud uus termiliselt tundlik kristallfosfoor Sb₂O₄-Mn pinnatemperatuuride mõõtmiseks. Määramine põhineb helenduse intensiivsuse (kiirgusriba λ_{max} 635 nm) kiirel muutumisel temperatuuri tõusmisel. On välja töötatud visuaalne ja fotoelektriline meetod pinnatemperatuuride määramiseks temperatuuride vahemikus 20—100 °C või 20—130 °C, kasutades luminofoori alusena vastavalt Sb₂O₄ või Sb₂O₄ + 10 mool-% B₂O₃.

NEW THERMOSENSITIVE CRYSTALLOPHOSPHORE

Sb₂O₄-Mn

I. Kilk, M.-L. Allsalu

Summary

A new thermosensitive crystallophosphore for determination of surface temperature of various solid objects has been proposed. The determination bases on the fast change in luminescent intensity of crystallophosphore Sb₂O₄-Mn (λ_{max} of the emission band 635 nm) caused by change of its temperature. Two new methods, the visual and the photoelectric, for determination of surface temperature in the temperature range of 20 °C to 130 °C have been elaborated.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ХЛОРИД-ИОНОВ В СУЛЬФИДЕ КАЛЬЦИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

М. Керикмяе, М.-Л. Аллсалу, Э. Педак, Ю. Кикас

Кафедра аналитической химии

Разработана методика полуколичественного определения $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ хлорид-ионов в сульфиде кальция с применением кристаллофосфора CaS-Cu. Определение проводят визуальным сравнением люминесценции испытуемых и эталонных образцов. Продолжительность определения составляет 1 час. Точность определения $1/3$ порядка.

Люминесцентные свойства кристаллофосфоров на основе сульфида кальция сильно зависят от содержания хлорид-ионов в шихте. Пренебрежение возможностью присутствия хлорид-ионов в используемых реактивах приводит к противоречивым и ошибочным результатам при исследовании данного класса фосфоров [1—3]. По этой причине определение хлорид-ионов в сульфиде кальция, применяемом в качестве основания при синтезе люминофоров, имеет первостепенное значение. В то же время проведенные нами опыты показали, что прибегать к фотометрическому методу [4—5] не целесообразно ввиду его трудоемкости и малой надежности. В настоящей работе изучены возможности использования кристаллофосфоров для определения хлорид-ионов в CaS высокой степени чистоты (содержание CaS 96—99%, $\text{Na} \leq 5 \cdot 10^{-3}\%$, Fe, Cu, Pb, и $\text{Mn} \leq 1 \cdot 10^{-5}\%$).

В качестве основы определения был избран люминофор CaS-Cu. Введение меди в CaS приводит к появлению нескольких полос излучения [3]. При комнатной температуре наиболее ярко выявляются полосы с максимумами 3,0 эв (фиолетовая полоса) и 2,55 эв (зеленая полоса). Относительная интенсивность этих полос весьма сильно зависит от содержания хлорид-ионов в применяемом CaS. При увеличении концентрации хлорид-

ионов фиолетовая полоса резко усиливается и становится преобладающей. Цвет люминесценции образцов при этом меняется от зеленого при содержании хлорид-ионов не более $1 \cdot 10^{-4}\%$ до фиолетового при содержании $1 \cdot 10^{-2}\%$ хлорид-ионов в образце. При дальнейшем увеличении концентрации хлорид-ионов цвет люминесценции образцов не меняется. Это обстоятельство использовалось нами при разработке полуколичественного метода определения хлорид-ионов в CaS.

Экспериментальная часть

Определение хлорид-ионов проводят путем визуального сравнения люминесценции испытуемых и эталонных образцов. Кроме визуального метода сравнения флуоресценции, возможен и фотоэлектрический метод, основанный на регистрации спектров излучения (см. рис.). Эталонные образцы готовят на основе

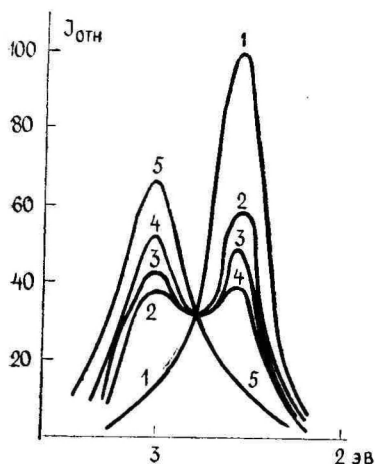


Рис. Спектры излучения люминофоров CaS—Cu₂S (0,01 моль-%) — Si при различных содержаниях хлорид-ионов: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$; 4 — $5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1 \cdot 10^{-2}$ вес.%, приготовленных прокаливанием в парах серы при 1100 °С в течение 30 минут. Измерение при комнатной температуре. Возбуждение 313 нм.

CaS, содержание хлорид-ионов в котором не превышает $1 \cdot 10^{-4}\%$. Активатор вводят в шихту в виде смеси Cu₂S («ч.») и CaS. Хлорид-ионы вводят в эталонные образцы в виде смеси NH₄Cl («ос. ч.» или «х. ч.») и CaS. Исходные реактивы перемешивают в кварцевой ступке в присутствии абсолютного спирта. Шихту прокаливают в кварцевом тигле с притертой крышкой.

Для возбуждения люминофоров используют ртутно-кварцевую лампу ПРК-2 со светофильтром УФС-2 (при визуальном сравнении люминесценции образцов) или СВД-120А (при измерении спектров излучения). Излучение регистрируют фотомножителем ФЭУ-51 с усилителем постоянного тока.

Так как проведенные нами опыты показали, что вероятность возникновения центров свечения, соответствующих полосам излучения с максимумами 3,0 и 2,55 эв, кроме влияния хлорид-ионов, сильно зависит также от концентрации меди и условий термической обработки (атмосфера, температура и длительность прокаливания), то для выяснения оптимальных условий анализа при синтезе образцов с разным содержанием хлорид-ионов варьировались содержание меди (от 0,01 до 1 мол. %), температура прокаливания (от 900 до 1200 °С) и длительность прокаливания (от 5 мин до 1 часа). Термическая обработка образцов проводилась в парах серы и при ограниченном доступе воздуха. Выяснилось, что наиболее благоприятными в случае визуального способа определения являются: концентрация меди 0,01 мол. %, прокаливание в течение 30 мин при 1100 °С в парах серы.

Выполнение определения. Приготовление эталонных образцов. Для приготовления смеси Cu_2S с CaS 0,02 г Cu_2S перемешивают с 5 г CaS в присутствии 0,5 мл абсолютного спирта. Для введения хлорид-ионов готовят две смеси NH_4Cl с CaS . I смесь: 0,015 г NH_4Cl перемешивают с 5 г CaS в присутствии 0,5 мл абсолютного спирта. 1 г смеси содержит $2 \cdot 10^{-3}$ г Cl^- . Затем в кварцевой ступке тщательно перемешивают 0,5 г смеси I с 4,5 г CaS в присутствии 0,5 мл абсолютного спирта. 1 г смеси II содержит $2 \cdot 10^{-4}$ г Cl^- .

Приготовление шихты. В кварцевой ступке растирают 1 г CaS , 0,05 г смеси Cu_2S в CaS и соответственно 0; 0,005; 0,020; 0,035 и 0,050 г смеси II NH_4Cl в CaS и далее 0,020; 0,035 и 0,050 г смеси I NH_4Cl в CaS в присутствии 0,1 мл абсолютного спирта в течение 20 минут. Затем шихту высушивают в сушильном шкафу в течение 20 минут при 80 °С. После охлаждения шихту вновь смешивают в течение 5 минут.

Прокаливание шихты. Шихту загружают в кварцевый тигель (Ø 15 мм, длина 50 мм) с притертой крышкой. Закрытый тигель помещают в кварцевую пробирку (Ø 25 мм, длина 300 мм). В пробирку вносят 0,8 г элементарной серы и закрывают другой кварцевой пробиркой меньшего диаметра (Ø около 22 мм). Пробирку помещают в нагретую до 1100 °С горизонтальную трубчатую электропечь. Прокаливают 30 мин. При хранении в эксикаторе эталонные образцы устойчивы и могут быть использованы без дополнительной обработки в течение 3—5 месяцев.

Для определения хлорид-ионов 1 г смеси Cu_2S в CaS в присутствии 0,1 мл абсолютного спирта перемешивают в кварцевой ступке и прокаливают как указано выше. Эталоны и исследуемый образец вносят в ячейки металлической пластинки и сравнивают при возбуждении ультрафиолетовым светом флуоресценцию исследуемой пробы с флуоресценцией эталонов, содержащих

Cl⁻ соответственно $1 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}\%$. Точность определения концентрации хлорид-ионов равна $\frac{1}{3}$ порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lehmann W., J. Elektrochem. Soc., 117, 1389 (1970).
2. Яэк И. В., Аллсалу М.-Л. Ю., Педак Э. Ю., Хютт Г. И., Труды ИФА АН ЭССР, 39, 277 (1972).
3. Педак Э. Ю., Аллсалу М.-Л. Ю., Материалы XXI совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Ставрополь, 1973, с. 82.
4. Калинин И. П., Алесковский В. Б., Изв. ВУЗ СССР. Хим. и хим. технология, 6, 553 (1963).
5. Кокк Х., Пирнипуу М., Пунг Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 154 (1974).

Поступила: 3/VII 1974 г.

KLORIID-IOONI LISANDI MÄÄRAMINE KÕRGE PUHTUS- ASTMEGA KALTSIUMSULFIIDIS LUMINESTSENTS- MEETODIL

Resümee

M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, E. Pedak, Ü. Kikas

Töös on antud $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ kloriid-ioonide poolkvantitatiivse määramise meetodika kaltsiumsulfiidis kristallofosfoori CaS-Cu alusel. Määramine viiakse läbi uuritava proovi luminesentsi värvuse võrdlemisel etaloonproovide luminesentsi värvusega. Määramise kestus 1 tund. Määramistäpsus $\frac{1}{3}$ suurusjärku.

LUMINESCENT DETERMINATION OF TRACES OF CHLORIDE-IONS IN CALCIUM SULPHIDE OF HIGH PURITY

M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, E. Pedak, Ü. Kikas

Summary

A procedure is given for visual semiquantitative determination of $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ chloride-ions in the calcium sulphide on the basis of crystallophosphore CaS-Cu. The determination requires 1 hour. The accuracy of the determination is $\frac{1}{3}$ of the order of magnitude.

СИНТЕЗ И АНАЛИЗ КОМПЛЕКСА ДИМАГНИЙДИБРОМАЦЕТИЛЕНА С ДИЭТИЛАМИНОМ

В. Пяллин, М. Лопп

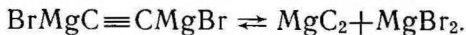
Кафедра органической химии

Из бромистого фенилмагния и ацетилен в среде диэтилового эфира в присутствии диэтиламина с выходом 87% синтезирован комплекс $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ в виде белого устойчивого порошка, состав которого доказан количественным определением продуктов разложения методом газовой хроматографии (диэтиламин, ацетилен, смеси эфира и бензола) и титрованием (магний и бром).

Димагнийдибромацетилен [1] получают обычно взаимодействием алкил- или арилмагнийбромидов с ацетиленом в среде эфира, откуда продукт выпадает в виде малорастворимого жидкого слоя. Анализ этой жидкости показывает, что димагнийдибромацетилен сольватирован двумя молекулами эфира на атом магния [2].

Недавно в нашей лаборатории замечено [3], что при проведении синтеза в присутствии эквимолекулярного количества диэтиламина реакция ускоряется более чем в тысячу раз, и продуктом ее является не жидкость, а белый сыпучий порошок.

По нашим предположениям, самым вероятным продуктом реакции мог быть димагнийдибромацетилен, сольватированный одной молекулой диэтиламина на атом магния и, возможно, также эфиром. Другой вероятной причиной образования твердого продукта могла быть реакция диспропорционирования



Такая реакция с выпадением твердого карбида магния наблюдается при длительном хранении эфирата димагнийдибромацетилен, причем процесс сильно ускоряется в присутствии алкил- или арилгалогенидов [2].

Для анализа выделенного твердого продукта разработали методику, состоящую из разложения анализируемого образца водной щелочью, комплексометрического титрования магния, аргентометрического титрования иона брома и количественного газохроматографического определения одновременно диэтиламина, ацетилен, эфира или других органических примесей.

Для газохроматографического анализа взвешенную пробу разлагали концентрированным водным раствором гидроокиси натрия в микроколбе, органические продукты перегоняли вместе с водой в приемник с метилэтилкетон или другим подходящим растворителем, способным растворять ацетилен, амин, эфир и воду. Полученный раствор анализировали на содержание компонентов.

Следует обратить внимание на необходимость применения раствора щелочи для разложения пробы. При разложении чистой водой получают пониженные значения содержания диэтиламина. Причина, по-видимому, заключается в том, что гидроокись магния является сравнительно слабым основанием, имеющим основность того же порядка, что и диэтиламин. В таком случае при разложении образца частично образуется гидробромид диэтиламина, который не перегоняется.

Синтез комплекса. К 100 мл 1,7 М эфирного раствора бромистого фенилмагния в атмосфере азота при перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляли 0,187 моля диэтиламина с такой скоростью, чтобы раствор не вскипел. После этого колбу закрывали пробкой с краном и вакуумировали до начала кипения эфира при комнатной температуре. Колбу присоединяли к источнику сухого ацетилен, открывали кран и при охлаждении ледяной водой и перемешивании магнитной мешалкой насыщали раствор ацетиленом до прекращения поглощения последнего. Поглощение ацетилен и образование суспензии комплекса заканчивалось в течение 10 минут, перемешивание в атмосфере ацетилен продолжалось еще в течение 1 часа. Раствор фильтровали на закрытой воронке Бюхнера в атмосфере азота, осадок на фильтре дважды промывали эфиром и сушили в вакууме (15 мм) при комнатной температуре в течение 30 минут.

Выход комплекса 29,0 г или 87% от теоретического. В запаянной ампуле в атмосфере азота соединение сохраняется без изменений не менее года.

Анализ. Магний определяли разложением точной навески комплекса водой и титрованием 0,1 N раствором трилона Б в присутствии аммиачной буферной смеси и индикатора кислотный хром черный специальный. Содержание магния 5,05 мг-атома на 1 г комплекса. Бром титровался аргентометрически методом Фольгарда. Содержание брома 5,05 мг-атома на 1 г комплекса.

Органические компоненты из продуктов разложения комплекса определялись следующим путем. Точную навеску (0,3—0,4 г)

комплекса помещали в микроколбу Вюрца, горло которой закрывалось резиновой пробкой, а к боковой трубке присоединялся медицинский шприц объемом 100 мл, содержащий 20—30 мл метилэтилкетона с добавкой *n*-декана (0,1—0,2 г) в качестве внутреннего стандарта для хроматографии. Навеску комплекса разлагали медленным введением в колбу 0,5 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия (с помощью другого шприца через резиновую пробку). Выделенный ацетилен растворяли в метилэтилкетоне в большом шприце при осторожном взбалтывании последнего. Туда же перегоняли диэтиламин, воду и другие органические примеси, нагревая колбу на микропламени.

Полученный раствор анализировался на хроматографе «Хром-2» с набивной колонкой из целита с 5%-ной добавкой гидроксида натрия и 10% карбовакса 4000. Содержание продуктов в растворе рассчитывали из площадей хроматографических пиков с учетом коэффициентов чувствительности детектора относительно исследуемых веществ, которые определялись в ходе отдельного опыта. По данным анализа при разложении комплекса образовались следующие соединения (в миллимолях на 1 г комплекса): ацетилен 2,62, диэтиламин 4,88, эфир 0,42, бензол менее 0,05.

Результаты анализа дают соотношение 2,0 Mg : 2,0 Br : 1,04 ацетилена : 1,94 диэтиламина : 0,17 эфира : 0,02 бензола. Учитывая относительно большую ошибку хроматографических определений ($\pm 5\%$), комплексу можно приписать состав $\text{BrMgC} \equiv \text{CMgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, если эфир и бензол считать примесями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бергельсон Л. Д., Реакции и методы исследования органических соединений, т. 4. Госхимиздат, М., 1956, с. 9.
2. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н., Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. Изд-во АН СССР, М., 1963.
3. Пяллин В., Ляэне А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 164 (1974).

Поступила: 02/VII 1974 г.

DIMAGNEESIUMDIBROOMATSETÜLEENI JA DIETÜÜLAMIIINI KOMPLEKSI SÜNTEES NING ANALÜÜS

V. Pällin, M. Lopp

Resümee

Fenüülmagneesiumbromiidist, atsetüleeni ja dietüülamiiinist sünteesisiti dietüüleetri keskkonnas stabiilne tahke kompleks $\text{BrMgC} \equiv \text{CMgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, mille koostis tõestati peale proovi

lagundamist kvantitatiivse gaasikromatograafilise analüüsiga (atsetüleen, dietüülamiin, eetri ja benseeni lisand) ning magneesiumi ja broomi tiitrimisega.

THE SYNTHESIS AND ANALYSIS OF ACETYLENEDIMAGNESIUM DIBROMIDE COMPLEX WITH DIETHYLAMINE

V. Pällin, M. Lopp

Summary

$\text{BrMgC} \equiv \text{CMgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (white stable powder) was prepared by adding 0.187 *M* diethylamine to 0.17 *M* phenylmagnesium bromide in 100 *ml* ether solution on cooling and saturating the mixture with acetylene. Rapid consumption of acetylene and precipitation of white powder occurred during 10 minutes, agitation was continued for 1 hour. The solid was filtered off, washed with ether and dried in vacuo (15 *mm* Hg, 20 °C, 30 *min*), yield 87%.

Analysis of the complex was carried out using gas chromatography after decomposition of a sample with aqueous sodium hydroxyde and distillation of organic products into methyl-ethylketone. Magnesium and bromine were titrated using EDTA and silver nitrate, respectively. Analysis data gave ratio 2Mg : 2Br : 1.04 acetylene : 1.94 diethylamine : 0.17 ether : 0.02 benzene, which corresponded to the complex of the formula given above and which contained ether and benzene impurities.

ЭФФЕКТИВНАЯ ОСНОВНОСТЬ ТРИЭТИЛАМИНА ОТНОСИТЕЛЬНО МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Вийрлайд, В. Пяллин, А. Туулметс

Кафедра органической химии,

Лаборатория химической кинетики и катализа

Добавки триэтиламина не оказывают влияния на скорость реакции дифенилмагния с бензофеном в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране и фенилмагнийбромид с ацетиленом в тетрагидрофуране. Относительно симметричных магнийорганических соединений триэтиламин является более слабым основанием, чем диэтиловый эфир, а для органомагнийгалогенидов — наоборот. В обоих случаях тетрагидрофуран как основание сильнее триэтиламина.

Несмотря на то, что триэтиламин (ТЭА) является сильным льюисовским основанием относительно протона ($pK_a = 10,9$ [1]), для магнийорганических соединений он оказывается довольно слабым сольватирующим агентом. Так, например, ТЭА существенно не вытесняет диэтиловый или дибутиловый эфир из диэтилмагния [2]. Химический сдвиг метиленовых протонов диэтилмагния в ТЭА значительно меньше, чем в простых эфирах [3]. Все же относительно этилмагнийбромид ТЭА оказывается более сильным основанием по сравнению с упомянутыми выше эфирами [4]. Добавка ТЭА (13: 1) к диметилмагнию в диэтиловом эфире (ДЭЭ) не изменяет в пределах точности эксперимента скорость реакции с бензофеноном [5]. Не изменяется также скорость реакции диэтилмагния с 1-гексином в ДЭЭ при добавке ТЭА (2: 1) [6]. В то же время добавка ТЭА (1: 1) к этилмагнийбромиду в ДЭЭ ускоряет реакцию с 1-гексином в 8,4 раза, а в случае метилмагнийбромид — в 136 раз [6]. Добавка ТЭА (1: 10) к фенилмагнийбромиду в ДЭЭ увеличивает скорость поглощения ацетилена в смеси в 1620 раз [7].

С целью дополнения имеющихся данных о действии ТЭА на реакции магнийорганических соединений нами исследовано влияние добавок ТЭА на скорость превращения в некоторых реакционных системах.

За кинетикой реакции дифенилмагния с бензофеноном в псевдомономолекулярных условиях следили по выделению тепла в ходе процесса [8, 9]. К 0,16 М растворам дифенилмагния в ДЭЭ и тетрагидрофуране (ТГФ) перед реакцией добавлялся ТЭА в мольных соотношениях 0,2:1, 1:1 и 2:1. В пределах погрешностей эксперимента (до $\pm 15\%$) невозможно статистически различать константы скоростей в случае добавленного ТЭА и в отсутствие его как в ДЭЭ, так и в ТГФ.

Реакция ацетилен с фенилмагнибромидом в ТГФ исследовалась по поглощению ацетилен [7] в 0,5 М растворе*. В случае добавок ТЭА 1:1, 2:1 изменения скорости поглощения ацетилен не наблюдалось, причем в чистом ТГФ процесс протекал около 10 раз быстрее, чем в ДЭЭ.

Присовокупив наши результаты к приведенным в начале статьи литературным данным, можно сделать следующий вывод: ТЭА является относительно симметричных магнийорганических соединений более слабым основанием, чем ДЭЭ, а для органомагнигалогенидов — наоборот, причем в обоих случаях ТГФ как основание сильнее, чем ТЭА.

Такое поведение ТЭА объясняется определяющим значением стерических эффектов при взаимодействии магнийорганических соединений с органическими основаниями, на что указывалось также ранее [2, 4, 10]. В случае симметричных магнийорганических соединений стерические требования субстрата столь высоки, что эффективная основность стерически затрудненного ТЭА оказывается меньше более слабого основания ДЭЭ. Однако в случае органомагнигалогенидов ДЭЭ по эффективной основности не превосходит ТЭА, хотя ТГФ, вследствие незначительных стерических препятствий, все же оказывается сильнее ТЭА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альберт А., Сержент Е., Константы ионизации кислот и оснований. «Химия», М.—Л., 1964.
2. Ducot J., J. Organometal. Chem., 59, 83 (1973).
3. Ducot J., С. г., 267 С, 1148 (1968).
4. Vink P., Dissertation. Amsterdam, 1969.
5. House H. O., Oliver J. E., J. Org. Chem., 33, 929 (1968).
6. Wotiz J. H., Hollingsworth C. A., Dessy R. E., Lin L. C., J. Org. Chem., 23, 228 (1958).
7. Пяллин В., Ляэне А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 164 (1974).

* В эксперименте участвовал Э. Отса.

8. Коппель Ю., Марга Л., Туулметс А., Реакц. способн. орг. соед., 5, 4(18), 1041 (1968).
9. Вийрлайд С., Курриккофф С., Туулметс А., Реакц. способн. орг. соед., 11, 1(39), 69 (1974).
10. Voorberger P., Blomberg C., Bickelhaupt F., J. Organometal. Chem., 40, 225 (1972).

Поступила: 24/VI 1974 г.

TRIETÜÜLAMIINI EFEKTIIVNE ALUSELISUS MAGNEESIUMORGAANILISTE ÜHENDITE SUHTES

S. Viirlaid, V. Pällin, A. Tuulmets

Resümee

Trietüülamiini lisandid ei avalda mõju difenüülmagneesiumi ja bensofenooni vahelise reaktsiooni kiirusele dietüületris ning tetrahüdrofuraanis ja fenüülmagneesiumbromiidi reaktsiooni kiirusele atsetüleeniga tetrahüdrofuraanis. Trietüülamiin on sümmeetriliste magneesiumorgaaniliste ühendite suhtes nõrgem alus kui dietüüleeter, kuid organomagneesiumhalogeniidide suhtes vastupidi. Mõlemal juhul on tetrahüdrofuraan trietüülamiinist tugevam alus.

THE EFFECTIVE BASICITY OF TRIETHYLAMINE IN RESPECT OF ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

S. Viirlaid, V. Pällin, A. Tuulmets

Summary

The addition of triethylamine does not influence the rate of the reaction between diphenylmagnesium and benzophenone in diethyl ether and THF and that of the reaction of phenylmagnesium bromide with acetylene in THF. Triethylamine is less basic than diethyl ether in respect of diorganomagnesiums, and vice versa with respect of organomagnesium halides. In both cases THF is a stronger base than triethylamine. The dependence of the effective basicity of triethylamine upon the substrate has been discussed in terms of the steric effect.

СИНТЕЗ НОРМАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_5-C_8

В. Пяллин, Т. Илометс

Кафедра органической химии

Разработана лабораторная методика синтеза ацетиленовых углеводородов повышенной чистоты в больших количествах. Синтез ацетиленовых углеводородов C_5-C_8 проводили алкилированием ацетиленида натрия в жидком аммиаке в стеклянных реакторах объемом 15—30 литров, загрузки в среднем около 20 молей ацетиленида натрия в одном синтезе. В качестве алкилирующих агентов применялись бромистые алкилы и диметилсульфат.

Для синтеза ацетиленовых углеводородов существует ряд методов, из которых алкилирование ацетиленида натрия в среде жидкого аммиака пользуется наибольшей популярностью при изготовлении ацетиленовых углеводородов с нормальной углеродной цепью. Последний метод прочно вошел в практику после опубликования работ школы Ньюленда [1, 2], в которых обобщен материал сотен синтезов.

В работе Вона, Хэнниона, Фогта и Ньюленда [1] широко обсуждались различные факторы, влияющие на синтез: количество растворителя, время реакции, перемешивание, побочные реакции, приводящие к алкенам, аминам, спиртам, эфирам и другим примесям. Внимание обращают на трудность отделения примесей исходных алкилгалогенидов от конечных продуктов реакции, чем объясняют широкие пределы кипения (до 3—4°) полученных углеводородов.

В нашей лаборатории была поставлена задача: получить ацетиленовые углеводороды повышенной чистоты в больших количествах, в связи с чем в настоящей работе синтеза проведены в укрупненной аппаратуре и рассмотрен вопрос влияния чистоты исходных алкилгалогенидов на качество продукта и очищаемость методом ректификации.

Синтезы углеводородов проводили алкилированием ацетиленида натрия в жидком аммиаке в стеклянных реакторах объемом 15—30 литров; нагрузки в среднем около 20 молей ацетиленида натрия в одном синтезе; в качестве алкилирующих агентов применялись бромистые алкилы и диметилсульфат.

Качество полученных сырых продуктов в значительной степени зависело от чистоты бромистых алкилов. По данным газохроматографического анализа, полученные из торговой сети бромистые алкилы квалификации «чистый» содержали в среднем 90—95% основного вещества, а в некоторых случаях — даже менее 50%. Газовые хроматограммы ряда бромистых алкилов представлены на рисунке.

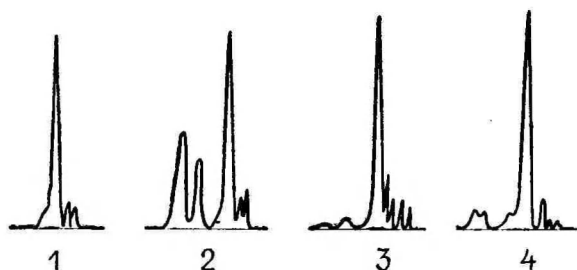


Рис. Хроматограммы образцов бромистых алкилов: 1 — бутил бромистый, 2, 3 — амил бромистый, 4 — гексил бромистый.

Главными примесями в бромистых алкилах являются их ближайшие гомологи, бромистые изоалкилы и симметричные простые эфиры. Очистка ацетиленовых углеводородов, синтезированных из таких бромистых алкилов ректификацией, в большинстве случаев не представляло особых трудностей. Полученные сырые ацетиленовые углеводороды содержат небольшие количества соответствующего непрореагировавшего бромистого алкила, которые, в отличие от хлористых алкилов, легко полностью отделить разгонкой, и ближайшие гомологи ацетиленовых углеводородов, которые так же легко разогнать. Трудности очистки возникли лишь при синтезе гексина-2 и гептина-1.

Гексин-2 получали двукратным алкилированием ацетилена сначала бромистым пропилом, затем диметилсульфатом. Продажный бромистый пропиол был загрязнен дипропиловым эфиром, откуда эфир попадал и в продукт синтеза. Причиной трудности очистки гексина-2 явилось образование азеотропа дипропиловый эфир-гексин-2 с небольшим содержанием (несколько процентов) первого компонента, так что дипропиловый эфир

невозможно отделить в головной фракции. Но положение легко изменить, если перед синтезом бромистый пропилен очистить путем обработки концентрированной серной кислотой.

Гептин-1 синтезировали алкилированием ацетиленидом натрия бромистым амилем, который содержит около 5% бромистого изоамила, что в результате реакции дает некоторое количество изоамилацетилена. Последний удавалось отделить лишь при помощи очень тщательной ректификации.

Таким образом, методом ректификации удалось получить ацетиленовые углеводороды C_5 — C_8 чистотой 99,9%, которые при обычном газохроматографическом анализе дают практически один пик. Физические постоянные полученных углеводородов хорошо согласуются с наиболее достоверными литературными данными [3—5].

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. Жидкий аммиак — синтетический, для холодильных установок — применялся без дополнительной очистки. Ацетилен — из баллона для автогенной сварки — очищался пропусканием через склянку с концентрированной серной кислотой. Бромистые алкилы и диметилсульфат — квалификации «чистый».

Бромистые алкилы анализировались на хроматографе «Хром-2» с набивной колонкой диаметром 6 мм и длиной 1,6 м с наполнителем хромосорб А + 10% карбовакса 4000.

Чистота ацетиленовых углеводородов определялась на такой же колонке с применением в качестве жидкой фазы 10%-ного трисцианэтоксипропана.

Ректификацию проводили на автоматизированной адиабатной колонке из стекла длиной 2 метра и диаметром 20 мм, наполненной стеклянными спиралями 5×5 мм при флегмах 1:5—30.

Синтез моноалкилацетиленов

В 30-литровый стеклянный реактор («Симакс») наливали 20 литров жидкого аммиака и, пропуская ацетилен, растворяли 20 г-атомов металлического натрия, так чтобы весь раствор не стал синим. К полученному ацетилениду натрия добавляли при перемешивании в течение 1—1,5 часа через капельную воронку 16—18 молей бромистого алкила и перемешивали еще 1—4 часа. После этого к раствору добавляли воду до тех пор, пока смесь при комнатной температуре переставала кипеть и покрывающий реактор слой льда растаивал. Перемешивание останавливали и нижний водный слой отделяли сифонированием, верхний слой алкилацетилена промывали в большой делительной воронке

водой, разбавленной (1:5) соляной кислотой, раствором соды, сушили над поташом и ректифицировали. Выходы алкилацетиленов 50—60%. В случае синтеза пентина-1 перед гидролизом (разбавлением) водой в реакционную смесь добавляли 1,5 литра толуола для уменьшения улетучивания продукта.

Таблица 1

Физические постоянные синтезированных моноалкилацетиленов

Углеводород	Температура кипения при 760 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
Пентин-1	39,8—40,0	1,3870	0,6925
Гептин-1	71,4—71,5	1,3986	0,7155
Гексин-1	99,9—100,0	1,4082	0,7344
Октин-1	126,5—127,0	1,4162	0,7482

Синтез симметричных диалкилацетиленов

В 30-литровый реактор загружали 18 литров жидкого аммиака и готовили в нем 18 молей ацетиленида натрия. К смеси приливали суспензию 21 моля амида натрия в 5 литрах жидкого аммиака, приготовленного отдельно из металлического натрия и жидкого аммиака в присутствии каталитических количеств нитрата железа. При перемешивании добавляли через капельную воронку 30 молей бромистого алкила в течение 2—3 часов. Реакция экзотермична, при быстром добавлении раствор может сильно вскипеть и пена вылиться из реактора. После добавления бромистого алкила реакционную смесь перемешивали еще 2 часа и осторожно путем добавления воды разлагали непрореагировавшей ацетиленид и амид. Смесь разбавляли водой до прекращения кипения аммиачного раствора и растаивания льда на внешних стенках реактора, отделяли верхний слой диалкилацетилена, промывали водой, разбавленной (1:5) соляной кислотой, раствором соды, сушили над поташом и разгоняли сырой продукт. Выход диалкилацетиленов 50—60%.

Таблица 2

Физические постоянные полученных симметричных диалкилацетиленов

Углеводород	Температура кипения при 760 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
Гексин-3	81,4—81,5	1,4120	0,7255
Октин-4	131,7—132,0	1,4248	0,7509

Синтез несимметричных диалкилацетиленов

В 30-литровый стеклянный реактор загружали 20 литров жидкого аммиака и приготавливали в нем 18 молей ацетиленид натрия. Через капельную воронку добавляли при перемешивании высший бромистый алкил в течение 1—1,5 часа, перемешивание продолжали еще 1—3 часа в зависимости от длины алкильного радикала в бромистом алкиле. После этого к смеси добавляли суспензию амида натрия (22 моля) в 5 литрах жидкого аммиака, приготовленного отдельно. Амид натрия добавляли при интенсивном перемешивании 5—6 порциями в течение 20—30 минут. Через 30—40 минут после прибавления амида натрия и образования натриевого производного моноалкилацетилена начинали добавление второго алкилирующего агента (диметилсульфата или бромистого этила). Алкилирующий агент (22—24 моля) добавляли через капельную воронку в течение 1,5—3 часов при хорошем перемешивании, чтобы избежать образования густой пены над жидкостью. Перемешивание продолжали еще 1—1,5 часа, разбавляли реакционную смесь водой, отделяли слой продукта и обрабатывали так, как указано при предыдущих синтетах. Выходы 45—60%.

В случае синтеза пентина-2 в реакционную смесь перед гидролизом добавляли 1,5 литра толуола.

Таблица 3

Физические постоянные полученных несимметричных диалкилацетиленов

Углеводород	Температура кипения при 760 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
Пентин-2	55,8—55,9	1,4062	0,7113
Гексин-2	84,5—84,6	1,4130	0,7317
Гептин-2	112,3—112,4	1,4218	0,7477
Гептин-3	106,8—107,0	1,4191	0,7429
Октин-2	138,2—138,5	1,4275	0,7612
Октин-3	133,6—133,8	1,4253	0,7526

Экспериментальная часть работы выполнена при участии старших инженеров М. Вахер, Т. Кельве и студента П. Вахер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vaughn T. H., Hennion G. F., Vogt R. R., Nieuwland J.-A., J. Org. Chem., **2**, 1 (1937).
2. Bried E. A., Hennion G. F., J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1310 (1937).
3. Wojtkowiak B., Ann. Chim. (Paris), **9**, 5 (1964); [Chem. Abstr., **61**, 6895 (1964)].
4. Яснопольский В. Д., Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью. Изд. АН Азербайдж. ССР, Баку, 1966.
5. Справочник химика, II. «Химия», М.—Л., 1964.

Поступила: 05/II 1975 г.

NORMAALSETE ATSETÜLEENREA SÜSIVESINIKE C₅—C₈ SÜNTEES

V. Pällin, T. Ilomets

Resümee

Töötati välja laboratoorne meetodika kõrge puhtuseastmega atsetüleenrea süsivesinike C₅—C₈ suuremahuliseks sünteesiks.

Atsetüleenrea süsivesinike C₅—C₈ süntees viidi läbi 15—30 l mahuga klaasreaktoris; üheks sünteesiks võetud naatriumatsetüleeniiidi hulk oli 20 mooli piirides. Alküleerijaiks kasutati vastavaid alküülbromiide ja dimetüülsulfaati.

SYNTHESIS OF NORMAL ACETYLENIC HYDROCARBONS C₅—C₈

V. Pällin, T. Ilomets

Summary

A large-scale synthesis of normal acetylenic hydrocarbons C₅—C₈ of high purity was developed. Normal acetylenic hydrocarbons were synthesized by alkylation of sodium acetylenide in liquid ammonia by alkyl bromides and dimethylsulphate, respectively. All intermediates and final products were examined for impurities by gas chromatography.

ВЫСАЛИВАНИЕ В МЕЖИОННЫХ РЕАКЦИЯХ

Я. Ярв, Т. Кесватера, А. Аавиксаар *

Кафедра органической химии

Наряду с эффектами электростатической природы, показано наличие эффекта высаливания в кинетике межмолекулярных реакций. В качестве модельного процесса исследовался щелочной гидролиз ацетилтиохолина в растворах CsCl, RbCl, KCl, LiCl, KF, KBr и Na₂SO₄ (изменение концентраций солей в интервале 0,02—9,2 M, в зависимости от типа соли). Исходя из экспериментальных данных, по зависимостям $\lg k_{\text{он}}$ от концентраций различных солей были найдены разницы коэффициентов высаливания исходного состояния и активированного комплекса Δk и значение электростатической составляющей свободной энергии активации этой реакции при $\mu=0$, которое по величине совпало с теоретическим, рассчитанным на основании предполагаемой структуры активированного комплекса.

Изменение коэффициентов активности неэлектролитов с повышением концентрации солей в водных растворах описывается уравнением

$$\lg f = \kappa \cdot c_{\text{соль}}, \quad (1)$$

где κ — коэффициент высаливания (всаливания) [1, 2]. Такие зависимости наблюдаются в большом интервале концентраций солей и охватывают практически все типы неэлектролитов, полярные и неполярные, включая растворы инертных газов [1—4]. Значение коэффициента высаливания (всаливания) при этом зависит от структуры растворенного вещества и от природы высаливающих ионов [1, 5].

Хотя вопрос о конкретных механизмах высаливающего действия солей в растворах неэлектролитов еще не нашел единого решения, характерным для существующих концепций [1, 5—8] является представление, что этот эффект связан с изменением сил

* Институт кибернетики АН ЭССР, г. Таллин.

взаимодействия между молекулами структурированного растворителя под влиянием соли, в результате чего изменяется величина работы, которую необходимо совершить при введении растворимой частицы в раствор. В принципе такой эффект, вытекающий из свойства любой частицы занимать в растворе определенное пространство, должен обнаруживаться и при введении ионов в раствор электролита.

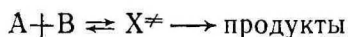
В 1929 году Батлером [9] показано, что эмпирический член $B\mu$ в выражении Хюккеля для логарифма коэффициента активности

$$\lg f = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1+C\sqrt{\mu}} + B\mu \quad (2)$$

может быть связан с взаимным высаливанием ионов в растворе. Денуайе и Конуэй [10], с другой стороны, использовали представление о взаимном высаливании ионов в попытке выделить кулоновский вклад (f_c) в экспериментальном коэффициенте активности электролита, вводя теоретические поправки на гидратацию (f_h) и взаимное высаливание (f_{so}) ионов, согласно формуле

$$\lg f = \lg f_c + \lg f_h + \lg f_{so}. \quad (3)$$

Из приведенных соображений вытекает, что, независимо от истолкования кулоновской части в коэффициентах активностей электролитов, в уравнение Бренстеда [11] для логарифма константы скорости реакции между ионами А и В



должно входить слагаемое*, пропорциональное концентрации соли, которое учитывает разность высаливания исходных ионов и активированного комплекса** ($\kappa_X - \kappa_A - \kappa_B$) $c_{\text{соль}} = \Delta\kappa c_{\text{соль}}$, и в форме $2,303 RT \Delta\kappa c_{\text{соль}}$ переходит в выражение свободной энергии активации:

* Формально аналогичный член $K_{so} \mu$ имеется в приведенном Уэббом [12] уравнении $\lg k = \lg k_0 + \frac{1,02 \cdot z_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + 1,31 \sqrt{\mu}} + K_{so} \mu$, где K_{so} константа высаливания.

которая у этого автора, однако, связана лишь с неионной частью молекул.

** Для реакций неионных соединений, в частности для сольволиза трет-бутилхлорида в водном растворе, в литературе [2] представлены данные о высаливающем действии солей на исходный реагент и переходное состояние отдельно, позволяющие, таким образом, оценить влияние эффектов высаливания на скорость реакции.

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F_{\text{nonel}}^\ddagger + \Delta F_{\text{el}}^\ddagger(\mu) + 2,303RT \Delta \chi_{\text{соль}}, \quad (4)$$

где $\Delta F_{\text{el}}^\ddagger$ — электростатический член, зависящий от ионной силы среды, $\Delta F_{\text{nonel}}^\ddagger$ — независимая от свойств среды часть свободной энергии активации.

Недавно [13—16] установлено, что скорости межионных реакций, в которых ионный заряд одного из реагентов находится в заместителе, достигают при достаточно высоких ионных силах значений, не меняющихся в широком интервале изменения μ , практически до предела растворимости солей (NaCl, KCl). Эти данные были интерпретированы как доказательство того, что при достаточно высоких значениях ионной силы $\Delta F_{\text{el}}^\ddagger(\mu)$ в этих реакциях равна нулю [15, 18]. Таким образом, в корреляционном анализе для выявления собственно индукционного влияния заместителей можно пользоваться лишь этими предельными константами, свободными от прямых электростатических эффектов [13, 14, 17].

Наличие четко выраженных плато на графиках зависимостей $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ позволило найти максимальные изменения $\lg k$, т. н. электростатические поправки, из которых, согласно формуле

$$\Delta F_{\text{el}}^\ddagger(r, \mu=0) = -2,303RT \lg \frac{k^{\mu=0}}{k_{\text{плато}}}, \quad (5)$$

были рассчитаны максимальные электростатические составляющие активационной энергии, учитывающие кулоновское взаимодействие между разделенными в активированном комплексе на расстоянии r зарядами в чистой воде [17, 18]. Эти значения сопоставлены с теоретическими величинами [18], вычисленными исходя из структуры активированного комплекса согласно формуле

$$\Delta F_{\text{el}}^\ddagger(r, \mu=0) = \frac{Ne^2 z_A z_B}{Dr}, \quad (6)$$

где N — число Авогадро, e — элементарный заряд, z_A и z_B — заряды реагирующих ионов, r — расстояние между зарядами в активированном комплексе, D — макроскопическая диэлектрическая постоянная среды.

В рассмотренных случаях [18] получено достаточно хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными величинами $\Delta F_{\text{el}}^\ddagger(r, \mu=0)$. Из уравнения (4), однако, видно, что прямое определение электростатической поправки $(\Delta \lg k)_{\text{el}} = \lg k^{\mu=0} - \lg k_{\text{плато}}$ и, тем самым, $\Delta F_{\text{el}}^\ddagger(r, \mu=0)$ возможно лишь благодаря тому, что в этих частных случаях [17, 18] $\Delta \chi$ равна нулю. Поскольку эффекты высаливания зависят от природы добавлен-

ной соли [1, 5], то в общем случае Δk может иметь разные значения.

Для экспериментального обоснования этого предположения в литературе, однако, отсутствуют необходимые систематические данные по влиянию высоких концентраций различных солей на кинетику межионных реакций. Цель настоящего исследования преследует заполнение этого пробела. В качестве модельной реакции использовался щелочной гидролиз ацетилтихолина

$$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 + \text{OH}^- \xrightarrow{k_{\text{OH}}} \text{CH}_3\text{COO}^- + (\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{SH}^+$$

в растворах CsCl, RbCl, KCl, LiCl, KF и Na₂SO₄. В дополнение к этому исследовалось влияние KCl, LiCl и Na₂SO₄ на кинетику щелочного гидролиза 3,3-диметилбутилтиоацетата, незаряженного структурного аналога ацетилтихолина.

Экспериментальная часть

Препарат иодистого ацетилтихолина фирмы «Сенпарол» использовался после перекристаллизации из абсолютного этилового спирта.

3,3-диметилбутилтиоацетат был синтезирован из соответствующего меркаптана и хлористого ацетила по аналогии с 2-хлорэтилтиоацетатом [19]. При перегонке собиралась фракция с температурой кипения 68,0 °C при 12 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4610$. Найдены %: C — 59,4, H — 10,4, N — 0,07, O — 10,7. Бруттоформула: C₈H₁₆OS. Вычислены %: C — 59,9; H — 10,06; N — 0; O — 10,0.

Использованные соли: CsCl — «ос. ч.», RbCl — «ч. д. а.», KCl — «ос. ч.», Na₂SO₄ — «ч. д. а.», KBr — «ч. д. а.», LiCl — «х. ч.», KF·2H₂O — «х. ч.». Концентрацию LiCl в запасных растворах определяли аргентометрически по хлорид-иону [20].

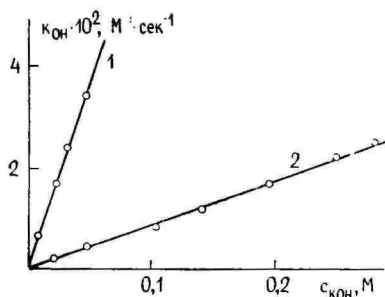


Рис. 1. Зависимость псевдомономолекулярных констант скорости гидролиза ацетилтихолина $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]^-$ (1) при ионной силе $\mu = 0,25$ и 3,3-диметилбутилтиоацетата, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, (2) от концентрации щелочи.

Спектрофотометрическая методика измерения кинетики щелочного гидролиза тиоэфиров описана ранее [21]. Рабочие длины волн при определении концентрации меркаптанов по спектру поглощения меркаптид-анионов — 227 нм для тиохолина и 240 нм для 3,3-диметилбутилмеркаптана. Измерения концентраций меркаптанов с использованием пара-хлормеркурибензоата в качестве индикаторного вещества проводились при длине волны 250 нм.

Реакции проводились в 500-кратном избытке ҚОН (концентрация щелочи 0,02—0,04 М). Псевдомономолекулярные константы скорости гидролиза (k_1) рассчитывались по методу Рудакова [22]. Как видно из рисунка 1, константы k_1 в случае обонх тиоэфиров линейно зависят от концентрации щелочи. Прямые проходят через начало координат, что указывает на пренебрежимо малые значения констант скорости водного гидролиза в использованных условиях. Бимолекулярные константы скорости (k_{OH}) получены путем деления k_1 на концентрацию щелочи. Значения k_{OH} для ацетилтиохолина и 3,3-диметилбутилтиоацетата в зависимости от концентрации солей приведены в таблицах 1 и 2.

Спектрофотометрические измерения проводились в термостатированных при $25,0 \pm 0,1$ °С кварцевых кюветах ($d=1,00$ см) спектрофотометра «Perkin-Elmer 420». Параметры линейных зависимостей рассчитывались методом наименьших квадратов на ЭВМ «Наирн-2» и приведены с указанием среднеквадратичных отклонений.

Обсуждение результатов

На рисунке 2 представлены данные таблицы 1 в координатах уравнения Бренстеда [11]: $\lg k_{OH}$ от $\sqrt{\mu}$. Видно, что экспериментальные точки для различных солей ложатся на общую прямую лишь при невысоких значениях ионной силы ($\sqrt{\mu} \leq 0,4$). Обработка этих данных по уравнению

$$\lg k_{OH}^{разд.} = \lg k_{OH}^{\mu=0} - \varphi \sqrt{\mu} \quad (7)$$

дала* для реакции в чистой воде значение $\lg k_{OH}^{\mu=0} = 0,19$ и значение $-0,7 \pm 0,1$ для наклона φ , которое, как и следовало ожидать на основании результатов предыдущих работ [15, 23—26], не согласуется по величине с предельным наклоном $-1,024$ для одновалентных ионов с противоположными знаками [2].

Рассмотрение экспериментальных данных во всем исследованном интервале изменения $\sqrt{\mu}$ выявляет существенные различия

* Параметры $\lg k_{OH}^{\mu=0}$ и φ , вычисленные отдельно для CsCl, KCl и LiCl приведены в таблице 3.

Таблица 1

Бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза ацетилтихолина в зависимости от концентрации солей. Температура 25,0 °C

$k_{OH}, M^{-1} сек^{-1}$	c_{KOH}, M	$c_{соль}, M$	$k_{OH}, M^{-1} сек^{-1}$	c_{KOH}, M	$c_{соль}, M$
1	2	3	1	2	3
CsCl					
0,871	0,025	0,059	0,631	0,030	0,330
0,892	0,025	0,059	0,603	0,030	0,429
0,708	0,025	0,145	0,549	0,030	0,675
0,692	0,025	0,168	0,602	0,040	0,770
0,760	0,025	0,169	0,562	0,040	1,600
0,776	0,030	0,160	0,575	0,040	2,210
0,646	0,030	0,230	0,563	0,040	2,800
0,676	0,030	0,230	0,600	0,040	3,385
0,720	0,030	0,280	0,709	0,040	3,385
RbCl					
1,047	0,030	0,020	0,562	0,040	1,400
1,022	0,030	0,020	0,590	0,040	1,900
0,776	0,030	0,182	0,536	0,040	1,900
0,603	0,030	0,642	0,603	0,040	3,425
0,603	0,040	1,000	0,575	0,040	3,425
KCl					
1,048	0,040	—	0,577	0,040	1,145
1,072	0,025	0,015	0,575	0,040	1,340
1,122	0,030	—	0,550	0,040	1,340
1,050	0,030	0,015	0,562	0,040	1,564
1,150	0,030	0,015	0,560	0,040	1,564
1,042	0,040	0,028	0,565	0,040	1,770
1,000	0,040	0,038	0,555	0,040	1,820
0,956	0,040	0,038	0,520	0,040	1,985
0,892	0,040	0,048	0,564	0,040	2,000
0,890	0,040	0,060	0,537	0,040	2,13
0,814	0,040	0,114	0,590	0,040	2,50
0,742	0,040	0,172	0,550	0,040	2,56
0,692	0,040	0,240	0,525	0,040	3,26
0,660	0,040	0,274	0,577	0,040	3,68
0,616	0,040	0,450	0,560	0,040	3,68
0,560	0,040	1,000	0,577	0,040	3,72
			0,538	0,040	3,72
LiCl					
1,200	0,032	—	0,447	0,032	1,542
1,097	0,032	0,030	0,437	0,032	1,54
1,061	0,032	0,040	0,386	0,032	2,01
0,925	0,032	0,064	0,353	0,032	2,25
0,855	0,032	0,090	0,358	0,032	2,54
0,882	0,032	0,090	0,355	0,032	2,54
0,760	0,032	0,120	0,347	0,032	2,54
0,823	0,032	0,200	0,320	0,032	3,06

1	2	3	1	2	3
0,692	0,032	0,260	0,315	0,032	3,16
0,602	0,032	0,610	0,244	0,032	4,41
0,513	0,032	0,905	0,224	0,032	4,84
0,490	0,032	0,905	0,178	0,032	6,30
0,589	0,032	0,940	0,173	0,032	6,30
0,488	0,032	1,280	0,113	0,032	9,15
			0,110	0,032	9,15
KF					
0,750	0,040	0,180	0,800	0,040	2,13
0,655	0,040	0,700	0,844	0,040	2,13
0,670	0,040	0,880	0,795	0,040	2,17
0,737	0,040	1,235	0,832	0,040	2,83
0,725	0,040	1,62	1,105	0,040	3,83
			1,440	0,040	5,55
KBr					
0,724	0,042	0,140	0,478	0,042	1,39
0,646	0,042	0,340	0,426	0,042	2,00
0,490	0,042	0,948	0,389	0,042	2,73
0,447	0,042	1,36	0,363	0,042	3,28
Na ₂ SO ₄					
1,208	0,035	—	0,821	0,035	0,218
1,060	0,035	0,0083	0,832	0,035	0,218
1,022	0,035	0,0216	0,840	0,035	0,275
1,020	0,035	0,0216	0,871	0,035	0,308
0,934	0,035	0,0383	0,911	0,035	0,355
0,908	0,035	0,0784	0,934	0,035	0,385
0,832	0,035	0,106	1,061	0,035	0,469
0,842	0,035	0,134	1,141	0,035	0,566
0,813	0,035	0,161	1,342	0,035	0,645

во влиянии различных солей на константы скорости гидролиза ацетилтихолина (см. рис. 2).

1) В растворах Na₂SO₄ и KF зависимости $\lg k_{\text{OH}}$ от $\sqrt{\mu}$ имеют минимум: при увеличении концентраций этих электролитов скорость гидролиза может стать даже выше, чем в чистой воде.

2) Добавление в реакционную среду KBr и LiCl уменьшает скорость гидролиза во всем интервале концентраций солей.

3) Влияние KCl, RbCl и CsCl на скорость щелочного гидролиза описывается во всем интервале $\sqrt{\mu}$ общей зависимостью, образующей, начиная с $\sqrt{\mu} \sim 1$, четко выраженное «плато».

Следовательно, лишь в случае KCl, RbCl и CsCl $\Delta \lg k_{\text{OH}}$ равно нулю и электростатическую поправку $(\Delta \lg k_{\text{OH}})_{el} = \lg k_{\text{OH}}^{\mu=0} - \lg k_{\text{OH}}^{\text{плато}}$ можно найти по предложенному ранее способу [18], исходя из экспериментальной зависимости в координатах $\lg k_{\text{OH}}$ от $\sqrt{\mu}$. В

Бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза
3,3-диметилбутилтиоацетата в зависимости от концентрации солей.
Температура 25,0 °C

$k_{OH}, M^{-1} \text{сек}^{-1}$	c_{KOH}, M	$c_{\text{соль}}, M$	$k_{OH}, M^{-1} \text{сек}^{-1}$	c_{KOH}, M	$c_{\text{соль}}, M$
KCl					
0,0891	0,043	—	0,0890	0,043	0,550
0,0888	0,043	0,010	0,0870	0,043	1,00
0,0869	0,043	0,215	0,0889	0,043	1,96
			0,0890	0,043	2,56
LiCl					
0,0851	0,045	0,020	0,0630	0,045	1,50
0,0870	0,045	0,110	0,0660	0,045	1,50
0,0814	0,045	0,250	0,0588	0,045	1,75
0,0707	0,045	0,715	0,0512	0,045	2,95
0,0724	0,045	1,123	0,0500	0,045	2,95
			0,0426	0,045	4,00
Na ₂ SO ₄					
0,0850	0,050	—	0,1317	0,050	0,322
0,0911	0,050	0,0633	0,166	0,050	0,517
0,1048	0,050	0,130	0,155	0,050	0,517
0,123	0,050	0,256	0,158	0,050	0,550
			0,170	0,050	0,617

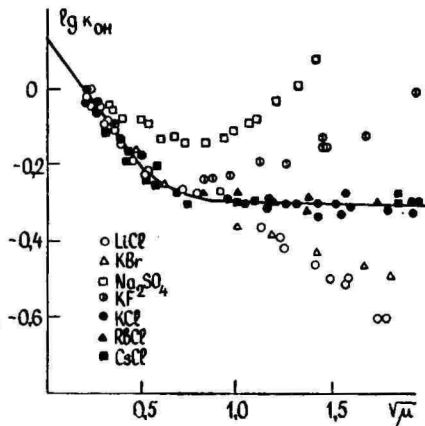


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{OH}$ от $\sqrt{\mu}$ для ацетилтиохолина в присутствии различных солей.

случае других солей необходим предварительный учет эффекта высаливания.

Кроме того, из этих данных вытекает, что для щелочного гидролиза ацетилтихолина при μ выше единицы электростатическая составляющая свободной энергии активации равна нулю, и, таким образом, при использовании концентрированных растворов солей ($c_{\text{соль}} > 1,0 \text{ M}$) уравнение (4) приобретает вид:

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F_{\text{nonel}}^\ddagger + 2,303RT \Delta \chi c_{\text{соль}} \quad (8)$$

или соответственно:

$$\lg k_{\text{OH}}^{\text{конц}} = \lg k_{\text{OH}}^{\text{nonel}} + \Delta \chi c_{\text{соль}}. \quad (9)$$

На рисунке 3 представлены данные таблицы 1 в координатах $\lg k_{\text{OH}}$ от $c_{\text{соль}}$. Из рисунка видно, что при $c_{\text{соль}} > 1,0 \text{ M}$ экспери-

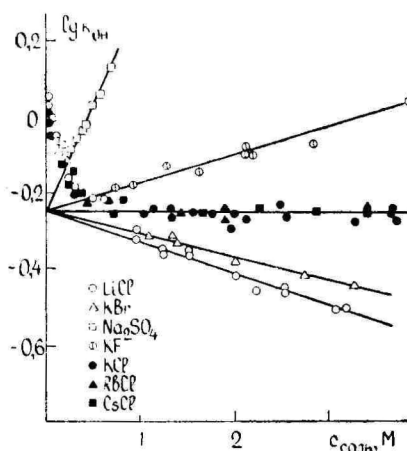


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{OH}}$ для ацетилтихолина от концентрации различных солей.

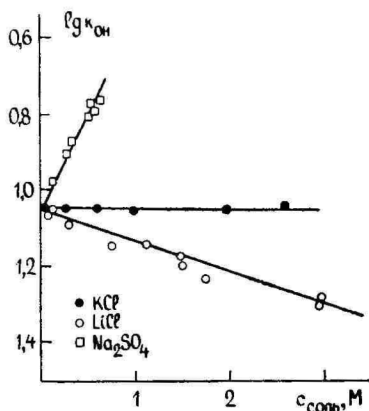


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{\text{OH}}$ для 3,3-диметилбутилтиоацетата от концентрации различных солей.

ментальные значения $\lg k_{\text{OH}}$ действительно ложатся на прямые, пересекающиеся на оси координат в одной точке для всех солей. Обозначим через $k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$ полученную экстраполированием константу скорости гидролиза, логарифм которой, умноженный на $2,303RT$, соответствует значению $\Delta F_{\text{nonel}}^\ddagger$ в уравнении (8). Константа $k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$ и является той предельной константой, которую можно использовать в корреляционном анализе для выявления

индукционного влияния заряженных заместителей (соответствующую $\Delta F_{\text{nonel}}^{\neq}$ можно представить как сумму $\Delta F_0^{\neq} + \delta\Delta F_{\text{ind}}^{\neq}$, где $\delta\Delta F_0^{\neq}$ — свободная энергия активации стандартного соединения и $\delta\Delta F_{\text{ind}}^{\neq}$ — член, учитывающий индукционное влияние заместителя). При этом важно еще раз подчеркнуть, что полученные путем экстраполяции $\lg k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$ совпадают со значениями $\lg k_{\text{OH}}^{\text{плато}}$ в растворах KCl, RbCl и CsCl. Параметры уравнения (9), $\lg k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$ и $\Delta\chi$, а также величины электростатической поправки $(\Delta \lg k_{\text{OH}})_{\text{el}} = \lg k_{\text{OH}}^{\mu=0} - \lg k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$ приведены в таблице 3. Представляет интерес сопоставить эти значения с теоретической величиной, полученной на основании $\Delta F_{\text{el}}^{\neq}(\tau, \mu=0)$, рассчитанной согласно уравнению (6).

Таблица 3

Параметры уравнения (7), φ и $\lg k_{\text{OH}}^{\mu=0}$, уравнения (9), $\Delta\chi$ и $\lg k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$, и экспериментальные электростатические поправки, $(\Delta \lg k_{\text{OH}})_{\text{el}} = \lg k_{\text{OH}}^{\mu=0} - \lg k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$, для щелочного гидролиза ацетилтихолина в водных растворах различных солей.

Температура 25,0 °C. Указаны среднеквадратичные отклонения

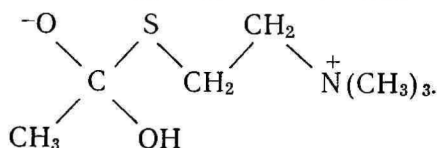
Соль	φ	$\lg k_{\text{OH}}^{\mu=0}$	$\Delta\chi, M^{-1}$	$\lg k_{\text{OH}}^{\text{nonel}}$	$(\Delta \lg k_{\text{OH}})_{\text{el}}$
CsCl	$-0,75 \pm 0,17$	$0,19 \pm 0,05$	$-0,003 \pm 0,007$	$-0,23 \pm 0,02$ $-0,24 \pm 0,01^{\text{a}}$	$0,42 \pm 0,07$
RbCl	—	—	$0,003 \pm 0,009$	$-0,24 \pm 0,02$	0,43
KCl	$-0,72 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,02$	$-0,002 \pm 0,003$	$-0,246 \pm 0,008$ $-0,25 \pm 0,01^{\text{a}}$	$0,44 \pm 0,03$
LiCl	$-0,68 \pm 0,12$	$0,19 \pm 0,02$	$-0,077 \pm 0,002$	$-0,26 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,03$
KF	—	—	$0,07 \pm 0,01$	$-0,26 \pm 0,03$	$0,45^{\text{b}}$
KBr	—	—	$-0,054 \pm 0,005$	$-0,26 \pm 0,01$	$0,45^{\text{b}}$
Na ₂ SO ₄	$-0,65 \pm 0,09^{\text{b}}$	$0,19 \pm 0,03^{\text{b}}$	$0,57 \pm 0,07$	$-0,26 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,06$

^{a)} Рассчитанные как арифметические средние $\lg k_{\text{OH}}$ при $\mu > 1$.

^{b)} Использовалось значение $\lg k_{\text{OH}}^{\mu=0} = 0,19$.

^{в)} Получен обработкой данных в координатах $(\lg k_{\text{OH}} - \Delta\chi \cdot c_{\text{соль}})$ от $\sqrt{\mu}$.

Исходя из приведенных в литературе [27] соображений, используется следующая модель активированного состояния для определения расстояния r между зарядами в комплексе:



Для транс-конфигурации полиметиленовой цепи * r равно 6,7 Å и, используя для воды значение $D=78,5$, при 25 °С, получим

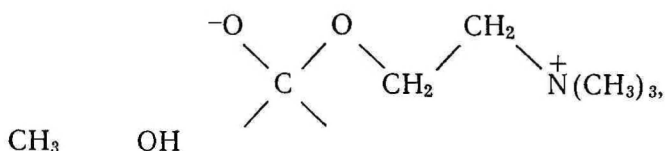
$$\Delta F_{el}^{\ddagger}(r, \mu=0) = -0,623 \text{ ккал/моль,}$$

откуда

$$(\Delta \lg k_{OH})_{el}^{расч.} = -\frac{\Delta F_{el}^{\ddagger}(r, \mu=0)}{2,303RT} = 0,456,$$

что хорошо совпадает с экспериментальными величинами, приведенными в таблице 3. Этот результат находит подтверждение при обработке имеющихся литературных данных согласно предложенной в настоящей работе интерпретации кривых первичного солевого эффекта в межионных реакциях. Так, из зависимости $\lg k_{OH}$ от $c_{со.ль}$ для реакции щелочного гидролиза ацетилхолина в растворах $CaCl_2$ и $BaCl_2$ получаем для Δx соответственно значения $-0,42$ и $-0,33$, и экстраполяция линейных частей обеих зависимостей к $c_{со.ль}=0$ дает совпадающие константы $\lg k_{OH}^{noneq}$.

Для реакции бензоилхолина [26] в растворе $NaCl$ получаем $\Delta x = -0,06 \pm 0,02$. Экспериментальные электростатические поправки, рассчитанные с учетом эффекта высаливания, равны 0,4 для ацетилхолина и $0,43 \pm 0,11$ для бензоилхолина. Исходя в определении r из модели переходного состояния



для транс-конфигурации полиметиленовой цепи получаем $r=6,2$ Å и теоретическую электростатическую поправку

$$(\Delta \lg k_{OH})_{el}^{расч.} = -\frac{\Delta F_{el}^{\ddagger}(r, \mu=0)}{2,303RT} = 0,49,$$

которая близка к вышеприведенным экспериментальным величинам.

С целью получения дополнительной информации о природе представленных на рисунке 3 линейных зависимостей изучено влияние KCl , $LiCl$ и Na_2SO_4 на скорость щелочного гидролиза незаряженного структурного аналога ацетилтихолина, 3,3-диметилбутилтиоацетата, не имеющего кулоновского члена в выражении свободной энергии активации. Поскольку механизм гидролиза обоих соединений одинаков и они имеют весьма близкую

* При расчете r использовались длины связей и валентные углы из справочника химика [28]. Угол CSC считали равным 105° (диметилсульфид).

Параметры уравнения $\lg k_{\text{OH}} = \lg k_{\text{OH}}^0 + \Delta\lambda \cdot c_{\text{соль}}$ для щелочного гидролиза 3,3-диметилбутилтиоацетата в водных растворах солей.
Температура 25,0 °С. Указаны среднеквадратичные отклонения

Соль	$\lg k_{\text{OH}}^0$	$\Delta\lambda, M^{-1}$
KCl	$-1,054 \pm 0,003$	$0,001 \pm 0,002$
LiCl	$-1,07 \pm 0,02$	$-0,078 \pm 0,008$
Na ₂ SO ₄	$-1,06 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,03$

структуру как в исходном, так и в активированном состояниях, можно ожидать, что в координатах $\lg k_{\text{OH}}$ от $c_{\text{соль}}$ влияние солей на щелочной гидролиз 3,3-диметилбутилтиоацетата описывается прямыми, наклоны которых для отдельных солей совпадают с $\Delta\lambda$, определенными из данных щелочного гидролиза ацетилтиохолина по уравнению (9). На рисунке 4 представлены данные таблицы 2 в указанных координатах. Из рисунка видно, что во всем исследованном интервале концентраций солей наблюдаются линейные зависимости. Наклоны прямых для Na₂SO₄, KCl и LiCl, приведенные в таблице 4, совпадают с соответствующими величинами в таблице 3 для ацетилтиохолина, что подтверждает предположение о проявлении эффектов высаливания в кинетике межюнных реакций. Количественный учет этих эффектов служит необходимым условием при изучении характера зависимости электростатической составляющей свободной энергии активации конкретной межюнной реакции от условий ее проведения.

С целью иллюстрирования на рисунке 5 показана зависимость «очищенного» от эффектов высаливания логарифма константы

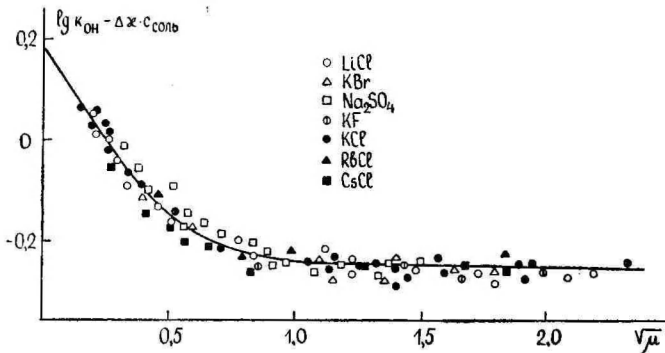


Рис. 5. Зависимость $(\lg k_{\text{OH}} - \Delta\lambda \cdot c_{\text{соль}})$ от $\sqrt{\mu}$ для ацетилтиохолина в присутствии различных солей.

скорости щелочного гидролиза ацетилтихолина от $\sqrt{\mu}$. Из рисунка видно, что влияние различных солей, в том числе и 1:1- и 1:2-электролитов, описывается общей зависимостью, если в качестве аргумента использовать ионную силу $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$.

К аналогичным результатам ведет обработка литературных данных [24] по влиянию CaCl_2 , BaCl_2 и KBr на кинетику щелочного гидролиза ацетилхолина. Следовательно, член $\Delta F_{el}^{\neq}(r, \mu)$ в уравнении (4) действительно представляет собой функцию ионной силы μ , в соответствии с электростатической моделью, не зависит от характера соли. Вопрос о конкретной физической модели и математической функции для зависимости $\Delta F_{el}^{\neq}(r, \mu)$ от μ требует, однако, специального рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Long F. A., McDevit W. F., Chem. Rev., 51, 119 (1952).
2. Гаммет Л., Основы физической органической химии, гл. 7. «Мир», М., 1972.
3. Akerlöf, G., J. Amer. Chem. Soc., 57, 1196 (1935).
4. Eucken A., Herzberg G., Z. phys. Chem., 195, 1 (1950).
5. Conway B. E., Ann. Rev. Chem., 17, 481 (1966).
6. Debye P., McAulay J., Phys. Z., 26, 22 (1925).
7. McDevit W. F., Long F. A., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1773 (1952).
8. Masterton W. L., Lee T. P., J. Phys. Chem., 64, 1776 (1960).
9. Butler J. A. V., J. Phys. Chem., 33, 1015 (1929).
10. Desnoyers J. E., Conway B. E., J. Phys. Chem., 68, 2305 (1964).
11. Brønsted J. N., Z. phys. Chem., 102, 196 (1922).
12. Уэбб Л., Ингибиторы ферментов и метаболизма. «Мир», М., 1966, с. 760 и 766.
13. Маремьяэ В. М., Пюсса Т. О., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 8, 1 (27), 127 (1971).
14. Маремьяэ В. М., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 8, 2(28), 591 (1971).
15. Ярв Я. Л., Аавиксаар А. А., Годовиков Н. Н., Морозова Н. А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 3 (33), 681 (1972).
16. Нуммерт В. М. (Маремьяэ), Уудам М. К., Реакц. способн. орг. соедин., 10, 3 (37), 863 (1973).
17. Ярв Я. Л., Аавиксаар А. А., Годовиков Н. Н., Морозова Н. А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 3 (33), 813 (1972).
18. Пальм В. А., Нуммерт В. М., Пюсса Т. О., Карельсон М. М., Коппель И. А., Реакц. способн. орг. соедин., 10, 1 (35), 223 (1973).
19. Dawson T. P., J. Amer. Chem. Soc., 69, 1211 (1947).
20. Шарло Г., Методы аналитической химии. «Химия», М., 1969, с. 1108.
21. Ярв Я. Л., Аавиксаар А. А., Реакц. способн. орг. соедин., 8, 4 (30), 965 (1971).
22. Рудаков Е. С., Кинетика и катализ, 1, 177 (1960).
23. Horré J. I., Prue J. E., J. Chem. Soc., 1957, 1775.
24. Bell R. P., Robson M., Trans. Faraday Soc., 60, 893 (1964).
25. Aksnes G., Prue J. E., J. Chem. Soc., 1959, 103.
26. Пюсса Т. О., Нуммерт В. М., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 3 (33), 871 (1972).

27. Heilbronn E., Acta Chem. Scand., 12, 1462 (1958).
28. Справочник химии, I. Госхимиздат, М.—Л., 1962.

Поступила: 11/II 1975 г.

VÄLJASOOLAMISE EFEKT IOONIDEVAHELISTES REAKTSIOONIDES

J. Järv, T. Kesvatera, A. Aaviksaar

Resümee

Töös on põhjendatud reageerivate ainete ja aktiveeritud kompleksi väljasoolamise erinevuse arvessevõtmise vajadus ioonidevaheliste reaktsioonide puhul esineva primaarse kineetilise soolaefekti kõverate interpreteerimisel. Eksperimentaalsed andmed, mis saadi atsetüülkoliini leelise hüdroolüüsi kiiruse sõltuvuse uurimisel soolade CsCl, RbCl, KCl, LiCl, KF, KBr ja Na₂SO₄ kontsentratsioonidest vesilahuses on kooskõlas töös esitatud teoreetiliste lähtekohtadega. Arvesse võttes eri soolade jaoks eksperimentist määratud $\Delta\kappa$ -sid, mis tähistavad lähteioonide ja aktiveeritud oleku väljasoolamise koefitsientide vahesid, leiti atsetüülkoliini leelise hüdroolüüsi reaktsiooni aktivatsioonenergia kulonilise liikme väärtus puhtas vees ($\mu=0$), mis langeb kokku aktiveeritud kompleksi eeldatava struktuuri põhjal arvutatud teoreetilise suurusega.

SALTING OUT IN THE REACTIONS BETWEEN IONS

J. Järv, T. Kesvatera, A. Aaviksaar

Summary

It has been shown that salting out phenomena must be taken into consideration when primary kinetic salt effect curves for a reaction between ions were treated. The effect of the following salts, CsCl, RbCl, KCl, LiCl, KF, KBr, and Na₂SO₄, on the second order rate constants of the alkaline hydrolysis of acetylthiocholine was studied. For each salt the experimental value of $\Delta\kappa$, the difference between salting out coefficients of initial ions and transition state, were determined. On this basis the value of electrostatic term in the activation free energy of the reaction in pure water ($\mu=0$) was found. This agreed with the theoretical value, which was calculated on the basis of the expected structure of activated complex.

a_1, a_2, \dots, a_q заставляет исследователя почти всегда отказаться от метода наименьших квадратов. В последнем случае можно пользоваться разными методами итерации, задавая для x_1, x_2, \dots, x_n некоторые исходные приближенные значения [2]. Существенным недостатком широко известных итерационных методов (метод Ньютона и его модификации [2]) является то, что знак значений x_1, x_2, \dots, x_n не может быть заранее задан исследователем. Это приводит иногда к тому, что найденные значения x_1, x_2, \dots, x_n лишены физического смысла.

Ниже изложен алгоритм уточнения исходных значений корней x_1, x_2, \dots, x_n системы уравнений (2) для случая, когда:

- а) Y (1) представляет собой линейную или нелинейную функцию от a_1, a_2, \dots, a_q ;
- б) требуется, чтобы значение каждого из коэффициентов x_1, x_2, \dots, x_n имело заданный исследователем знак.

При описываемом методе исследователю предоставляется возможность задать любой вид для минимизируемой функции Ψ , описывающей расхождения вычисленных значений $Y_{i, \text{выч.}}$ (1) от соответствующих экспериментальных величин $Y_{i, \text{эксп.}}$ (например,

$$\Psi = \sum_{i=1}^{i=t} (Y_{i, \text{выч.}} - Y_{i, \text{эксп.}})^2 \quad \text{или} \quad \Psi = \sum_{i=1}^{i=t} (\ln Y_{i, \text{выч.}} - \ln Y_{i, \text{эксп.}})^2$$

и т. д.).

Уточнение исходных значений x_1, x_2, \dots, x_n производится следующим образом:

- 1) вычисляется сумма Ψ_H , используя исходные (в случае первого цикла) или полученные в результате предыдущего цикла (в случае второго и следующих циклов) значения x_1, x_2, \dots, x_n ;
- 2) вычисляются $x_{1,0} = x_1$; $x_{1,1} = (1 + E)x_1$; $x_{1,2} = (1 - E)x_1$, где E — заданная исследователем величина ($0 < E < 1$);
- 3) вычисляются значения Ψ_0, Ψ_1 и Ψ_2 , используя в качестве x_1 соответственно $x_{1,0}, x_{1,1}$ и $x_{1,2}$;
- 4) из величин Ψ_0, Ψ_1 и Ψ_2 выбирается наименьшая и использованное при ее вычислении значение x_1 (т. е. $x_{1,0}, x_{1,1}$ или $x_{1,2}$) принимается за новое, уточненное значение x_1 (с которым выполняются дальнейшие расчеты до нового уточнения этого коэффициента);
- 5) таким же методом (описанном в пунктах 2, 3 и 4 для x_1) поочередно уточняются значения всех остальных коэффициентов (x_2, \dots, x_n);
- 6) после выполнения цикла (пункты 2—5) вычисляется Ψ_K с уточненными значениями x_1, x_2, \dots, x_n . Если $\Psi_H/\Psi_K - 1 > L$, то цикл 1—5 повторяется (L — задаваемая исследователем величина; нами использовалась $L = 0,01$);
- 7) в случае $\Psi_H/\Psi_K - 1 \leq L$ вычисляется новое значение для $E_{j+1} = 0,5 E_j$ (в цикле 1—6);

- 8) если $E \geq M$, то повторяется цикл 1—6 (M — заданное исследователем минимальное значение E ; например, $M = 0,002$);
- 9) если $E < M$, то прекращают работу программы и значения x_1, x_2, \dots, x_n , использованные для вычисления последнего Ψ_k , принимаются за уточненные значения x_1, x_2, \dots, x_n .

На основе вышензложенного алгоритма нами написан ряд программ для ЭВМ «Наири-2» (для разных функций (1)). Накопленный опыт говорит о применимости этого алгоритма в случае разных систем уравнений (2).

Автор выражает свою глубокую благодарность Р. Ю. Ноормаа за обсуждение предложенного алгоритма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов И. В., Дунин-Барковский И. В., Курс теории вероятностей и математической статистики. «Наука», М., 1969, 346 с.
2. Загускин В. Л., Справочник по численным методам решения уравнений. Физматгиз, М., (1960).

Поступила: 31/III 1975 г.

ITERATSIOONIMEETOD KATSEANDMEID KIRJELDAVA VÖRRANDI KOEFITSIENTIDE VÄÄRTUSTE TÄPSUSTAMISEKS

Ü. Haldna

Resümee

Töös on esitatud algoritm programmi koostamiseks elektronarvutile katseandmeid kirjeldava võrrandi koefitsientide väärtuste täpsustamiseks. Võrrandi kuju ning minimaliseeritav hälvete funktsioon võivad olla suvalised. Algoritm ei muuda etteantud märke võrrandi koefitsientide ees.

ITERATION PROCEDURE TO EVALUATE THE COEFFICIENTS OF EQUATION SUPPOSED TO FIT EXPERIMENTAL DATA

Ü. Haldna

Summary

An algorithm for a computer program is described which enables us to get more precise coefficient values of an equation, supposed to fit the experimental data. The form of the equation considered and that of the deviation function to be minimized may be arbitrary. The sign of any coefficient remains unchanged in the calculation procedure.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА НА ОРГАНИЗАЦИЮ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА

Х. Лаанпере, А. Тьльдсепп

Кафедра неорганической химии

Проведенные исследования по организации проверки знаний учащихся и студентов на основе структуры учебного материала показывают, что при отборе учебного материала для проверки и при оценке сложности контрольных вопросов необходимо учитывать структурные особенности проверяемого учебного материала.

Эффективность и результативность учебного процесса, как известно, зависит от многих факторов. На качество и прочность знаний студентов влияют применяемые методы и организационные формы обучения, различные технические средства и, безусловно, содержание и построение учебного предмета.

Структурные особенности учебного материала надо учитывать и при организации и проведении проверки знаний, умений и навыков учащихся и студентов.

При проведении проверки знаний, умений и навыков на основе структурных особенностей учебного материала следует решить, в основном, следующие проблемы:

- 1) найти те структурные элементы учебного материала, которые с точки зрения проверки знаний требуют особого внимания;
- 2) разработать основы проверки знаний учащихся, возникающих на основе связей между отдельными структурными элементами учебного материала;
- 3) выяснить, соответствует ли структура знаний учащихся структуре учебного предмета.

Исходной предпосылкой к решению этих проблем является моделирование учебного предмета, выявление особенностей его структуры. С этой целью применялась теория графов [1].

Влияние структуры учебного материала на проверку знаний изучалось на примере темы «Азот и его соединения» в курсе химии общеобразовательной школы (9-й класс) и в вузовском курсе неорганической химии на химическом, биологическом и фармацевтическом отделениях ТГУ. Тема была разделена на следующие структурные элементы:

- а) в общеобразовательной школе (9 структурных элементов)
- 1) нахождение азота в природе,
 - 2) получение азота,
 - 3) физические свойства азота,
 - 4) химические свойства азота,
 - 5) аммиак и соединения аммония,
 - 6) оксиды азота,
 - 7) кислородсодержащие кислоты азота,
 - 8) применение азота и его соединений,
 - 9) физиологическое действие азота и его соединений;
- б) в вузовском курсе неорганической химии (11 структурных элементов)
- 1) нахождение азота в природе,
 - 2) получение азота,
 - 3) физические свойства азота,
 - 4) химические свойства азота,
 - 5) водородные соединения азота со степенью окисления -3 ,
 - 6) водородные соединения азота со степенью окисления -2 и -1 ,
 - 7) соединения азота с неметаллами,
 - 8) оксиды азота,
 - 9) кислородсодержащие кислоты азота,
 - 10) применение азота и его соединений,
 - 11) физиологическое действие азота и его соединений.

Определены также связи между структурными элементами, которые представлены с помощью матриц А (курс химии общеобразовательной школы) и В (вузовский курс неорганической химии):

$$A = \begin{array}{c|cccccccc|c} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & \\ \hline & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 4 \\ & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 5 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 6 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 7 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 9 \end{array}$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
$B=$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	3
	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	4
	0	1	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	5
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	6
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7
	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	8
	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	9
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11

При проверке знаний о связях между отдельными структурными элементами следует, в первую очередь, учитывать самые важные связи.

С целью оценки различия связей каждый структурный элемент можно разделить на компоненты, которые можно условно назвать информационными компонентами и подсчитать общее количество этих компонентов, передаваемых по каждой связи.

Получаем матрицы A' и B' :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
$A'=$	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	0	0	0	0	2	1	0	1	0	0	4
	0	1	0	0	0	1	1	2	1	0	5
	0	0	0	0	0	0	3	0	1	0	6
	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	7
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
$B'=$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	3
	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	4
	0	1	0	0	0	1	1	2	0	1	2	5
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	6
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7
	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	8
	0	0	0	0	0	2	1	0				

ческого разложения нитрата аммония выделяется N_2O . Самыми информативными связями темы «Азот и его соединения» в курсе химии общеобразовательной школы являются связи между структурными элементами 6 и 7, 7 и 8, 4 и 5, 5 и 8; а в вузовском курсе неорганической химии — связи между структурными элементами 5 и 8, 5 и 11, 6 и 9 (см. матрицы A' и B').

При проверке знаний учащихся эти связи требуют особого внимания, и в контрольную работу по теме «Азот и его соединения» надо включать вопросы, проверяющие усвоение учебного материала об этих связях.

Для выбора структурных элементов, проверка усвоения которых необходима, следует ввести некоторые количественные показатели, характеризующие положение каждого структурного элемента в общей системе учебного материала [1].

В таблицах 1 и 2 приведены основные количественные показатели, характеризующие положение каждого элемента темы «Азот и его соединения». В курсе химии общеобразовательной школы с остальным учебным материалом тесно связаны структурные элементы 5, 6, 7 и 8; а в вузовском курсе — структурные элементы 5, 6, 8, 9 и 11.

Проведенные нами исследования показывают, что усвоение каждого структурного элемента в значительной мере зависит от положения его в общей системе учебного предмета.

Таблица 1

Количественные показатели, характеризующие структурные особенности темы «Азот и его соединения» в курсе химии общеобразовательной школы

Показатели структурных особенностей данного элемента	Структурные элементы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sum_i a'_{ij}$	0	1	0	0	2	2	5	7	3
$\sum_j a'_{ij}$	2	0	0	4	6	4	4	0	0
$\sum_i a'_{ij} + \sum_j a'_{ij}$	2	1	0	4	8	6	9	7	3

Между общим числом связей, с помощью которых данный структурный элемент связан с другими структурными элементами, и усвоением этого элемента имеется статистически значимая положительная корреляция. Анализ результатов контрольной работы, проведенной со студентами, показал, что коэффициенты корреляции между усвоением каждого структурного элемента и

Количественные показатели, характеризующие структурные особенности темы «Азот и его соединения» в вузовском курсе неорганической химии

Показатели структурных особенностей данного элемента	Структурные элементы										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\sum_i b'_{ij}$	0	1	0	0	1	4	2	2	3	3	5
$\sum_j b'_{ij}$	0	0	2	3	8	1	0	2	5	0	0
$\sum_i b'_{ij} + \sum_j b'_{ij}$	0	1	2	3	9	5	2	4	8	3	5

общим количеством связей, с помощью которых данный структурный элемент связан с остальным учебным материалом, имеют числовые значения в пределах 0,7—0,8.

На основе анализа структуры темы «Азот и его соединения» с помощью теории графов составлены контрольные работы в двух вариантах для студентов I курса ТГУ и для учащихся 9-го класса общеобразовательной школы. В контрольную работу для студентов включено 10 вопросов, 6 из них о структурных элементах и 4 о связях между ними; для учащихся — 5 вопросов о структурных элементах и 5 вопросов о связях между ними.

Контрольные работы проведены со студентами I курса химического, биологического и фармацевтического отделений ТГУ (всего 93 студента) и с учащимися 5 общеобразовательных школ ЭССР (всего 262 ученика) в 1972/73 учебном году.

Непосредственно после контрольной работы студентам и учащимся предлагали выразить свое мнение о сложности каждого вопроса по шкале: 1 — самый легкий, 2 — легкий, 3 — вопрос средней трудности, 4 — трудный, 5 — самый трудный вопрос.

Положение каждого вопроса контрольной работы в общей системе учебного материала, усвоение каждого вопроса и оценки учащихся и студентов о сложности каждого вопроса охарактеризованы количественными показателями: арифметическое среднее, стандартное отклонение, коэффициент вариации.

На основе полученных данных можно сказать, что лучше был усвоен учебный материал о структурных элементах, а несколько хуже — о связях между ними. Особенно ярко эта закономерность проявляется у учащихся общеобразовательных школ. По-видимому, они еще не способны в такой мере, как студенты, синтезировать информацию из разных структурных элементов учебного материала. Например, в контрольной работе для студентов

8 структурный элемент был усвоен на уровне 62,8%, 9 структурный элемент — 60,8%, а связь между ними — только на уровне 54,0%. В контрольной работе для учащихся 5, 6 и 7 структурные элементы были усвоены соответственно на 53,8%, 69,9% и 40,5%, а учебный материал о связях между ними — на уровне 28,6%. При этом правильный ответ на этот вопрос требовал синтеза знаний из трех структурных элементов. Следовательно, связи, существующие между отдельными структурными элементами должны стать объектом обучения и проверки знаний.

Арифметические средние оценок учащихся по сложности вопросов о структурных элементах составили для I и II варианта контрольной работы соответственно 2,86 и 2,60, а по сложности вопросов о связях между структурными элементами — 3,36 и 3,64. У студентов средняя сложность вопросов о структурных элементах равна 2,54, а о связях между ними — 2,96.

По-видимому, учитывание структурных особенностей учебного материала позволяет предложить определенные критерии для оценки сложности отдельных вопросов контрольных работ.

В качестве первого приближения модели структуры знаний можно взять матрицу, элементами которой являются статистически значимые коэффициенты корреляции между ответами на вопросы контрольной работы [2].

С помощью таких матриц можно изучить также влияние усвоения данного вопроса на усвоение остального учебного материала.

Для I варианта контрольной работы студентов получается матрица R:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$R =$	0	0	0,29	0,31	0,34	0	0	0,34	0	0	1
	0	0	0,35	0,41	0,46	0	0	0	0,42	0,33	2
	0	0	0	0,54	0,47	0	0,41	0	0,50	0,45	3
	0	0	0	0	0,65	0	0,34	0,35	0,44	0,29	4
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
	0	0	0	0	0	0	0	0,29	0,57	0	7
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,38	8
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10

На основе матрицы R можно заключить, что усвоение учебного материала о связи между структурными элементами 8 и 9 (9 вопрос контрольной работы) зависит, в первую очередь, от усвоения 9 структурного элемента: $r_{7,9} = 0,57$. Между усвоением 6 вопроса (8 структурный элемент) и 9 вопроса (связь между 8 и 9 структурными элементами) статистически значимая корреляция отсутствовала.

У учащихся общеобразовательной школы ответы на отдельные вопросы зависят от усвоения остального учебного материала

больше, чем у студентов. Учащиеся усваивают весь материал одинаково — все вопросы усвоены хорошо или одинаково недостаточно. Студенты, наоборот, усваивают отдельные вопросы учебного материала неодинаково. Это еще раз доказывает, что существует разница при организации проверки знаний в общеобразовательной школе и в вузе.

Так как усвоение знаний учащимися и студентами зависит от структуры учебного материала по-разному, то при проведении проверки знаний этот фактор необходимо учитывать.

Предлагаемая методика представляет, прежде всего, интерес для педагогических исследований, однако ее можно применить и в целях усовершенствования проверки знаний в учебном процессе в вузах и в общеобразовательных школах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаанпере Х., Тылдсепп А. Теоретические вопросы составления обучающих программ. В сб.: Общие вопросы программированного обучения. Рига, 1972, с. 69.
2. Тылдсепп А., Лаанпере Х. Влияние структуры учебного предмета на содержание и методику проверки знаний. В сб.: Повышение эффективности проверки знаний, умений и навыков. М., 1973, с. 40.

Поступила: 6/VIII 1974 г.

ÕPPEMATERJALI STRUKTUURI MÕJU ÕPPEPROTSESSI ORGANISEERIMISELE

H. Laanpere, A. Tõldsepp

Resümee

Õppematerjali struktuurile põhinevad uurimused üldhariduskooli õpilaste ning üliõpilaste teadmiste kontrolli organisatsioonist näitasid, et õppematerjali valikul teadmiste kontrolliks ja kontrollküsimuste raskuse hindamisel tuleb arvestada kontrollitava õppematerjali struktuuri iseärasusi.

DER EINFLUß DER STRUKTUR DES LEHRSTOFFES AN DER ORGANISATION DES LEHRPROZESSES

H. Laanpere, A. Tõldsepp

Zusammenfassung

Die Untersuchungen über die Organisation der Kontrolle der Kenntnisse zeigten, daß für Auswahl der Kontrolle der Kenntnisse und beim Bewerten der Schwierigkeiten der Kontrollfragen muß man berücksichtigen die Besonderheit der Struktur des Lehrstoffes.

ДВИЖЕНИЕ НАУЧНЫХ КАДРОВ ХИМИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА И ИХ ПРОДУКТИВНОСТЬ ПО НАУЧНЫМ ПУБЛИКАЦИЯМ

Х. Мартинсон

Институт химии АН ЭССР

В статье приводится статистический анализ движения научных кадров химического отделения ТГУ за 25 лет, т. е. с 1947 по 1972 г. с различных аспектов: по темпам прироста численности отдельных категорий сотрудников, по их возрастному распределению и т. д. Рассматриваются проблемы подготовки научных кадров высшей квалификации. Проанализируется продуктивность сотрудников химического отделения по количеству научных публикаций.

При оценке научной и экономической эффективности деятельности научных коллективов необходимо учитывать различные параметры. Так, при оценке экономической эффективности исходят из прямого экономического эффекта, получаемого от внедрения результатов научных работ в производство, удельного веса хозяйственных работ в затратах учреждения и др. показателей. При оценке научной эффективности принимают во внимание результативность и продуктивность научной работы по сравнению с трудовыми и материальными затратами, величину и квалификационный состав научного коллектива, его научный авторитет и многие другие характеристики.

Методики, разработанные до сих пор для определения эффективности деятельности научных коллективов, еще далеко не совершенны. Обычно деятельность учреждений или их групп оценивают, исходя из нескольких количественных показателей, таких как обеспеченность учреждения научными кадрами и аппаратурой, величина затрат, экономический эффект, полученный от внедрения результатов исследований, продуктивность коллектива по публикациям и т. д.

Но все эти показатели в отдельности либо даже в совокупности могут охарактеризовать лишь некоторые стороны деятельности учреждения. Для комплексного, исчерпывающего анализа недостаточно рассматривать динамику изменения лишь нескольких отдельных показателей. Все же мы получаем хоть какое-то представление о развитии того или иного научного коллектива в определенный период, анализируя его развитие даже по некоторым, наиболее характерным и доступным параметрам. В то же время мы можем проводить параллели между отдельными научными учреждениями одного профиля, сравнив одни и те же параметры, характеризующие их деятельность.

За последние годы многими исследователями изучались количественные параметры, характеризующие развитие науки в той или иной стране либо регионе. Сделаны также попытки на основе количественных показателей сравнить и дать оценку деятельности отдельных научных коллективов [1—3 и др.]. Для Эстонской ССР количество, распределение и динамика ученых и их продуктивность (выраженная количеством названий научных публикаций) за 1947—1970 гг. впервые рассмотрены К. Мартинсоном [4].

Проблемы формирования научно-педагогических кадров в высших учебных заведениях Эстонской ССР, вопросы специализации и структуры высшего образования в республике обобщены Э. Шмидтом [5]. Однако, в области анализа развития отдельных научных направлений в Эстонской ССР на основе количественных данных сделаны пока еще первые, робкие попытки. В качестве примера можно привести кандидатскую диссертацию Э. Пата [6], в которой на основе статистического анализа библиографических ссылок обследованы пути развития сланцевой химии и технологии. На основе работ [7, 8] и архивных материалов проанализирована динамика научных кадров Института химии АН ЭССР и их продуктивность по научным публикациям [9].

Сотрудниками химического отделения Тартуского государственного университета собран справочный материал о личном составе отделения за 1947—1972 гг., об аспирантах и студентах, окончивших химическое отделение университета за указанный период. Приведена библиография научных трудов сотрудников и студентов отделения [10].

Нам представлялось интересным проследить развитие кадрового потенциала и продуктивности сотрудников химического отделения по количеству названий научных публикаций, а также провести некоторые параллели с Институтом химии Академии наук Эстонской ССР на основе статистического анализа упомянутых количественных параметров за 1947—1972 гг. При разработке данного вопроса мы пользовались и статистическими ежегодниками «Народное хозяйство Эстонской ССР».

Организация химического отделения

Химическое отделение Тартуского государственного университета, закрытое властями буржуазной Эстонии еще в 1936 г., возобновило свою деятельность 1 сентября 1947 г. при физико-математическом факультете. В составе отделения было организовано 3 кафедры: неорганической химии, органической химии и, с 1 сентября 1948 года, аналитической химии.

До организации химического отделения (т. е. с 1936 по 1947 г.) при университете работали кафедры органической и неорганической химии, которые преподавали химию студентам нехимических специальностей. При кафедрах действовали лаборатории неорганической, аналитической, физической и органической химии. Университет возобновил свою работу после освобождения Тарту от фашистских оккупантов 16 ноября 1944 г. В 1946/47 гг. был впервые объявлен прием в аспирантуру (первый химик был принят в 1952 г.) [11].

После восстановления химическое отделение оказалось в чрезвычайно затруднительном положении. Отсутствовали кадры: в конце 1940-х годов на трех кафедрах работало лишь несколько человек с учеными степенями. Помещения были крайне тесными. К 1950 г. завершили строительство учебного и лабораторного корпуса для химического отделения. Большую работу пришлось проделать по оснащению лабораторий оборудованием, необходимым для проведения учебного процесса и научных исследований.

В 1947 г. были приняты первые 17 студентов-химиков [12]. Позже прием увеличили до 25 человек. В 1952 г. окончили университет первые 12 химиков, из которых 4 были сразу оставлены работать в ТГУ, а через 2—3 года еще 2 человека из нихполнили состав кафедр университета.

В первые годы пополнение кафедр сотрудниками происходило в основном специалистами, окончившими другие вузы Советского Союза, фармацевтическое отделение ТГУ, или приходившими с производства.

В 1958 г. при кафедре органической химии была создана первая в университете специализированная исследовательская лаборатория — лаборатория химической кинетики и катализа, которую в 1959 г. превратили в проблемную [13]. С 1 октября 1961 г. при кафедре неорганической химии была организована лаборатория электрохимии [14]. Им были выделены дополнительные штаты и средства, приобретена аппаратура.

Во всех годовых отчетах университета до 1956 г. указывается на очень тяжелые условия работы: слабую материальную базу, отсутствие специальных научных кадров, слабый состав научно-педагогических кадров, большую педагогическую нагрузку (в среднем 840 часов в году), нехватку учебников, маленькую мастерскую, отсутствие в библиотеке периодической литературы

[15]. С 1956 г. условия улучшились, были выделены дополнительные средства для приобретения аппаратуры, уменьшилась педагогическая нагрузка преподавателей [16]. Планы научных исследований были пересмотрены в свете решений XX съезда КПСС, тематику укрупнили, приблизили к конкретным требованиям народного хозяйства [17].

С 1959/60 уч. г. в Таллинский педагогический институт прекратили прием студентов на специальность «педагогика химии». Химическое отделение ТГУ стало единственным учреждением в республике, готовящим преподавателей химии (а с 1967 г. — химии и физики).

В 1948 г. при медицинском факультете была создана кафедра биохимии, преподающая химические предметы студентам-медикам. Деятельность кафедры биохимии, динамику кадров и их продуктивность по научным публикациям мы здесь не будем рассматривать.

В 1952/53 уч. г. при Эстонской сельскохозяйственной академии (отделенной от ТГУ в 1951 г.) была создана кафедра биологической и органической химии, что, в свою очередь, значительно уменьшило учебную нагрузку химиков ТГУ и позволило им уделять больше времени и внимания научной работе.

В 1950 г. отделение переехало в специальное здание, лаборатории отделения были настолько обеспечены аппаратурой и материалами, что сотрудники кафедр могли наряду с педагогической деятельностью начать заниматься научными исследованиями. Однако регулярные исследовательские работы стали проводиться лишь в середине 1950-х годов, а к концу 1950-х — началу 1960-х гг. наметились научные направления и проблемы, определяющие научный профиль отделения по сей день.

Исходными материалами при статистических расчетах служат: книга «Химическое отделение Тартуского государственного университета 1947—1972» [10], приказы ректора и годовые отчеты университета за 1947—1972 гг., библиографии трудов за 1960—1972 г. (вкл.) [18].

Анализ динамики научных кадров

В высших учебных заведениях понятием «научные кадры» охватываются следующие категории сотрудников.

1) Основной научно-педагогический персонал, т. е. сотрудники кафедр, занимающие должности заведующих кафедр, профессоров, доцентов, преподавателей и ассистентов.

2) Научно-исследовательские кадры: старшие и младшие научные сотрудники исследовательских лабораторий, а также штатные научные сотрудники, выполняющие договорные работы в порядке основной работы.

3) Научно-вспомогательный персонал: вспомогательный персонал кафедр и исследовательских лабораторий, а также инженеры, лаборанты, препараторы, стеклодувы, механики, работающие на договорных началах.

Так как в вузах учет движения научно-педагогических кадров ведется не по отделениям и кафедрам, а лишь по факультетам в целом, то для восстановления движения научно-педагогических кадров химического отделения пришлось проследить каждого человека в отдельности. В таблицах и расчетах движения кадров за основу взята их численность на 1 декабря рассматриваемого года. В 1960-е годы, когда начинаются регулярные научно-исследовательские работы на договорных началах, точное установление числа сотрудников значительно осложняется, поскольку для выполнения каждого договора университету выделяется определенный фонд зарплаты. За счет этого на работу по договору оформляются как т. н. «основные» (штатные) сотрудники, так и студенты и аспиранты на полставку. Появляется также определенное количество сотрудников, работающих временно: от 2—3 недель до нескольких месяцев. В настоящей работе учитываются только основной персонал кафедр и исследовательских лабораторий и сотрудники, работавшие как принятые на постоянную работу по договорам и проработавшие в университете по меньшей мере 6 месяцев, а в расчетах по специалистам с высшим образованием — 1 год. Фактически в расчетах учтено минимальное число сотрудников, участвовавших в научных исследованиях химического отделения.

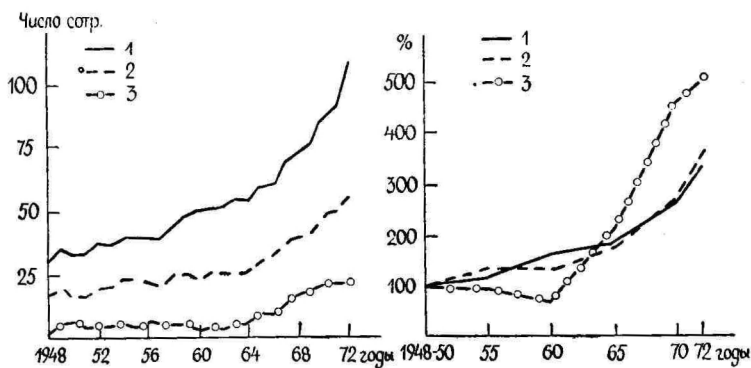


Рис. 1. Рост численности всех сотрудников (1), научных сотрудников (2) и докторов и кандидатов (3) на химическом отделении ТГУ за 1947—1972 гг.
Рис. 2. Темпы прироста численности всех сотрудников (1), научных сотрудников (2) и сотрудников с учеными степенями (3) на химическом отделении ТГУ.

Темпы прироста численности всех сотрудников, научных сотрудников, докторов и кандидатов наук и числа научных публикаций химического отделения ТГУ (среднее за год; за 1948—1950 г. = 100)

	Годы					
	1948— 1950	1955	1960	1965	1970	1972
Темп прироста общего количества сотрудников	100	119,3	152,9	180,4	263,0	330,3
Темп прироста научных сотрудников	100	132,9	132,9	173,4	271,7	352,6
Темп прироста докторов и кандидатов	100	93,0	68,9	209,3	465,1	511,6

Динамика научных кадров химического отделения Тартуского университета в 1948—1972 гг. приведена на рисунке 1. Общая численность всех сотрудников отделения относительно небольшая, она достигла к концу 1972 г. 108 человек, т. е. в университете насчитывается около 15—18% всех сотрудников, работающих в республике в научных учреждениях химического профиля. При этом максимальное число научных сотрудников отделения составляло (в 1972 г.) 61 чел.

В таблице 1 сопоставлены темпы прироста численности отдельных групп сотрудников отделения. На рисунке 2 приведены кривые прироста среднегодовой численности всех работников отделения, научного персонала и сотрудников с учеными степенями.

Прирост абсолютного числа сотрудников отделения был относительно медленным до середины 1960-х гг. После 1964 г. рост их численности происходит в ускоряющемся темпе. К 1965 г. общая численность сотрудников выросла в 1,8 раза, численность научных работников — в 1,7 раза, к 1971 г. эти показатели увеличились соответственно в 3,3 и 3,5 раза. Количество сотрудников с учеными степенями было относительно небольшим и почти постоянным до 1964 г. Потом оно стало стремительно расти: с 1965 по 1970 гг. оно выросло более чем в 2 раза.

Темпы прироста количества научных сотрудников с 1965 г. были несколько выше темпов прироста общего количества сотрудников, темпы прироста сотрудников с учеными степенями стали превышать два указанных показателя также с 1965 года.

Если сравнить среднегодовой прирост численности всех сотрудников, научных работников и сотрудников с учеными степенями в процентах по пятилетиям с предыдущим периодом (см. табл. 2 и рис. 3), то здесь наблюдается соответствие общим тен-

Число научных сотрудников без ученой степени на одного научного работника со степенью, число вспомогательного персонала на одного научного работника

	Годы						
	1948	1950	1955	1960	1965	1970	1972
Число научных сотрудников без степени на одного сотрудника со степенью	8,5	2,67	5,75	7,67	3,33	2,35	2,77
Число вспомогательного персонала на 1 научного сотрудника	0,76	1,06	0,70	1,17	0,97	0,79	0,77

денциям, проявляющимся при анализе динамики научных кадров республики в целом [4], а также Института химии АН ЭССР [9]. До 1960 г. отмечается постоянное увеличение всех рассматриваемых показателей по отношению к предыдущему периоду, в середине 1965-х годов происходит «перелом». В 1966—1970 гг. скачкообразно увеличиваются темпы прироста количества научных сотрудников и числа сотрудников с учеными степенями, но уже в

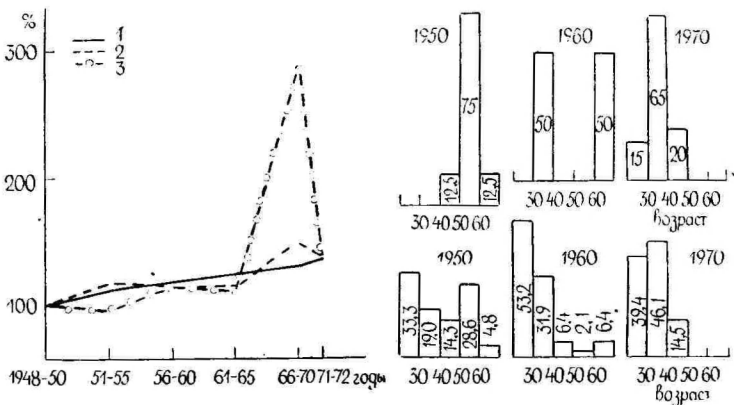


Рис. 3. Темпы прироста среднегодовой численности всех сотрудников (1), научных работников (2) и сотрудников с учеными степенями (3) на химическом отделении ТГУ по сравнению с предшествующим периодом, %.

Рис. 4. Возрастное распределение сотрудников с учеными степенями (вверху) и с высшим образованием (внизу) на химическом отделении ТГУ. Общее количество сотрудников с учеными степенями в 1950 г. — 8 человек, в 1960 г. — 4 человека, в 1970 г. — 20 человек. Общее количество сотрудников с высшим образованием в 1950 г. — 21 человек, в 1960 г. — 47 человек, в 1970 г. — 70 человек.

1971—1972 гг. темпы прироста их числа по сравнению с предыдущим периодом вновь резко замедляются.

Что касается темпов роста среднегодового числа принятых аспирантов, то и здесь после «пика» в 1966—1970 гг. в 1971—1972 гг. появляется резкий спад.

Рассматриваемый коллектив ученых относительно невелик, в нем и не могут проявляться все те тенденции, которые наблюдаются в развитии науки республики в целом или же в крупных учреждениях. С другой стороны, университет, отдельные его факультеты или отделения — организационно гораздо более сложная и подвижная система, чем научно-исследовательские учреждения. Динамика численности научных и преподавательских кадров в университете во многом зависит от требований, предъявляемых к учреждению системой высшего образования, с одной стороны, и прямыми заказчиками (на договорных началах) научных исследований, с другой. Отметим здесь, что в системе как Академии наук, так и отраслевых институтов сотрудники, выполняющие специально хозяйственные исследования, на работу не принимаются. Поэтому окончание или разрыв того или иного договора сразу же отражается на численности сотрудников вуза и его отделений.

Квалификационный состав сотрудников химического отделения

Как видно из рис. 1, процент сотрудников высшей квалификации в рассматриваемом коллективе был относительно скромным вплоть до 1965 года, не превышая 20—25% от числа научных сотрудников. С 1965 г. доля сотрудников высшей квалификации начинает расти и достигает в 1970—1971 гг. 40—43% от числа научных сотрудников. В 1972 г. их процент несколько падает (до 28%) ввиду того, что в этом году было принято на работу относительно большое количество молодых специалистов. При этом количество докторов наук остается низким (как и в других научных учреждениях химического профиля республики): до 1972 г. в университете работали лишь 2 доктора-химика (в конце 1974 г. докторскую диссертацию защитили еще 2 человека).

В таблице 2 приведены данные о соотношении научных сотрудников без ученой степени и сотрудников с учеными степенями. Несмотря на то, что это соотношение после 1965 г. резко упало, все же оно оставалось довольно высоким до 1972 г., в особенности по сравнению с Институтом химии АН ЭССР, где это соотношение никогда не превышало 1,8, а в 1972 г. равнялось уже 0,86. Отсюда следует, что базис для прироста сотрудников высшей квалификации на химическом отделении ТГУ достаточно широк, и можно предполагать, что темпы прироста количества сотрудников высшей квалификации в ближайшем будущем не замедлятся.

Таблица 3

Темпы прироста среднегодовой численности всех сотрудников, научных работников и сотрудников с учеными степенями по отношению к предыдущему периоду

Годы	Среднее к-во сотр. в год	К предыдущему периоду, %	Среднее к-во научных сотр. в год	К предыдущему периоду, %	Среднее к-во сотр. со степ. в год	К предыд. периоду, %	Принято в аспирантуру (в средн. в год)	К предыд. периоду, %
1948—1950	32,67	—	17,33	—	4,33	—	—	—
1951—1955	36,80	112,64	20,20	116,56	4,20	96,99	0,8	—
1956—1960	44,00	119,56	23,00	113,86	4,80	114,28	2,60	325,00
1961—1965	55,20	125,45	26,40	114,78	5,40	112,50	3,00	115,38
1966—1970	72,60	131,52	39,60	150,00	15,60	288,89	5,20	173,33
1971—1972	99,50	137,05	55,50	140,15	21,50	137,82	1,50	28,85

Что же касается соотношения вспомогательного и научного персонала, то оно по общепринятым мерилам далеко не достаточное. Для научно-исследовательских учреждений химического профиля оптимальным считается соотношение 3:1 [19], в рассматриваемом коллективе оно колебалось в пределах от 0,7:1 до 1,2:1, причем в последние 5—10 лет наблюдается постоянное снижение этого соотношения. Фактическое положение на отделении несколько лучше, поскольку в последние годы здесь работали на полставки многие студенты, аспиранты и временно принятые лаборанты и инженеры. Например, в 1972 г. их число равнялось 32, из них 5 студентов работали почти круглый год.

Конечно, требования к соотношению вспомогательного и научного персонала в вузах иные, чем в научно-исследовательских учреждениях. Параллели можно проводить лишь между исследовательскими лабораториями вузов и научно-исследовательскими учреждениями, поскольку педагогическая деятельность сотрудников кафедр, на которую затрачивается не менее 50% рабочего времени, носит более индивидуальный характер. Но, с другой стороны, именно большая педагогическая нагрузка ученых-преподавателей вузов не позволяет использовать больше рабочего времени для проведения научных исследований, а обеспеченность исследовательских лабораторий достаточным количеством научно-вспомогательного персонала, несомненно, содействует интенсификации научных исследований.

Очень важно установить также, в каких вузах получили образование сотрудники химического отделения университета. Основное количество (101 чел. или 80,2%) сотрудников с высшим образованием (всего 126 человек), проработавших в рассматриваемый период (до 31 дек. 1972 г.) на химическом отделении Тартуского университета по меньшей мере один год — воспитанники самого университета, окончили его в период советской власти. Из химиков-технологов, окончивших Таллинский политехнический институт, в университете проработали 4 чел. или 3,2% всех специалистов. Вне республики получили высшее образование 6 человек или 4,7% сотрудников отделения. До Великой Отечественной войны вузы окончили 15 чел. или 11,9% сотрудников, при этом 11 из них окончили вузы буржуазной Эстонии, 4 — Советского Союза.

В 1972 г. на работу было принято еще 7 выпускников ТГУ, которые остались там работать, но из-за короткого срока работы на отделении они в данную статистику не включены.

Из рассматриваемых 126 сотрудников с высшим образованием меньше 3 лет на отделении проработали всего 12 человек или 9,5%. Помимо ушедших раньше, чем через 3 года с работы, в декабре 1972 г. на отделении работало еще 11 человек со стажем меньше 3 лет. Всего за рассматриваемый период по разным причинам с отделения ушло 50 человек или 39,7% всех принятых

сотрудников с высшим образованием, из них 11 (22,0%) имели ученую степень.

Прямо с университетской скамьи на работу на отделение или в аспирантуру поступил 81 человек. 20,8% всех выпускников-химиков ТГУ остались сразу работать при университете или перешли туда через некоторое время.

Следует отметить, что в отличие от других научно-исследовательских учреждений химического профиля республики, почти 86% всех сотрудников с высшим образованием (или 108 человек), проработавших на химическом отделении Тартуского университета не менее 1 года, работали по специальности, приобретенной в вузе. Лишь 18 человек, т. е. около 14% из всех сотрудников отделения, работали не по специальности. Из них 16 человек были фармацевтами и 2 окончившими педагогические вузы. Последние работали в качестве лаборантов, или — в отдельных случаях — ассистентов, в основном при кафедрах неорганической и аналитической химии.

Для сравнения: в Институте химии АН ЭССР почти 45% всех сотрудников с высшим образованием, работавших в институте в 1947—72 гг., работали не по специальности, приобретенной в вузе, или были вынуждены переквалифицироваться через некоторое время в связи с изменением тематики исследований.

В этом выражается благополучное положение вузов с точки зрения подбора и подготовки для себя молодых научных кадров по сравнению с научно-исследовательскими институтами. Несмотря на то, что разговоры о необходимости подготовки кадров для научно-исследовательских учреждений уже со 2—3 курса вузов ведутся годами, на практике это осуществить нелегко. Контакты научно-исследовательских учреждений и вузов республики еще слишком слабы, особенно непроницаемой кажется стена между Таллином и Тарту. Разрабатываемые научные направления или проблемы слишком различны в разных научных учреждениях республики химического профиля.

Как правило, вузы оставляют при себе «сливки» окончивших специалистов. При этом выпускники с наивысшими баллами в течение последних 2—3 лет обучения в вузе уже принимают участие в научных исследованиях преподавателей — в рамках производственной и преддипломной практики, по линии СНО или как исполняющие хозяйственные работы. А обучение студентов-отличников по специальным программам и под руководством сотрудников научно-исследовательских учреждений осложняется тем, что студент должен выполнять специальную программу наряду с основными, обязательными занятиями. Очень мало студентов готово и способно выносить такую нагрузку. Тем более, что возможность направления на работу такого специалиста, специально подготовленного для научной деятельности, зачастую определяется наличием жилплощади в том или ином городе.

Выгодное положение вузов при подборе кадров отражает и высокий процент (62%) поступивших на работу на химическое отделение прямо с вузовской скамьи. Для сравнения: в Институте химии АН ЭССР непосредственно из вузов пришло лишь 41,6% всех сотрудников с высшим образованием.

* *
* *

Основной формой подготовки научных и педагогических кадров высшей квалификации при университете является аспирантура. Первый аспирант химического отделения был принят в 1952 году, с 1954 года в аспирантуру при отделении ежегодно принималось 1—6 чел. Всего за рассматриваемый период в аспирантуре при отделении училось 62 человека, из них в стационарной 3-летней аспирантуре — 54 человека (5 из них занималось в целевой аспирантуре), в годичной — 5 чел. и в нестационарной аспирантуре — 3 чел. До 1972 г. из всех людей, прошедших аспирантуру при химическом отделении, диссертацию защитили 25 чел. или 40,3% всех аспирантов. Всего при отделении за этот период было подготовлено и защищено 28 кандидатских диссертаций. 89,3% всех кандидатов наук, подготовивших диссертационные работы при химическом отделении университета, учились в аспирантуре при ТГУ. Но эффективность аспирантуры по количеству защищенных до сих пор диссертаций относительно невелика.

Таблица 4

Количество защищенных диссертаций и темпы их роста по отношению к предыдущему периоду. Среднее время, требуемое для подготовки диссертации в отдельные периоды

Годы	Количество защищенных диссертаций	Среднее количество в год	К предыдущ. периоду, %	Среднее время (годы), требуемое для подготовки диссертации	Величина стандартного отклонения
1956—60	2	0,4	100,00	4,0	0,00
1961—65	7	1,4	350,00	9,6	3,83
1966—70	11	2,4	171,43	7,3	1,22
1971—72	8	4,0	166,67	7,1	0,93

В 1970—1972 гг. число людей, принятых в аспирантуру, заметно уменьшается.

В таблице 4 приведены данные о количестве защищенных

Время, требуемое для подготовки кандидатских диссертаций на химическом отделении ТГУ (с поступления на работу на отделение)

Время, гг.	3—4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Число диссертан- тов	6	3	4	3	2	4	2	1	1	1	1
% от общего числа диссертантов	21,4	10,7	14,3	10,7	7,1	14,3	7,1	3,6	3,6	3,6	3,6

диссертаций, темпах прироста их числа по отношению к предыдущему периоду и о времени, требуемом для подготовки диссертации в отдельные периоды с момента поступления исследователя на работу на химическое отделение ТГУ. Хотя среднее количество диссертаций, защищенных в среднем за год, постоянно увеличивается, темпы прироста числа защищенных работ по отношению к предыдущему периоду все время замедляются.

Среднее время, требуемое для завершения кандидатской диссертации с момента поступления диссертанта на работу в научное учреждение (на химическое отделение ТГУ), относительно длинное — от 7,1 до 9,6 лет.

На основе уравнения $S_x =$

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

вычислены

величины стандартного отклонения от среднего времени, требуемого для завершения кандидатской диссертации (графа 6 табл. 4).

В таблице 5 приведены данные о времени, требуемом для завершения диссертационной работы начиная с поступления диссертанта на работу на химическое отделение. Большая продолжительность этого периода во многом обусловлена тем, что большинству диссертантов приходилось писать диссертацию, совмещая педагогическую и научную деятельность. С другой стороны, 43,5% всех защищенных диссертаций завершены в срок аспирантуры. Этот показатель почти в два раза выше показателя Института химии АН

ЭССР, т. е. интенсивность работы аспирантов химического отделения ТГУ значительно выше, чем в Институте химии.

Подготовка докторских диссертаций на отделении шла до сих пор мало интенсивно: за 25 лет защищены лишь 2 докторские диссертации. Однако в среднем этот показатель близок к показателю Института химии АН ЭССР.

На рис. 4 приведено изменение возрастной структуры кадров с высшим образованием химического отделения. Видно, что с 1950 по 1970 гг. произошло постепенное омоложение состава отделения: если в 1950 г. сотрудники в возрасте до 40 лет составляли 52,3% всех работников, то в 1970 г. их доля составляла уже 85,5%. Доля сотрудников в возрасте до 30 лет достигает в последние 10—12 лет 40—50%. Это значит, что в настоящее время подавляющее большинство сотрудников отделения находится в наиболее продуктивном в научном отношении возрасте.

Любопытна возрастная динамика сотрудников с учеными степенями. В 1950 г. все сотрудники с учеными степенями были в возрасте от 40 до 60 и более лет, т. е. все они получили ученую степень до возобновления химического отделения или же были переаттестованы в 1947—1950 гг. (т. е. получили ученую степень в буржуазной Эстонии). К 1960 г. появились первые молодые кандидаты наук, старшее поколение стало уже выпадать. К 1970 г. молодежь 1960-х гг. достигла уже солидного возраста, а основной контингент кандидатов (80%) был в возрасте до 40 лет.

Анализ возрастного распределения диссертантов химического отделения ТГУ показывает, что 41,7% из них защитили кандидатскую диссертацию в возрасте до 30 лет, 37,5% — в возрасте 31—35 лет, 12,5% — в возрасте 36—40 лет и 8,3% старше 40 лет, то есть 58% всех кандидатов пришли в науку в возрасте старше 30 лет. Это значит, что возраст их наибольшей творческой активности был фактически использован для подготовки в ученые, для приобретения научной квалификации.

Возраст ученых, защитивших докторские диссертации — 41—43 года, что значительно ниже среднего показателя Советского Союза (49 лет). Впрочем, все доктора-химики ТГУ защитили кандидатские диссертации в возрасте до 30 лет.

Продуктивность ученых химического отделения ТГУ по научным публикациям

Одним из важнейших параметров, позволяющих (косвенно) охарактеризовать эффективность деятельности отдельных ученых или их коллективов, является продуктивность ученых по научным публикациям. В настоящей работе рассматривается продуктив-

ность ученых по количеству названий научных публикаций. Такой подход считается более правильным, чем анализ продуктивности ученых по объему печатной продукции, поскольку в каждой отдельной публикации обычно приводятся результаты определенного законченного этапа исследования.

В нашем анализе научные публикации делятся на следующие две большие подгруппы: а) научные книги и б) научные статьи. В рубрику «а» включены научные монографии, брошюры, тематические издания, учебники, авторефераты (т. к. они в сущности отражают законченное самостоятельное исследование — диссертацию), а также авторские свидетельства. Последние являются обобщением определенного этапа исследований, отличающегося принципиальной новизной результатов.

В рубрику «б» включены научные статьи, опубликованные в научных журналах или сборниках, и научные доклады или тезисы докладов.

Научные публикации подсчитаны и разделены на подгруппы на основании материалов, опубликованных в [10] и [18].

В таблице 6 приведена динамика основных видов печатной продукции сотрудников химического отделения ТГУ с 1948 по 1972 г. На рисунке 5 и в таблице 7 приведены темпы прироста (в % к предыдущему периоду) в пятилетние периоды количества научных книг и статей, темпы их прироста, рассчитанные на одного научного сотрудника и отдельно на каждого кандидата и доктора, вместе взятых.

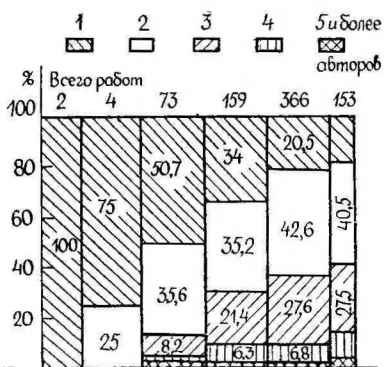
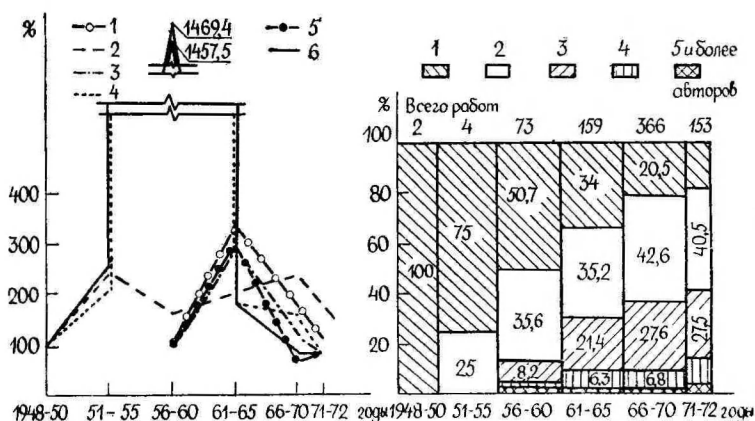


Рис. 5. Темпы прироста среднегодовой численности по сравнению с предшествующим периодом, %: научных книг (1) и статей (2), научных книг (3) и статей (4) на одного научного сотрудника, научных книг (5) и статей (6) на одного сотрудника с ученой степенью.

Рис. 6. Динамика коллективности в авторстве научных публикаций химического отделения ТГУ.

Динамика основных видов печатной продукции
сотрудников химического отделения

Вид публикации	Всего	Годы																		
		1948	1949	1955	1956	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
Монографии и брошюры	5		1											1					1	2
Учебники	41					1		3	3	3			2	3	6	3	6	2	3	
Авторефераты	29				1				1	2		4	1	2	4	1	3	2	3	5
Авторские свидетельства	4					1					1				1			1		
Общее количество книг	79		1		1	2		3	4	5	4	4	3	5	8	8	6	9	6	10
Научные статьи	563			3		13	11	30	7	21	7	38	38	56	46	61	63	50	51	64
Доклады и тезисы докладов	115	1		1	4	2	2	5		4	6	6	12	7	3	11	8	25	7	15
Общее количество статей	678	1		4	4	15	13	35	7	25	13	44	50	63	49	72	71	75	58	79

Удельный вес монографий и брошюр, а также авторских свідельств среди всей печатной продукции сотрудников химического отделения очень скромн. В сущности к монографиям можно отнести лишь три издания: «Органическую химию» В. Пальма (1968 г.), «Основы количественной теории органических реакций» (1967 г.) и ту же книгу на немецком языке (1971 г.) того же автора. Но поскольку в официальной книжной статистике эта рубрика гораздо шире, то и мы руководствовались в нашем анализе принципами Государственной книжной палаты. Несколько больше составлено учебников. Среднее количество книг на одного научного сотрудника в год не превышает 0,18, а на одного сотрудника высшей квалификации — 0,74. Это значит, среднему научному сотруднику требуется более 5 лет для завершения и оформления в виде отдельного издания более-менее крупного исследования, а сотруднику с ученой степенью — более 1,25 года, если предполагать, что они являются единоличными авторами опубликованных работ. Впрочем, это не такой уж низкий показатель, он почти в два раза выше показателя Института химии АН ЭССР.

Львиную долю печатной продукции тартуских ученых-химиков составляют научные статьи, на втором месте стоят доклады и тезисы докладов, но их количество около 5 раз меньше числа статей. Подавляющее большинство научных публикаций тартуских химиков печаталось в течение последних 15 лет, т. е. с 1958 года. Среднее количество книг, а также научных статей на одного научного сотрудника с 1961 г. значительно выше, чем в Институте химии АН ЭССР (см. табл. 8).

Темпы прироста количества названий печатной продукции на одного научного сотрудника по отношению к предыдущему

Таблица 8

Сравнение среднего количества публикаций в год на одного научного сотрудника и сотрудника с ученой степенью на химическом отделении ТГУ и в Институте химии АН ЭССР

Годы	Среднее к-во книг на 1 научного работника		Среднее к-во статей на 1 научного сотрудника		Среднее к-во книг на 1 сотрудника с ученой степенью		Среднее к-во статей на 1 сотрудника с ученой степенью	
	ТГУ	Ин-т химии	ТГУ	Ин-т химии	ТГУ	Ин-т химии	ТГУ	Ин-т химии
1961—65	0,152	0,096	1,053	0,718	0,740	0,221	5,148	1,647
1966—70	0,182	0,100	1,666	0,623	0,462	0,195	4,231	1,213
1971—72	0,144	0,102	1,234	0,728	0,372	0,193	3,186	1,376

периоду с 1965 года стали замедляться. Это, впрочем, характерно как для ученых республики в целом, так и для Института химии АН ЭССР. Снижение темпов прироста количества научных публикаций на одного доктора и кандидата, вместе взятых, еще более заметно. Это, по-видимому, объясняется отчасти относительно быстрым возрастанием численности сотрудников с учеными степенями за последние 6—7 лет.

Таблица 9

Распределение научных публикаций сотрудников химического отделения ТГУ по научным направлениям, %

Направление	Число публикаций, всего*	% от общего кол-ва	Годы					
			1947—1950	1951—1955	1956—1960	1961—1965	1966—1970	1971—1972
Аналитическая химия	114 (8)	15,06	—	25	23,29	13,21	17,21	7,84
Неорганическая химия	288 (21)	38,04	—	25	23,29	24,53	43,72	46,41
Органическая химия	352 (7)	46,50	100	50	53,42	62,26	39,07	43,79
Невозможно определить	3	0,40						1,96

* В скобках приведено число монографий и учебников.

Если рассмотреть интенсивность развития отдельных научных направлений по количеству научных публикаций, которая в первом приближении совпадает с продуктивностью сотрудников отдельных кафедр, то мы увидим, что в целом по рассматриваемому периоду соотношение количества публикаций следующее: аналитическая химия, неорганическая химия, органическая химия — 1 : 2,5 : 3,1 (см. табл. 9). При этом численность сотрудников кафедры аналитической химии примерно на $\frac{1}{3}$ меньше, чем кафедры неорганической химии, последняя несколько меньше кафедры органической химии. Нельзя также забывать, что при двух последних кафедрах действуют специальные исследовательские лаборатории.

Библиографические ссылки позволяют проанализировать также коллективную работу ученых. Из общего числа публикаций сотрудников химического отделения ТГУ одним автором напи-

сано 26,29% работ, двумя — 39,76%, тремя — 24,17%, четырьмя — 6,74% и пятью и больше авторами — 3,04% работ.

Динамика коллективности работ по количеству соавторов по пятилетиям приведена на рисунке 6.

Как видно из рисунка, количество работ, написанных одним автором, с 1956 по 1972 гг. резко снижается. Количество работ, написанных двумя авторами, держится примерно на одном и том же уровне. Особенно возросло количество работ, написанных 3 и 4 авторами.

В последние 10 лет постоянно увеличивается доля работ, написанных в соавторстве с учеными, работающими в других учреждениях или на других кафедрах. Последние участвовали в составлении всего 128 работ (16,91%), при этом если до 1960 года доля работ, написанных в соавторстве с учеными из других учреждений, не превышала 7% всех публикаций, то после 1960 года она увеличилась примерно до 20%, а в 1971—72 г. понизилась до 14%.

По месту издания подавляющее большинство работ (50—75%) опубликовано в изданиях нашей республики, доля публикаций в заграничных журналах не превышает 1—1,5% от количества всех названий. Однако следует подчеркнуть, что с 1964 г. кафедрой органической химии издается сборник «Реакционная способность органических соединений», который с 1966 г. переводится в США на английский язык и переиздается в качестве отдельного журнала. Подавляющее большинство работ химиков-органиков Тартуского государственного университета печатается именно в этом сборнике.

Указанный факт еще раз подчеркивает, что определение значимости научных публикаций по печатанию их в республиканских, всесоюзных или заграничных изданиях, официально требуемое в отчетности наших научных учреждений, совершенно не отражает их научную ценность и истинное распространение научной информации по всему миру. Информация, представляющая научную ценность, проникает к заинтересованным лицам по любым каналам, независимо от государственных или языковых барьеров.

Не все научные сотрудники химического отделения одинаково продуктивны по количеству научных публикаций. Наблюдается довольно большое колебание продуктивности отдельных групп научных сотрудников, находящихся даже по квалификации и стажу на одном и том же уровне.

Из 126 сотрудников с высшим образованием и 9 аспирантов, проработавших на отделении по меньшей мере 1 год и могущих иметь научные работы, публикации имеют всего 98 человек. Нужно отметить, что, в отличие от научно-исследовательских учреждений, в вузах, как правило, научные отчеты по отдельным законченным темам или их разделам не составляются. Всего в

списке авторов научных публикаций насчитывается 189 авторов, из них 91 студент. Большинство студентов участвовало в 1—2 работах, у одного есть 3 работы, а у одного — даже 7.

Из сотрудников, не имеющих научных публикаций, 14 человек работало на кафедре аналитической химии (из них 6 до 1955 г. и 2 лаборанта), 12 чел. — при кафедре неорганической химии (10 до 1955 г., 2 лаборанта), 11 — при кафедре органической химии (3 до 1955 г.).

Лишь одну работу имеют 13 сотрудников, две — 11 человек. 40—95 работ имеют 8 человек, из них 2 доктора (94 и 92 работы), 4 доцента (95, 54, 44 и 41 работу) и 2 старших научных сотрудника (90 и 40 работ).

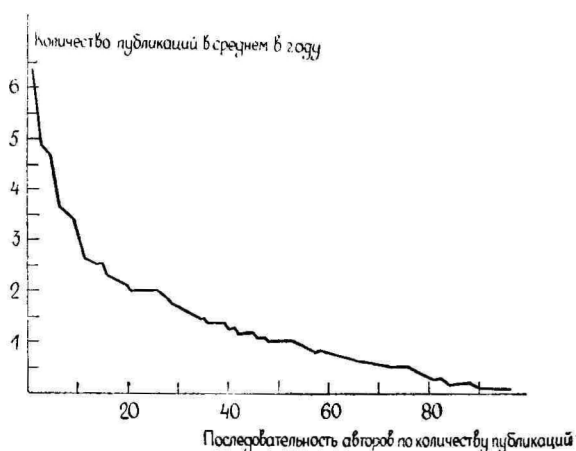


Рис. 7. Частота авторства в научных публикациях сотрудников химического отделения ТГУ.

Результаты анализа частоты авторства (среднее количество публикаций в год, в составлении которых автор принимал участие), приведены на рис. 7. Обратим внимание на то, что на ось x графика нанесена последовательность авторов по количеству составленных ими публикаций.

При данном анализе учтено участие авторов в составлении публикаций, входящих в рубрику как «книжки», так и «статьи». Это является в некоторой степени нарушением правил, но поскольку большинство публикаций рубрики «книжки» составлены коллективами авторов, а истинных монографий среди них только 3, то мы предполагали, что для описания самых основных тенденций мы можем допустить такую погрешность.

Лишь около половины всех сотрудников химического отделения, являющихся авторами научных трудов (всего 98 чел.), написали за год в среднем больше 1 работы. 28,1% авторов участвовало в составлении в среднем меньше 0,5 работы в год, 22,9% — 0,6—1,0 работы в год, 15,6% — 1,1—1,5 работы, 12,5% — 1,6—2,0 работ, 6,3% — 2,1—2,5 работы, 4,2% — 2,6—3,0 работ, 3,1% — 3,0—3,5 работы и 7,2% — 3,6—6,33 работы в год. Последний показатель довольно высокий: составление более трех научных работ в среднем за год (среди них и монографии, и учебники) при одновременной преподавательской деятельности — это доказательство очень высокой научной продуктивности десяти сотрудников химического отделения.

В Институте химии АН ЭССР имеется также 10 сотрудников (за период 1947—1972 гг.), которые написали более трех научных работ в среднем за год (вообще в институте больше года проработало 226 специалистов с высшим образованием), из них 1 имеет в среднем 11,6 работ, 1 — 6,7, 1 — 4,4 и 1 — 4,2 работы.

Заклучение

За прошедшие 25 лет работы коллектива ученых химического отделения Тартуского государственного университета завоевали международное признание по ряду научных направлений, в особенности — в области исследования реакционной способности органических соединений и в области изучения кинетики электродных процессов. Коллектив ученых химического отделения относительно немногочисленный: в 1972 г. на отделении работало всего 108 человек, из них 61 научный сотрудник. Ученую степень имели 36% научных работников отделения. Среднегодовые темпы прироста всех категорий сотрудников по пятилетиям по сравнению с предыдущим периодом стали замедляться в 1970-е годы, что соответствует общим тенденциям в динамике научных кадров по республике в целом.

Быстрое возрастание удельного веса сотрудников с учеными степенями наблюдается с 1965 года. Соотношение вспомогательного и научного персонала за весь рассматриваемый период далеко не удовлетворительное: от 0,7 : 1 до 1,1 : 1, причем в последние годы это соотношение уменьшается.

Около 80% всех сотрудников с высшим образованием, работавших на химическом отделении — воспитанники ТГУ, при этом 62% всех сотрудников и аспирантов поступили на работу на отделение сразу после окончания вуза. Процент работающих по приобретенной в вузе специальности химиков на отделении высок — 86% специалистов с высшим образованием.

В аспирантуре при химическом отделении ТГУ за рассматриваемый период училось 62 человека, но лишь 25 из них (или

40,3%) защитили до сих пор кандидатские диссертации. Среднее время, прошедшее с момента поступления диссертанта на работу на химическое отделение (вместе с аспирантурой) до завершения диссертации — от 7,1 до 9,6 лет. Количество подготовленных при отделении докторских диссертаций очень скромное.

Средний возраст сотрудников отделения в настоящее время небольшой, со временем происходит постепенное омоложение состава сотрудников. Так, в 1970 г. доля сотрудников моложе 40 лет составляла 85,5%. Из диссертантов 41,7% защитили кандидатские диссертации в возрасте моложе 30 лет.

Продуктивность ученых химического отделения по количеству названий научных публикаций, особенно за последние 10—12 лет, достаточно высокая. Среднее количество книг в год на одного научного сотрудника и сотрудника с ученой степенью еще не очень велико — оно не превышает соответственно 0,18 и 0,74. Среднее количество статей — до 1,67 на одного научного сотрудника и до 5,15 на одного сотрудника с ученой степенью — можно считать прекрасным показателем, который больше чем в 2 и 3,8 раза превышает соответствующие показатели Института химии АН ЭССР. Однако темпы прироста среднего количества публикаций за год на одного научного сотрудника и на каждого доктора и кандидата наук стали с 1965 г. замедляться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добров Г. М., Наука о науке. Введение в общее науковедение. Киев, 1970.
2. Налимов В. В., Мульченко Э. М., Наукометрия. М., 1969.
3. Добров Г. М., Клименюк В. Н., Смирнов Л. П., Савельев А. А., Потенциал науки. Киев, 1969.
4. Martinson K., Teadlane ja teaduslik publikatsioon Eesti NSV-s. ENSV TA Ajaloo Instituut. Tallinn, 1973.
5. Schmidt E., Kõrgema hariduse areng Nõukogude Eestis. «Valgus», Tallinn, 1971.
6. Пата Э. Ю., Развитие основных направлений химии и технологии прибалтийского сланца-кукерсита. Таллин, 1970; Центральный научный архив АН ЭССР, ф., 14, оп. 3, ед. хр. 678.
7. Библиография научных трудов сотрудников Института химии 1947—1972. АН ЭССР. Сост. Х. Мартинсон. Таллин, 1972.
8. Martinson H., Keemia Instituudi teaduslik kaader 1947—1972. ENSV TA. Tallinn, 1973.
9. Мартинсон Х., Динамика научных кадров и их продуктивность по научным публикациям в Институте химии АН ЭССР за 1947—1972 гг. Финансовое обеспечение института. Статистический анализ. Отчет Института химии АН ЭССР. Таллин, 1974. Рукопись.
10. Tartu Riikliku Ülikooli keemiaosakond 1947—1972. Tartu, 1972.
11. Архив ТГУ, оп. 1к, ед. хр. 4, лл. 6, 15.
12. Архив ТГУ, оп. 1к, ед. хр. 65, л. 11.
13. Архив ТГУ, оп. 1к, ед. хр. 399, л. 46.
14. Архив ТГУ, оп. 1к, ед. хр. 507, л. 267.
15. Архив ТГУ, оп. 1к, ед. хр. 284, л. 2.
16. Архив ТГУ, оп. 1к, ед. хр. 316, л. 3.

17. Архив ТГУ, оп. 1к, ед. хр. 360, л. 3.
18. Тартуский государственный университет. Библиографии трудов за 1960—1972 гг.
19. НОТ в институте. Киев, 1969.

Поступила: 26/III 1975 г.

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI KEEMIAOSAKONNA TEADUSLIKU KAADRI DÜNAAMIKA JA PRODUKTIIVSUS TEADUSLIKE PUBLIKATSIOONIDE ALAL

H. Martinson

Resümee

Artiklis analüüsitakse statistiliselt TRÜ keemiaosakonna töötajate üldarvu, teaduslike töötajate ja teadusliku kraadiga töötajate ning abipersonali arvu dünaamikat ja kasvutemposid 25 aasta jooksul (1947—1972). Vaadeldakse, millistes kõrgemates koolides ja millistel erialadel on saanud ettevalmistuse keemiaosakonna töötajad, analüüsitakse omandatud eriala vastavust teadusliku töö nõuetele, peatutakse kandidaadi- ja doktoridissertatsioonide ettevalmistamisel nii aspirantuuri kaudu kui eksternidena, analüüsitakse keemiaosakonna kaadri vanuselise koosseisu muutumist.

Analüüsitakse keemiaosakonna töötajate produktiivsust teaduslike raamatute ja artiklite arvu järgi, selle dünaamikat.

Kui kõigi vaadeldavate näitajate üldine kasvutempo on olnud pidev, siis kõigi kategooriate töötajate arvu kasvutempo ning publikatsioonide keskmise arvu kasvutempo ühe töötaja kohta võrreldes eelmise perioodiga on hakanud viimastel aastatel kahanema.

DYNAMICS AND PRODUCTIVITY OF SCIENTIFIC STAFF AT THE CHEMISTRY DEPARTMENT OF THE TARTU STATE UNIVERSITY

H. Martinson

Summary

In the article there is given a statistical analysis of the dynamics and the rates of growth of total number of workers, number of scientific workers and the scientists with a scientific degree at the chemistry department of the Tartu State University during 25 years — since 1947 till 1972. The problems of

training the specialists for the department in the high schools and on post-graduate courses, as well as the composition of the personnel by age at the department are considered.

The productivity by the number of scientific publications of the personnel of the chemistry department is analysed too.

The rates of growth of all these indices are increasing progressively, but the rates of growth of the number of scientific workers and the number of scientific publications are decreasing during the last years in comparison with the previous period.

А. И. ШЕРЕР — ПЕРВЫЙ ПРОФЕССОР ХИМИИ ДЕРПТСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Б. Я. Розен

Ленинград

В статье изложен краткий обзор научной, педагогической и издательской деятельности академика Петербургской Академии наук, фактически первого* профессора химии Тартуского университета А. И. Шерера (1772—1824).

Александр Иванович Шерер родился в Петербурге в канун 1772 г. (по новому стилю). Среднее образование получил в Домской гимназии в Риге, куда был отправлен к родственникам 12-летним мальчиком. По окончании гимназии поступил в Иенский университет на богословский факультет. Однако позднее начал усиленно заниматься естественными науками, уделяя много внимания изучению физики и химии.

В 1794 г. получил степень доктора философии. В Иене он основал общество естествоиспытателей и был его первым секретарем. Веймарский герцог дал ему за свой счет научную командировку в Англию. Вернувшись, Шерер несколько лет жил в Веймаре, выполняя обязанности «горного советника» при герцоге (Bergrat). В 1800 г. переехал в Галле, где занял место профессора физики и одновременно работал химиком на фаянсовом заводе фон Эккарштейна близ Потсдама.

В 1803 г. вернулся в Россию и стал первым профессором химии в Дерптском (Тартуском) университете. Читая студентам систематический курс химии, он много внимания уделяет также постановке практических работ по химии. Он является основателем первой химической лаборатории в университете. Однако его пребывание в Дерпте (Тарту) длится недолго.

* Официально первым профессором химии Дерптского (Тартуского) университета был назначен Ф. Арцт, который однако умер в 1802 г. и не успел приступить к педагогической деятельности. (Примечание редактора).

В 1804 г. (осенью) Шерер возвращается в свой родной город — Петербург.

И сразу же развивает бурную педагогическую деятельность. Он становится ординарным профессором Медико-Хирургической академии, читает лекции по химии в Главном педагогическом институте (до 1819 г.) и в Горном кадетском корпусе. Его таланты привлекают внимание Академии наук. С 1805 г. он адъюнкт, спустя два года — экстраординарный академик и с 1815 г. — ординарный академик.

К моменту вступления в профессорскую должность в Дерптском университете Шерер имел уже богатый опыт преподавания химии в немецких университетах. Он был уже автором шести учебников и учебных пособий по химии [1—6]. Наиболее солидным из них, как по объему, так и по содержанию, были «Очерки химии» (*Grundriss der Chemie*) [6].

На основе этих своих педагогических трудов он пишет в 1808 г. новый учебник по химии для русских студентов «Руководство к преподаванию химии». Написанный на немецком языке, учебник был переведен на русский язык В. Джунковским.

Как и в предыдущих своих учебниках Шерер выступает ревностным приверженцем кислородной теории Лавуазье*, которую энергично пропагандирует. А ведь в то время среди зарубежных химиков встречались еще сторонники воззрений Шталаля, пытавшиеся «реформировать» его теорию и приспособить к новым открытиям.

Приступая к созданию нового учебника, Шерер в предисловии писал: «Удостоился я в славнейших заведениях Отечества моего иметь участие в образовании только важных граждан каковы Врачи, Учителя, и Горные чиновники.

Важность и обширность сего звания возложили на меня особенную обязанность помышлять о средствах, каким образом наилучше можно достигнуть желаемого» [7].

Владея уже богатым опытом преподавания химии, будучи также опытным автором химических учебных пособий, он, тем не менее, подходит к своей новой задаче со всей возможной серьезностью и основательностью.

Желая сделать свой новый учебник более совершенным, он прежде всего стремится «способ преподавания сделать более практическим», т. е. вводить рассуждения, основанные на лабораторных опытах и давать описания, различных опытов, которые студенты могли бы выполнять в лаборатории учебного заведения.

Включение в учебник краткого руководства по лабораторной практике явилось важным новшеством, так как до того времени, согласно «ухудому вкравшемуся обычаю» (по выражению Шере-

* В 1776—1777 гг. Лавуазье сделал ряд докладов в Парижской академии наук, в которых он убедительно показал роль кислорода при горении и дыхании [8].

РУКОВОДСТВО
КЪ ПРЕПОДАВАНІЮ
ХИМИИ,

Сочиненное

Александромъ Шереромъ,

Надворнымъ Совѣтникомъ, ИМПЕРАТОРСКОЙ Академіи наукъ Экстраординарнымъ Академикомъ, Медико-Хирургической Академіи, Педагогическаго Института и Горнаго Кадетскаго Корпуса Профессоромъ Химіи, и Членомъ Академій наукъ Копенгагенской и Erfуртской, Обществъ Естественныхъ Исследователей Берлинскаго, Московскаго, Геттингскаго, Erfуртскаго, Гарлемскаго Іенскаго, Соревнованій Брачельскихъ и Физическихъ наукъ Парижскаго, Монпельерскаго, Бриссельскаго и Московскаго, Минералогическаго Іенскаго и Экономическихъ ИМПЕРАТОРСКАГО Санктпетербургскаго и Лейпцигскаго.

Съ Нѣмецкаго перевелъ Надворный Совѣтникъ
Вислаій Джунковскій.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ,
содержащая неразложныя вещества.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.
ВЪ МЕДИЦИНСКОЙ ТИПОГРАФИИ,
1808 года.

ра), преподаватели обучали студентов по рукописным тетрадам, с которых учащиеся нередко списывали с погрешностями и передавали их один другому с ошибками.

Необходимость создания нового учебного руководства по химии диктовалась также отсутствием хороших учебников на русском языке. К сожалению, такие учебники, как написанные Лавуазье [9] и другими выдающимися зарубежными учеными, вовсе не были известны тогда широкому кругу русских читателей. Переведенные же на русский язык учебники Макера [10], Еркслебена [11] к тому времени окончательно устарели. Такая же судьба постигла учебник Жакена [12], который был дважды издан в России.

Конец XVIII и начало XIX века характеризуются быстрым ростом химических знаний, увеличением числа блестящих открытий, появлением новых соединений и веществ и крушением многих старых взглядов и понятий. А это ставило немалые трудности перед ученым-химиком, взявшимся написать новый учебник по химии.

Шерер блестяще справился с этими затруднениями. Ему помогли преодолеть их многолетний опыт преподавания химии в высших учебных заведениях за границей и в России, высокая химическая эрудиция и, пожалуй, самое главное, умение писать учебные пособия. В 1808 г. его учебник был напечатан в Петербурге в типографии Медико-Хирургической академии, где он в это время преподавал химию.

Построение первого русского учебника, созданного Шерером, было во многом сходно с его прежними учебниками, увидевшими свет в Германии.

Учебник открывался небольшим предисловием, в котором автор излагал причины, побудившие его взяться за написание «Руководства», и перечислял цели и задачи, которые он перед собой ставил. Затем следовало довольно обстоятельное введение. В нем сначала приводилось краткое определение предмета химии, после чего следовал список разных веществ (или как их называл Шерер — «существ»), указывалась дата их открытия и фамилия первооткрывателя. Далее, несколько страниц автор уделил краткому систематическому изложению истории химии, причем рассматривались отдельные ее этапы: египетский период, алхимия, ятрохимия, флогистическая химия и кислородная теория Лавуазье.

Сам учебник состоял из семи отделений (разделов). В первом рассматривались химические свойства тел вообще, во втором — химическое разложение тел. Третье отделение было посвящено характеристике «простых веществ, рассеянных по всей природе». Здесь описывались свойства кислорода, водорода, различных вод. Четвертый раздел (щелочности) отводился щелочам — едкому кали, едкому натру, аммиаку. В пятом говорилось о землях (глинистой, талковой и др.), т. е. о глиноземе, магнезии и т. п.

О П Ы Т Ъ

МЕТОДИЧЕСКАГО ОПРЕДѢЛЕНІЯ

ХИМИЧЕСКИХЪ НАИМЕНОВАНИЙ

ДЛЯ

РОССІЙСКАГО ЯЗЫКА;

Ч И Т А Н Ъ

Въ собраніи Императорской Академіи Наукъ

Днября 9 дня 1807 года

Александромъ Шереромъ.

ВЪ САНКТПЕТЕРБУРГѢ,

при Императорской Академіи Наукъ.

1808 года.

В шестом речь шла о щелочных землях — извести, барите, стронтите. И, наконец, седьмое отделение (состоявшее из двух частей — А и В), включало характеристику свойств разных известных тогда металлов и их окислов.

Поскольку Шерер преподавал химию в те годы в Медико-Хирургической академии, он считал своим долгом «присовокупить многия правила, касающиеся фармацевтической науки». Точно так же подбор химических опытов, описания которых приводились в его учебнике, был сделан с учетом курса, считавшегося им медикам.

Уделяя много внимания при изложении материала в учебнике вопросам химического сродства и пропагандируя кислородную теорию Лавуазье, он подобно великому французскому химику относил к числу простых веществ теплород — материю огня, который он называл теплотвором. По примеру Лавуазье он и свет считал самостоятельным элементом, называя его светлотвором.

Зная хорошо иностранные языки, Шерер считал необходимым писать в учебнике фамилии различных зарубежных ученых не только на русском, но и на их родном языке, во избежание искажения в произношении.

«К собственным именам Российскими буквами написанным присовокуплять оные и на первоначальном языке. Поелику это предложение было одобрено Академией наук, я рассудил каждое имя писать на одном иностранном языке. Показание сих имен Российскими буквами при конце сего сочинения приложено. По Русским буквам отнюдь нельзя догадаться как точно читается какое либо имя на иностранном языке» [7].

В самом деле, фамилия французского ученого Proust должна читаться согласно правилам этого языка Пру, между тем теперь пишут Пруст, или, например, Vicq d'Azug, по-русски пишут Викдазир. Этот список подобных искажений можно было продолжить. Таким образом, нововведение, предложенное Шерером, несомненно было полезным, так как повышало грамотность и общую культуру студентов.

Являясь автором первого русского систематического учебника химии, Шерер был также одним из основоположников русской химической номенклатуры, упорядочению которой он придавал чрезвычайно важное значение.

«Свободному распространению Химии в нашем отечестве по сию пору препятствовал недостаток в химических наименованиях на Российском языке. Сей недостаток сделался весьма ощутительным как в публичном преподавании, так и в химических сочинениях. Оттуда вероятно и происходит и неимение многих превосходных химических творений на Российском языке,» — писал Шерер в своем докладе «Опыт методологического определения химических наименований для российского языка» [13]. Доклад этот был прочитан им на собрании Императорской Академии

преподавание, частью чрез сочинения, а особливо когда ежедневно умножается число ея любителей» [13].

Тем не менее он подходит к своей работе с величайшей осторожностью и прежде чем представить ее на суд академиков, он просит знатоков Российской словесности просмотреть ее и дать свое заключение «частью и потому, что желал исследовать употребление избранных им наименований в словесном преподавании и сличить их с теми, кои были уже приняты другими учеными Г. Г. Захаровым, Севергиным и прочими» [13].

Поступая так, он следовал и примеру великого французского химика, (которому он во многом подражал и в методах обучения химии), так как «Лавуазье и друзья его отдали новоизобретенные свои наименования на рассмотрение Парижской Академии наук и чрез то, что она их одобрила, сделала возможным общее их принятие» [13].

В основу своей системы химической номенклатуры Шерер положил французскую, которая была тогда принята во всех странах. Переводя французские наименования на русский язык Шерер столкнулся с рядом трудностей. Ведь приходилось иметь дело с такими названиями «кои еще не существовали в словообразовании. Кои сначала должны являться странными, кои даже чрез случайное их сходство, иногда напоминают слова обыкновенной жизни, имеющие совсем другое значение» [13]. Такие затруднения, по мнению Шерера, могли быть устранены в результате критического их обсуждения и последующего согласования.

Исходя из французской номенклатуры, Шерер старался точно следовать ее правилам «кои служат ей основанием».

«Руководствуясь ими, — пишет он, — я старался определить наименования простых доселе еще неразложенных веществ, частью и принял некоторыя уже обыкновенныя, частью променял их на другие, кои показались мне приличнейшими. Наипаче прибирал я к каждому существу одно токмо слово для его означения, чтобы удобно было образовать наименование составов также посредством соединения тех имен, коими означаю простыя» [13].

Исходя из этих принципов, Шерер «теплотворное вещество» назвал «теплотвором», кислород — «кислотвором», водород — «водотвором», угольное вещество — «углетвором», азот — «селитротвором».

Хотя азот был принят во французской номенклатуре, Шерер решил заменить его селитротвором, во-первых, потому, что многие ученые уже пользовались латинским названием его «нитроген». Другой же причиной было то, что греческое слово «азот» обозначает «удушливое или смертельное вещество (азот — «безжизненный» — Б. Р.), что ведет к совсем ложному понятию, предусмотренное ж мною наименование указывает на способность образовывать с кислотвором селитряную кислоту [13].»

Названия кислот и различных солей были составлены по примеру французской терминологии (см. рис. 2 и 3). Для обозначения различных солей «произшедших от соединения совершенных и несовершенных кислот со щелочностями, землями и мешальными окислами» применялись соответственно существительные с окончаниями «як» и «ик». Например, сернокислый алюминий — серняк глинистый; сернистокислый алюминий — серник глинистый; арсенаты — мышьяковьяки; арсениты — мышьяковики и т. п. (рис. 3).

Для номенклатуры земель (т. е. окислов) Шерер предлагал «вместо сложенных, наименования простые». Он пользовался названиями, взятыми из минералогии, «хотя и не означают там таковые чистых существа» (т. е. вещества — Б. Р.). Так, например, кремнезем (Silico) он называл — голыш, магнезий — талк, глинозем (alumina) — глина.

Для щелочей он отказывался от французских названий (за исключением аммиака) — поташ (Potasse) он называл кали, а соду (Sonde) — натр. В отношении же щелочных земель (т. е. окислов щелочно-земельных металлов) он почти не менял французских наименований, называя Lhoux — известью и Barute — баритом.

В соответствии с классификацией, принятой им, в учебнике и в читаемых им курсах химии, он все «неразложенные существа» разделял на следующие группы [14]: 1) существа, кои наиболее приближаются к простому состоянию; 2) существа, возгораемые, кои весьма легко переходят в состояние кислоты; 3) металлы; 4) земли; 5) щелочности; 6) щелочные земли.

В отношении последнего пункта он сделал небольшое примечание: «Некоторые из новейших химиков поместили сии существа между щелочностями, но мне кажется приличней по причине некоторых качеств свойственных и землям, сделать особое отделение таких тел, кои составляют средину между щелочностями и землями, откуда и произошло данное им название» [13].

Спустя несколько месяцев после выхода в свет брошюры «Опыт методического определения химических наименований для российского языка» А. Шерера, статский советник Иван Нилов опубликовал «Письмо к господину Шереру или примечания на сочинение его» (рис. 4).

«Склонность моя к сей науке, несколько лет назад заставила и меня употребить свободное мое время, на составление Российского химического именованья (Nomenclatur) по примеру иностранных.

Труд мой был награжден одобрением вашим и некоторых моих приятелей в вышеписанном вашем сочинении упомянутые, которые мною приглашены были вместе с вами для руководства меня в сем предприятии.

П И С Ь М О

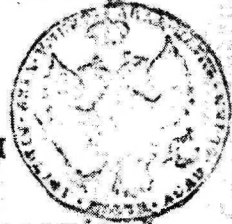
К Ъ

ГОСПОДИНУ ШЕРЕРУ

И Л И

П Р И М Ъ Ч А Н І И

на сочиненіе его подъ названіемъ



ОПЫТЪ МЕТОДИЧЕСКАГО ОПРЕДѢЛЕНІЯ ХИМИЧЕСКИХЪ НАЗВАНІЙ
для Россійскаго языка и проч.

Съ дозволенія Санктпетербурскаго Цензурнаго Комитета.

ВЪ САНКТПЕТЕРБУРГѢ.

Въ Типографіи Императорскаго Театра.

1808 года.

Имена неразложимых кислот.

Имясто Солная кислота Бурная кислота Нашковая кислота	Названия.	
	Обычная кислота. Бурная кислота. Пламенная кислота.	
Acetate d'Alumine	Уксусная глинистая	Уксусная известная
--- d'Aluminaque	--- Амизовая	--- Натрийсерная
--- d'Antimoine	--- Сурьмовая	--- Сурьмовая
--- d'Argent	--- Мышьяковая	--- Мышьяковая
--- de Barite	--- Баритовая	--- Баритовая
--- de Bismuth	--- Висмутовая	--- Висмутовая
--- de Chaux	--- Известковая	--- Известковая
--- de Cobalt	--- Кобальтовая	--- Кобальтовая
--- de Magnésie	--- Тальцовая	--- Магнезитовая
--- de Manganèse	--- Марганцовая	--- Марганцевая
--- de Molybdène	--- Молибденовая	--- Молибденовая
--- de Nickel	--- Никелевая	--- Никелевая
--- d'or	--- Золотая	--- Золотая
--- de Plomb	--- Свинцовая	--- Свинцовая
--- de Potasse	--- Калиевая	--- Шелочная
--- de Soude	--- Натриевая	--- Содовая
--- de Tungstène	--- Вольфрамовая	--- Вольфрамовая
--- de Zinc	--- Цинковая	--- Цинковая
Acide arsenique	Кислота мышьяковая	Кислота известная
--- Benzoïque	--- Бензойная	--- Бензойная
--- Boracique	--- Бороная	--- Бурная
--- Carbonique	--- Углекислая	--- Углекислая
--- Fluorique	--- Флюорная	--- Пламенная
--- Molybdique	--- Молибденовая	--- Молибденовая
--- Muriatique	--- Солиная	--- Солиная
--- Muriatique oxygéné	--- Солиная окисленная	--- Солиная окисленная
--- Nitreux	--- Селитровая	--- Селитренная
--- Nitrique	--- Селитренная	--- Селитренная
--- Nitro - muriatique	--- Селитросолиная	--- Селитренносолиная
--- Oxalique	--- Сахарная	--- Щавелевая
--- Phosphoreux	--- Фосфоровая	--- Фосфорная

Рис. 5. Фрагмент из книги «Письмо к господину Шереру или примечания на сочинение его под названием «Опыт методического определения химических названий для Российского языка» и проч.»

Более всего лестно мне было Ваше одобрение, как человека, заслужившего в науке сей, общее от всех уважение и еще лестнее видеть теперь ваше по сей части со мною единомыслие» [14].

В своем письме Нилов не только рассыпался в комплиментах и благодарностях Шереру, но и задался целью несколько «исправить» предложенную Шерером терминологию.

«Для изображения основ не сложных или тех, коих мы до сего признали за таковыя, присовокупляю я к существительному имени каждой окончание Ець, которое кажется приличнее будет свойству нашего языка (например, свинец, резец)» [14]. Потому Нилов предлагал называть углетвор — углец, водотвор — кислец или водянец, селитротвор — мертвинец. Тут он, хоть и ссылаясь на единомыслие с Шерером, в противовес ему исходил не из слова «нитроген», а «азот». Исходя из тех же соображений Нилов решил переименовать фосфор в светлец (ведь по-гречески фосфор — светоносный), а глину (alumin) в квасец.

Еще больше возразал он против предложенного Шерером названия для поташа кали, так как его получают из золы или пепла. «Иностранцы присвоили ему название кали от Арапов, — писал Нилов, — которые первыми доставили его из травы так именуемой, потому он получается из пепла — я называю пеплец». Точно так же Нилов считал, что для единообразия соду лучше называть не натр, а содец, аммиак — нашатырец. Вносил он коррективы и в названии кислот — плавиковую называл — плавечной, буровую (т. е. борную) — буряной, а фосфорную — светлечноватой.

В таблице, приводимой нами на рисунке 5, наглядно видны предложенные Ниловым изменения химических наименований.

Коррективы, предложенные Ниловым, не встретили, однако одобрения и поддержки ни у самого Шерера, ни у других тогдашних химиков. Химической номенклатурой, составленной Шерером, широко пользовались в России вплоть до 1835 г., когда Г. И. Гессом была издана брошюра «Краткий обзор химического именованья»*.

В течение своей короткой жизни (он умер в возрасте 52 лет) Шерер плодотворно занимался не только педагогической, но и исследовательской деятельностью. Он был автором более двух десятков оригинальных исследований в разных областях химии и фармации (подробный список их см. в [15]). Наиболее широкую известность из них получили работы: 1) «О свечении фосфора в атмосферном азоте» [16] и «Обзор лечебных вод Российского государства» [17].

* Она была составлена и подготовлена к изданию Г. И. Гессом совместно с профессором Медико-хирургической академии С. А. Нечаевым, профессором Петербургского университета и Горного института М. Ф. Соловьевым и оберберг-пробирером того же института П. Г. Соболевским. См. также «Горный журнал», 1836, ч. III, кн. VI, стр. 457—463.

Много внимания уделял он и редактированию химических журналов. Он был причастен ко многим из них, либо как редактор, либо как член редколлегии [18]. В 1819 г. он начал издавать в Петербурге на немецком языке журнал «Allgemeine nordische Annalen der Chemie». За три года вышло 8 томов.

В 1822 г. он издал большую литературную сводку фармацевтических препаратов на латинском языке «Literatura pharmacosoporum collecta». Она вышла также под названием «Codex medicamentarius». К числу его литературно-химических работ следует отнести и сделанный им еще в 1800 году перевод с французского на немецкий книги Пайо де Шарма «Об отбеливании растительных веществ» [19].

Таким образом, деятельность первого профессора химии Дерптского университета, академика А. И. Шерера была многогранной и плодотворной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scherer A. N., Versuch einer popularen Chemie. Mülhausen, 1795, S. 381
2. Scherer A. N., Versuch einer popularen Chemie. Mülhausen, 1795, S. 381
3. Scherer A. N., Übersicht der Zeichen für die neuen Chemie. Jena, 1796.
4. Scherer A. N., Grundriss der Chemie. Tübingen, 1800, 455 S.
5. Scherer A. N., Zu welchen Verhältnissen stehen Theorie und Praxis der Chemie gegeneinander. 1803, 14 S.
6. Scherer A. N., Übersicht der Zeichen für neuere Chemie. Jena, 1811.
7. Шерер А., Руководство к преподаванию химии. СПб, 1808.
8. Извлечения из основных работ Лавуазье. 2-е изд., Л., 1931.
9. Lavoisier A. L., Traité élémentaire de chimie, Paris, 1789.
10. Макер П., Начальные основания умозрительной и деятельной химии. СПб, 1774—75. Перев. К. Флоринский.
11. Еркслебен, Начальные основания химии. Перев. Н. Соколов. СПб., 1788.
12. Жакен, Начальные основания всеобщей и врачебной химии. СПб., 1797 и 1800, с. 179.
13. Опыт методического определения химических наименований для Российского языка, читан в собрании Императорской Академии наук Декабря 9 дня 1807 года Александром Шерером. СПб., 1808.
14. Письмо к господину Шереру или примечания на сочинение его под названием «Опыт методического определения химических названий для Российского языка и проч.» СПб, 1808, с. 3—6.
15. Тамман Г., Ломоносовский сборник. Материалы для истории развития химии в России. М., 1901, с. 14—16.
16. Scherer A., Jäger C. F., Ueber das Leuchten des Phosphors in atmosphärischen Stickgas. Weimar, 1795, S. 152.
17. Versuch einer systematischen Übersicht der Heilquellen des Russischen Reiches. СПб, 1820, 338 S.
18. Allgemeine Journal der Chemie, B. 1—10, Leipzig, 1798—1803; Archiv für die Theoretische Chemie, Jena, I. G. Voigt 1800—1802; Nordische Blätter der Chemie, Halle, 1817, Hemmerde u. Schwetschke Neues Allgemeines Journal der Chemie, Berlin, Hemrich Frölich, 1803—1805, B. 1—4.

Поступила: 2/VII 1974 г.

**A. I. SCHERER — TARTU ÜLIKOOLI ESIMENE
KEEMIAPROFESSOR**

B. J. Rosen

Resümee

Artiklis on antud ülevaade Tartu ülikooli esimese keemiaprofessori, hilisema Peterburi Teaduste Akadeemia akadeemiku A. N. Schereri (1772—1824) teaduslik-pedagoogilisest tegevusest. Uksikasjalikumalt on peatunud A. N. Schereri osal venekeelse keemiterminoloogia loomisel.

**A. I. SCHERER — THE FIRST PROFESSOR OF CHEMISTRY
IN TARTU UNIVERSITY**

B. J. Rosen

Summary

A short review of the scientific activity of the first professor of chemistry in the Tartu University A. I. Scherer, the Academician of the Academy of Sciences of St. Petersburg is given. In more details the role of A. I. Scherer in elaborating of Russian chemical nomenclature is analyzed.

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

X. Вахеметс, Л. Суйт. Очистка хлорида натрия с помощью катионита КБ-4	3
H. V a h e m e t s, L. S u i t. Naatriumkloriidi puhastamine kationiidi КБ-4 abil. <i>Resümee</i>	9
H. V a h e m e t s, L. S u i t. Purification of Sodium Chloride by Use of КБ-4. <i>Summary</i>	9
X. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин. Факторы, влияющие на глубину регенерации Na-формы катионита от полизарядных ионов	10
H. V a h e m e t s, L. S u i t, F. S e m j a k i n. Kationiidi Na-vormi regeneereimise sügavust mõjustavad faktorid. <i>Resümee</i>	20
H. V a h e m e t s, L. S u i t, F. S h e m y a k i n. Factors Exerting the Depth of Regeneration of the Sodium Form of Cation Exchanger from Polyvalence Ions. <i>Summary</i>	20
X. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин. Влияние нейтрализации (Na, H)-формы КУ-2 на глубину очистки ионита от ионов железа(III) и меди(II)	21
H. V a h e m e t s, L. S u i t, F. S e m j a k i n. КУ-2(Na, H)-vormi neutraliseerimise mõju ioniidi puhastuse sügavusele raud(III)- ja vask(II)-ioonidest. <i>Resümee</i>	29
H. V a h e m e t s, L. S u i t, F. S h e m y a k i n. Influence of Neutralization of (Na, H)-form of КУ-2 on Depth of Purification of Exchanger from Ions of Iron(III) and Copper(II). <i>Summary</i>	29
T. Лепику, Л. Суйт. О разделении смеси солей лантана и иттербия электромиграционным методом	30
T. L e p i k u, L. S u i t. Elektromigratsioonilisest lantaani ja üterbiumi soolade segu lahutamise st. <i>Resümee</i>	34
T. L e p i k u, L. S u i t. Über die Trennung eines Lanthan- und Ytterbium-Saltgemisches mittels Elektromigration. <i>Zusammenfassung</i>	34
M. Орав, В. Сооме, Л. Суйт. Очистка растворов хлорида лития методом равновесного противоточного ионного обмена на КУ-2	35
M. O r a v, V. S o o m e, L. S u i t. Liitiumkloriidi lahuste puhastamine tasakaalulisel vastuvoolulisel ionivahetuse meetodil kationiidil КУ-2. <i>Resümee</i>	40

M. O r a v, V. S o o m e, L. S u i t. Purification of Lithium Chloride Solutions by the Equilibrium Counter-current Ion Exchange Method. <i>Summary</i>	40
X. К о к к, М. О р а в. Определение железа(III) в очищенных ионообменным методом растворах хлорида лития	41
H. K o k k, M. O r a v. Raud(III) määramineioonivahetuse meetodil puhastatud liitiumkloriidi vesilahustes. <i>Resüme</i>	46
H. K o k k, M. O r a v. Determination of Iron(III) in Lithium Chloride Aqueous Solutions Purified by Ion Exchange Method. <i>Summary</i>	46
X. К о к к, Э. М е л л и к о в, Ы. Р о о с. Определение хлора, содержащегося в кристаллической решетке монокристаллических порошков CdS и CdSe	47
H. K o k k, E. M e l l i k o v, Ö. R o o s. CdS ja CdSe monokristalsete pulbrite kristallvõre sisalduva kloori määramine. <i>Resüme</i>	51
H. K o k k, E. M e l l i k o v, Ö. R o o s. Determination of Chlorine in Crystal Lattice of Monocrystal Powders of CdS and CdSe. <i>Summary</i>	51
X. К у у с, К. О я, Э. В э е д е, С. К и в и о я. Спектрофотометрическое исследование и аналитическое использование системы Si—V(V)—B—F	52
H. K u u s, K. O j a, E. V e e d e, S. K i v i o j a. Süsteemi Si—V(V)—B—F spektrofotomeetriline uurimine ja analüütiline kasutamine. <i>Resüme</i>	60
H. K u u s, K. O j a, E. V e e d e, S. K i v i o j a. Die spektrophotometrische Untersuchung und die analytische Anwendung des Systems Si—V(V)—B—F. <i>Zusammenfassung</i>	60
X. К у у с, Л. П а а м а. Применение экстракционной хроматографии для концентрирования примесей при спектральном анализе чистых солей	61
H. K u u s, L. P a a m a. Ekstraktsioonikromatograafia kasutamine iisandite kontsentreerimiseks puhaste soolade spektraalanalüüsil. <i>Resüme</i>	66
H. K u u s, L. P a a m a. Die Anwendung der Extraktionschromatographie für das Konzentrieren der Beimischungen bei der Spektralanalyse der reinen Salzen. <i>Zusammenfassung</i>	66
X. К у у с, А. Л у с т, Л. П а а м а. Применение экстракционной хроматографии для глубокой очистки некоторых веществ	67
H. K u u s, A. L u s t, L. P a a m a. Ekstraktsioonikromatograafia kasutamine mõnede ainete sügavpuhastamisel. <i>Resüme</i>	72
H. K u u s, A. L u s t, L. P a a m a. Die Anwendung der Extraktionschromatographie für das Ermittlung Einigen Reinstoffen. <i>Zusammenfassung</i>	72
X. К у у с, Х. Р и й с а л у. Количественное определение кремния, фтора, бора, ванадия и свинца при их совместном присутствии	73
H. K u u s, H. R i i s a l u. Räni, fluori, boori, vanaadiumi ja plii kvantitatiivne määramine nende koosinemisel. <i>Resüme</i>	80
H. K u u s, H. R i i s a l u. Die quantitative Bestimmung des Siliziums, Fluors, Bors, Vanadiums und Bleis bei ihnen gleichzeitigen Vorkommen in der Proben. <i>Zusammenfassung</i>	80

И. Кильк, М.-Л. Аллсалу. Новый термочувствительный кристаллофосфор Sb_2O_4-Mn	81
I. Kilk, M.-L. Allsalu. Uus termiliselt tundlik kristallfosfoor Sb_2O_4-Mn . <i>Resümee</i>	86
I. Kilk, M.-L. Allsalu. New Thermosensitive Crystallophosphore Sb_2O_4-Mn . <i>Summary</i>	86
М. Керикmäе, М.-Л. Аллсалу, Э. Педак, Ю. Кикас. Люминесцентное определение примеси хлорид-ионов в сульфиде кальция высокой степени чистоты	87
M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, E. Pedak, Ü. Kikas. Kloriid-iooni hisandi määramine kõrge puhtusastmega kaltsiumsulfiidis lumines-tsentsmeetodil. <i>Resümee</i>	90
M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, E. Pedak, Ü. Kikas. The Luminescent Determination of the Traces of the Chlorine-ions in the Calcium Sulphide of the High Purity. <i>Summary</i>	90
В. Пялли, М. Лопп. Синтез и анализ комплекса димагнийдибромацетилена с диэтиламином	91
V. Pällin, M. Lopp. Dimagneesiumdibromatsetüleeni ja diütüülamiini kompleksi süntees ning analüüs. <i>Resümee</i>	93
V. Pällin, M. Lopp. The Synthesis and Analysis of Acetylenedimagnesium Dibromide Complex with Diethylamine. <i>Summary</i>	94
С. Вийрлайд, В. Пялли, А. Туулметс. Эффективная основность триэтиламина относительно магнийорганических соединений	95
S. Viirlaid, V. Pällin, A. Tuulmets. Trietüülamiini efektiivne aluselisuus magneesiumorgaaniliste ühendite suhtes. <i>Resümee</i>	97
S. Viirlaid, V. Pällin, A. Tuulmets. The Effective Basicity of Triethylamine in Respect of Organomagnesium Compounds. <i>Summary</i>	97
В. Пялли, Т. Илометс. Синтез нормальных ацетиленовых углеводородов C_5-C_8	98
V. Pällin, T. Ilomets. Normaalseate atsetüleenirea süsivesinike C_5-C_8 süntees. <i>Resümee</i>	103
V. Pällin, T. Ilomets. Synthesis of Normal Acetylenic Hydrocarbons C_5-C_8 . <i>Summary</i>	103
Я. Ярв, Т. Кесватера, А. Аавиксаар. Высаливание в межионных реакциях	104
J. Järv, T. Kesvatera, A. Aaviksaar. Väljasoolamise efekt ioonidevahelistes reaktsioonides. <i>Resümee</i>	117
J. Järv, T. Kesvatera, A. Aaviksaar. Salting Out in the Reactions Between Ions. <i>Summary</i>	117
Ю. Халдна. Метод итерации для уточнения коэффициентов уравнения, предложенного для описания наблюдений	118
Ü. Haldna. Iteratsioonimeetod katseandmeid kirjeldava võrrandi koefitsientide väärtuste täpsustamiseks. <i>Resümee</i>	120
Ü. Haldna. Iteration Procedure to Evaluate the Coefficients of Equation Supposed to Fit Experimental Data. <i>Summary</i>	120

Х. Лаанпере, А. Тьльдсепп. Влияние структуры учебного материала на организацию учебного процесса	121
H. Laanpere, A. Tõldsepp. Õppematerjali struktuuri mõju õppeprotsessi organiseerimisele. <i>Resümees</i>	127
H. Laanpere, A. Tõldsepp. Der Einfluß der Struktur des Lehrstoffes an der Organisation des Lehrprozesses. <i>Zusammenfassung</i>	127
Х. Мартинсон. Движение научных кадров химического отделения Тартуского государственного университета и их продуктивность по научным публикациям	128
H. Martinson. Tartu Riikliku Ülikooli keemiaosakonna teadusliku kaadri dünaamika ja produktiivsus teaduslike publikatsioonide alal. <i>Resümees</i>	151
H. Martinson. Dynamics and Productivity of Scientific Staff at the Chemistry Department of the Tartu State University. <i>Summary</i>	151
Б. Я. Розен, А. И. Шерер — первый профессор химии Дерптского университета	153
B. J. Rosen, A. I. Scherer — Tartu Ülikooli esimene keemiaprofessor. <i>Resümees</i>	161
B. J. Rosen, A. I. Scherer — The First Professor of Chemistry in Tartu University. <i>Summary</i>	161

Ученые записки Тартуского государственного
университета. Выпуск 384.

ТРУДЫ ПО ХИМИИ
X (2) (Химический анализ).

На русском языке. Резюме на эстонском, англий-
ском и немецком языках.

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18.

Ответственный редактор У. Пальм.

Корректоры: Г. Ноппель, Г. Лийв.

Сдано в набор 20. VI. 1975 г. Подписано к печати
21. VI. 1976 г. Бумага печатная № 1, 60×90^{1/16}.
Печ. листов 10,75. Учетно-изд. листов 8,96. Тираж
500 экз. МВ-05310. Заказ № 3537.

Типография им. Ханса Хейдеманна,
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I.

Цена 90 коп.