

РЕЗЮМЕ

Проведено реологічні дослідження чистого латексу і наповненого карбонатом кальцію. Показано, що досліджувані системи мають в'язкопластично-псевдопластичну течію в'язких рідин і тиксотропію. Наявність карбонату кальцію приводить до формування нових глобулярно-асоціативних структур. Взаємодія між поліізопреном та поверхнею карбонату кальцію мають електронну природу.

РЕЗЮМЕ

Проведены реологические исследования чистого латекса и наполненного карбонатом кальция. Показано, что исследуемые системы имеют вязкопластично-псевдопластическое течение вязких жидкостей и тиксотропию. Наличие карбоната кальция приводит к формированию новых глобулярно-асоциативных структур. Взаимодействия между полиизопреном и поверхностью карбоната кальция имеют электронную природу.

SUMMARY

The rheological researches of clean latex and charged by lime carbonate are conducted. It is rotined, that the investigated systems have viscosityplastic - pseudoplastic flow of thick liquids and thixotropy. The availability of lime carbonate results in formation of new globularly-asociated frames. The interplays between polyisoprene and surface of lime carbonate have the electronic nature.

ЛІТЕРАТУРА

1. Догадкин Б.А., Химия эластомеров, М.: Химия, 1972. 391 с.
2. Кошелев Ф.Ф., Корнева А.Е., Клемов Н.С., Общая технология резины, 3-е издание, М.: Химия, 1968.
3. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс. Л.: Химия, 1983. 303 с.
4. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф. Кол. ж.. 19. №2. 1957. сс. 137-140.
5. Слонимский Г.Л. и др., Высокомолекулярные соединения, А9, № 2. 1967. сс. 402-407.

Поступило до Редакції 22.11.2000 р.

А.Г. Ахметшин, А.Є. Демид

УДК 541.49

МЕТОД ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ПРИ ВИВЧЕННІ СТУПІНЧАСТОГО КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

В попередніх роботах [1-3] було показано, що в системах, де відбувається ступінчасте комплексоутворення, потенціал-залежна функція L електроду, селективного до катіонів центрального атому, лінійно пов'язана із показником концентрації ліганду при великому його надлишку в розчині. Ця функція визначається так:

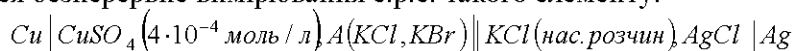
$$L = \frac{\varphi - \varphi_0}{f} + \lg[MeA_n],$$

а залежність її від показника концентрації ліганду наступна:

$$L = p\beta_n + n p A,$$

де φ – потенціал катіонселективного електроду при даній концентрації ліганду; φ_0 – його стандартний потенціал; β_n – загальна константа стійкості комплексної сполуки з середнім числом лігандів \bar{n} ; A і pA – відповідно ліганд та показник його концентрації; f – передлогарифмічний коефіцієнт в рівнянні залежності φ від концентрації катіона для даного електроду. В ідеальному випадку при стандартних умовах він повинен бути рівним $0,059/z$ де z – заряд катіона. В даній роботі цю величину для мідного електроду знаходили експериментально за залежністю φ_{Cu} від $p[Cu^{2+}]$. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод. Метод потенціометричного титрування полягає в тому, що концентрація ліганду (KBr або KCl) в електрохімічній комірці постійно і контролювано змінюється шляхом додавання або водного розчину $CuSO_4$ з такою самою концентрацією, або розчину з відповідною концентрацією ліганду і

певною кількістю речовини CuSO_4 , щоб загальна концентрація Cu^{2+} в електрохімічній комірці не змінювалась ні при розведенні розчину, ні при його концентруванні. При зміні концентрації KBr в розчині відбувалося безперервне вимірювання е.р.с. такого елемента:



Аналіз графічної залежності L від показника концентрації ліганду дозволяє якісно і кількісно характеризувати процеси в системі. В роботі [1] розкрита важливість досліджуваних систем в аналітичній хімії. В даній роботі вивчалась можливість використання вказаної графічної залежності для визначення загальних і ступінчатих констант утворення комплексів. Була поставлена задача вивчити процеси, які відбуваються при великих концентраціях лігандів. Постійну і високу йонну силу намагалися створити введенням індиферентного електроліту, але це призводило до значного зменшення розчинності галогенідів, тому в подальшому сторонній електроліт не використовували.

Таблиця 1

Показники загальних констант галогенкупратів

Хлорокупрати			Бромкупрати					
pCl	\bar{n}	$p\beta_n^-$	pBr	\bar{n}	$p\beta_n^-$	pBr	\bar{n}	$p\beta_n^-$
2.448	0.820	1.852	2.426	2.670	6.566	0.525	5.460	9.515
2.259	1.016	2.222	2.361	2.761	6.791	0.459	5.677	9.679
2.138	1.377	3.111	2.950	2.777	6.829	0.393	6.009	9.851
2.069	1.911	4.185	2.229	2.818	6.940	0.328	6.273	9.873
2.000	2.189	4.756	2.164	2.921	7.164	0.262	6.545	9.903
1.913	2.233	4.852	2.098	2.921	7.164	0.197	6.412	9.925
1.845	2.440	5.259	2.032	2.956	7.224	0.131	6.559	10.000
1.793	2.550	5.407	1.967	2.991	7.276	0.066	6.703	10.000
1.724	2.616	5.548	1.902	3.046	7.388	0.000	6.854	10.000
1.655	2.883	6.015	1.836	3.046	7.388	-0.066	7.176	10.000
1.586	2.950	6.156	1.770	3.134	7.523	-0.131	7.531	10.000
1.517	3.140	6.444	1.705	3.202	7.664	-0.197	7.531	10.000
1.448	3.228	6.556	1.639	3.252	7.431	-0.262	8.416	9.851
1.379	3.817	7.370	1.574	3.319	7.836	-0.328	9.211	9.644
1.310	4.077	7.733	1.508	3.391	8.948	-0.393	9.211	9.644
1.241	4.158	7.815	1.443	3.437	8.000	-0.459	9.662	9.440
1.172	4.356	8.037	1.377	3.484	8.052	-0.525	10.007	9.179
1.103	4.356	8.037	1.311	3.555	8.060	-0.590	10.007	9.179
1.034	4.356	8.037	1.246	3.558	8.119			
0.862	4.544	8.148	1.180	3.672	8.284			
0.759	4.833	8.333	1.115	3.727	8.321			
0.655	5.190	8.593	1.049	3.770	8.343			
0.552	5.393	8.741	0.984	3.879	8.433			
-0.086	5.393	8.741	0.918	3.992	8.507			
-0.121	6.050	8.703	0.852	4.125	8.657			
-0.224	6.840	8.593	0.787	4.250	8.716			
-0.345	7.223	8.593	0.721	4.676	9.045			
-0.362	7.740	8.407	0.656	4.901	9.239			
-0.724	7.740	8.407	0.590	5.350	9.440			

Функцію утворення Б'єррума \bar{n} знаходили як тангенс кута дотичної до залежності L від pA (рис. 1) при даній концентрації ліганду A . На рис. 2 зображена залежність даної функції від показника концентрації ліганду. В методі Б'єррума [4] ця залежність використовується для визначення попередніх значень ступінчатих констант утворення (K) як зворотних значень концентрації ліганду при $\bar{n} = \frac{n}{2}$. В методі, що пропонується, графічним шляхом знаходять показники загальних констант (табл. 1), вибирають значення цих показників для $\bar{n} = n$ (ціле число

лігандів в галогенкупраті) і визначають попередні значення ступінчатих констант з наступного співвідношення:

$$K_n = \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}$$

Результати зведені в табл. 2.

Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити наступні висновки. Виявлено утворення галогенкупратів з високими координаційними числами значно вищими за відомі з літературних джерел [4]. Стійкість хлорокупратів (II) з n вищими за 3 більша за стійкість подібних бромкупратів (II), але загальна константа β_3 для бромкупратів (II) більша. Це дозволяє допустити, що стійкість останніх з $n > 3$ вища за стійкість відповідних хлорокупратів. Порівняння попередніх значень констант утворення знайдених двома способами свідчить про можливість використання з цією метою запропонованого методу потенціометричного титрування.

Таблиця 2

Попередні загальні (β) і ступінчасті (K) константи утворення і дисоціації (K_H) галогенкупратів (II) визначені за [4] (1) і запропонованим методом (2)

Хлорокупрати					
n	β_n	K		K_H	
		1	2	1	2
1	110.15	562.3	110.15	$1.778 \cdot 10^{-3}$	$9.08 \cdot 10^{-3}$
2	$2.43 \cdot 10^4$	133.350	220.80	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$4.53 \cdot 10^{-3}$
3	$1.68 \cdot 10^6$	56.230	69.18	$1.78 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^{-2}$
4	$3.72 \cdot 10^7$	25.100	22.08	$3.98 \cdot 10^{-2}$	$4.53 \cdot 10^{-2}$
5	$2.90 \cdot 10^8$	6.310	7.82	$1.58 \cdot 10^{-1}$	0.13
6	$5.05 \cdot 10^8$	0.710	1.74	1.412	0.58
7	$3.92 \cdot 10^8$	0.422	0.78	2.37	1.23
Бромкупрати					
n	β_n	K		K_H	
		1	2	1	2
4	$3.21 \cdot 10^8$	20	6.807	$5 \cdot 10^{-2}$	$1.469 \cdot 10^{-1}$
5	$2.18 \cdot 10^9$	5.01	3.243	$2 \cdot 10^{-1}$	$3.083 \cdot 10^{-1}$
6	$7.096 \cdot 10^9$	2.82	1.409	0.355	$7.09 \cdot 10^{-1}$
7	10^{10}	0.891	$8.43 \cdot 10^{-1}$	1.12	1.186
8	$8.433 \cdot 10^9$	0.575	0.681	1.73	1.47
9	$5.741 \cdot 10^9$	$5.24 \cdot 10^{-1}$	$5.59 \cdot 10^{-1}$	1.79	1.79

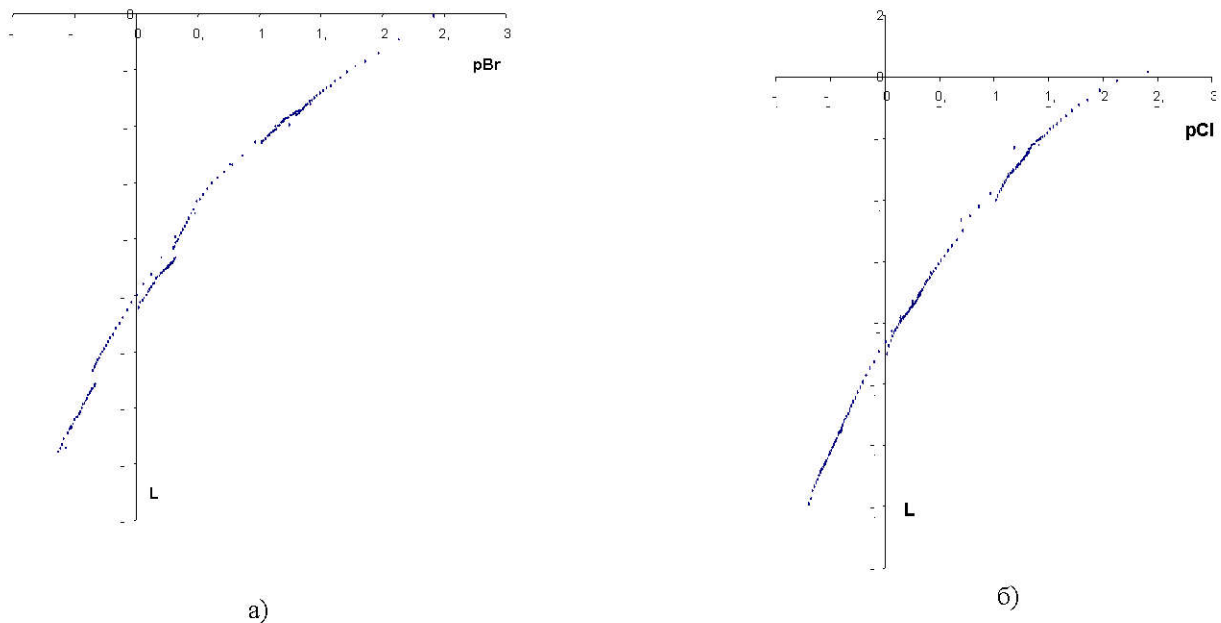


Рис. 1. Залежність L-функції мідного електроду від pHal: а-бромocupрати (II), б – хлорocupрати (II)

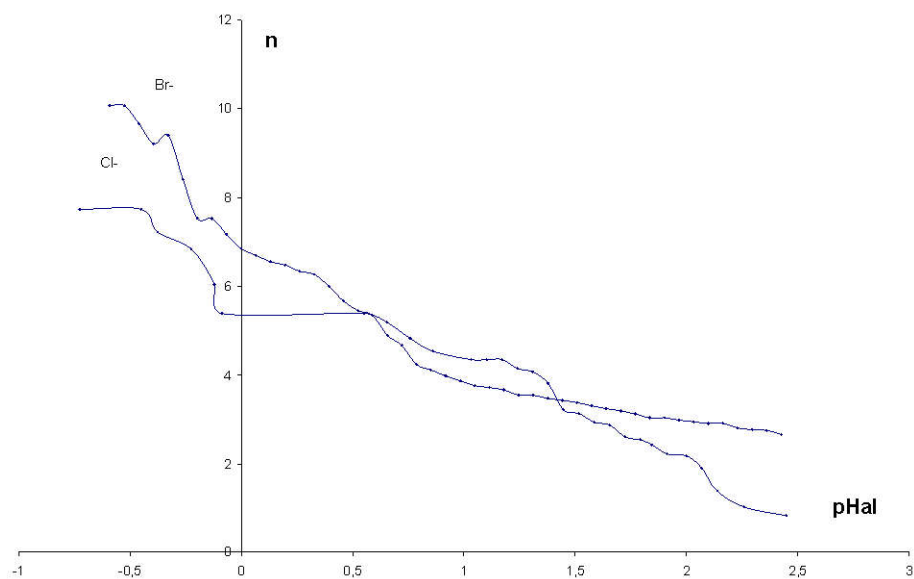


Рис. 2. Графічна залежність функції Б'єррума від pHal

РЕЗЮМЕ

Методом потенціометричного титрування досліджено ступінчасте комплексоутворення в системі $\text{Cu}^{2+}\text{-Cl}^-$ і $\text{Cu}^{2+}\text{-Br}^-$. Показана можливість визначення попередніх значень ступінчастих констант галогенocupратів цим методом з метою їх подальшої обробки методом Б'єррума. Встановлено, що бромocupрати (II) міцніші за хлорocupрати (II) при значеннях координаційного числа $(n)3$, але слабше останніх при $n \geq 3$.

РЕЗЮМЕ

Методом потенціометрического титрования исследовано ступенчатое комплексообразование в системе $\text{Cu}^{2+}\text{-Cl}^-$ и $\text{Cu}^{2+}\text{-Br}^-$. Показана возможность определения предварительных значений ступенчатых констант галогенкупратов этим методом с целью их последующей обработки методом Б'єррума. Установлено, что бромкупраты (II) стабільнее, чем

соответствующие хлоркупраты при значениях координационного числа $(n) \times 3$, но слабее – при $n \geq 3$.

SUMMARY

Systems $Cu^{2+}-Cl$ and $Cu^{2+}-Br$ were investigated by method of potentiometric titration. Possibility of approximate determination of formation constants for each individual complex compound was shown. Their values may be used for calculation of exact constants. Comparison of halogenocuprates (II) stability was effected.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А.Г. Потенціометричне вивчення рівноважних процесів при ступінчатому комплексоутворенні в системі $Cu(II)-Cu(I)-Br$ //Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія, №4. 2000. С. 18-24
2. Ахметшин А.Г., Демид А.Є., Крыськів О.С. Потенціометричне дослідження розчинів бромкупратів (I, II) // Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії. Харків КИАС, 2000. С. 162
3. Ахметшин А.Г., Крыськів О.С., Демид А.Е. Применение различных сенсоров для потенциометрического и вольтамперометрического изучения системы $Cu^{2+}-Cu^{+}-Br$ //Всероссийская конференция с международным участием “Сенсор-200”. Санкт-Петербург, 2000. С. 153
4. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М-Л: Химия, 1964. 380 с.
5. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: Изд. ин. л-ры, 1961. 308 с.

Поступило до Редакції 11.09.2000 р.

Н.А. Васишин

Тернопільська державна медична академія ім. І.Я. Горбачевського

УДК 541.122.3

РОЗЧИННІСТЬ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛ-4,4-МЕТИЛЕН-БІС-(2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛ) У СПИРТАХ

Антиоксиданти фенольного типу продовжують зберігати своє значення як добавки до полімерних матеріалів, мастил, олив, палива, жирів. Одним з таких антиоксидантів є 4,4-метилєн-біс(2,6-ди-трет-бутилфєнол) (4,4МБФ). Для технологічного процесу його виділення кристалізацією важливою практичною характеристикою є розчинність останнього і вихідної речовини для його одержання - 2,6-ди-трет-бутилфєнолу (2,6ДТБФ). Літературні дані про фізико-хімічні властивості диалкілфєнолів і бісфєнолів досить обмежені. У роботах [1,2] описано розчинність і фазові рівноваги у системах з антиоксидантом 2,2-метилєн-біс-(6-трет-бутил-4-метилфєнолом). Розчинність окремих компонентів 2,6ДТБФ і 4,4МБФ у полярних і неполярних органічних розчинниках описано нами у роботі [3], однак, зважаючи на те, що у виробничих системах містяться одночасно обидві речовини і розчинником є пропанол-2, метою даного дослідження було вивчення розчинності бінарної системи 2,6ДТБФ-4,4МБФ у спиртах-метанолі, етанолі та пропанолі-2 при 273 К.

Для досліджень використовували 2,6ДТБФ, хроматографічно чистий; 4,4МБФ двічі перекристалізований з бензину БР-1; метанол, та пропанол-2 кваліфікації “хч”.

Вивчення розчинності проводили методом ізотермічного насичення. Точність підтримання температури $0,5^{\circ}$. Готували ненасичений розчин відомої концентрації одного компонента в заданому розчиннику і в цьому розчині розчиняли другий компонент до насичення. Після досягненні стану насичення вимірювали об’єм розчину, визначали його густину і розраховували вміст у ньому обох компонентів, виходячи з їх кількостей, витрачених на приготування розчину і досягнення стану насичення. Додатково проводили аналіз рідкої і твердої фаз хроматографічно і методом потенціометричного титрування. Для твердої фази визначали температуру плавлення.