

Таблица 1. Результаты численного расчета системы (5) – (7) при $a = 1, c = 1, \sqrt{\frac{m}{M}} = 0,01$.

$U_{e0} = 0,01$				$U_{e0} = 0,1$			
x	U_e	h	U_i	x	U_e	h	U_i
0,01	0,0101	1,000	0,0099	0,01	0,1	1,00	0,009
0,1	0,0111	0,990	0,101	0,1	0,102	0,99	0,0996
0,2	0,0125	0,959	0,206	0,2	0,106	0,96	0,205
0,3	0,0142	0,907	0,321	0,3	0,114	0,91	0,32
0,4	0,0166	0,828	0,456	0,4	0,126	0,83	0,46
0,5	0,0207	0,707	0,643	0,5	0,149	0,70	0,65
0,571	0,030	0,500	0,9995	0,5694	0,2078	0,5049	0,9782
-0,01	0,0099	1,000	-0,01	-0,01	0,0999	1,00	-0,011
-0,1	0,0091	0,990	-0,101	-0,1	0,100	0,99	-0,102
-0,2	0,0084	0,959	-0,206	-0,2	0,102	0,96	-0,207
-0,3	0,0078	0,907	-0,321	-0,3	0,107	0,91	-0,322
-0,4	0,0075	0,828	-0,457	-0,4	0,117	0,83	-0,46
-0,5	0,0077	0,707	-0,643	-0,5	0,136	0,702	-0,65
-0,571	0,01	0,500	-0,999	-0,5694	0,1882	0,5049	-0,981
$U_{e0} = 0,2$				$U_{e0} = 0,5$			
x	U_e	h	U_i	x	U_e	h	U_i
0,01	0,200	1,00	0,008	0,01	0,50	1,00	0,005
0,1	0,203	0,99	0,099	0,1	0,51	0,99	0,096
0,2	0,211	0,96	0,204	0,2	0,53	0,94	0,21
0,3	0,225	0,90	0,320	0,3	0,58	0,87	0,33
0,4	0,250	0,82	0,45	0,4	0,72	0,70	0,52
0,5	0,300	0,68	0,66	0,412	0,806	0,625	0,592
0,5446	0,3911	0,5199	0,9192				
-0,01	0,200	1,0	-0,012	-0,01	0,5	1,00	-0,15
-0,1	0,20	0,99	-0,10	-0,1	0,51	0,99	-0,11
-0,2	0,21	0,96	-0,21	-0,2	0,53	0,95	-0,21
-0,3	0,22	0,90	-0,32	-0,3	0,57	0,87	-0,34
-0,4	0,24	0,82	-0,46	-0,4	0,71	0,70	-0,53
-0,5	0,29	0,68	-0,67	-0,412	0,794	0,625	-0,608
-0,5446	0,3782	0,5206	-0,9257				

Исследования, описанные в данной работе, были проведены в рамках проекта PZ-013-02 поддерживаемого совместно Американским фондом гражданских исследований и развития (АФГИР), Министерством образования РФ и правительством Республики Карелия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф.Г. Бакшт, В.Г. Юрьев. ЖТФ, вып., 49, 905-944 стр. 1979 г.
2. Е.Г. Виноградов, П.П. Щербин. Препринт. Физико-энергетический институт, Обнинск. 991, 1-14 1980 г.
3. В.И. Сысун. Физика плазмы, 4, 931-937, 1978 г.

Химические науки

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЕВРОПИЯ(II) И ЕВРОПИЯ(III) С ТРАНС-1,2- ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАН-N,N'-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Андреев С.В., Горелов И.П.

Тверской государственный университет,
Тверь

В литературе имеются ограниченные сведения о комплексообразовании редкоземельных элементов

(РЗЭ) с комплексонами, содержащими в качестве кислотных заместителей фрагменты дикарбоновых кислот [3, 4]. Информация же об устойчивости комплексов, образованных этими элементами в аномальных степенях окисления, представлена лишь единственной статьей [1].

В настоящей работе представлены результаты полярографического исследования комплексообразования Eu(III) и Eu(II) с транс-1,2- диаминоциклогексан-N,N'-диянтарной кислотой (ДАЦДЯК, H₄L).

ДАЦДЯК была синтезирована нами с помощью метода, описанного ранее [2] и состоящего в конден-

сации транс-изомера 1,2-диаминоциклогексана с калиевой солью малеиновой кислоты в щелочной среде в течение 6 ч при 100 °С (кипящая водяная баня) с последующим охлаждением реакционного раствора до 5 °С и подкислением его 3 М HCl до pH 2-2,5. Через несколько часов стояния подкисленного раствора из него выпадала ДАЦДЯК в виде белого кристаллического осадка, который отсасывали на воронке Бюхнера, промывали ледяной водой и сушили на воздухе в течение суток.

Полярограммы были сняты на автоматическом полярографе ОН-102 с насыщенным каломельным электродом сравнения и ртутным капаящим индикаторным электродом. Измерения pH производили с помощью pH-метра «Эксперт-0,001-3». Удаление растворенного кислорода осуществляли продувкой растворов очищенным азотом в течение 7-10 мин. Все опыты проводили при температуре 25 °С и ионной силе 0,1 (KCl).

Предварительные исследования показали, что растворы, содержащие ионы Eu^{3+} в отсутствие комплексона, демонстрировали появление обратимой катодной волны с потенциалом полуволны $E_{1/2} = -0,635$ в, что объясняется обратимым восстановлением ионов Eu^{3+} до ионов Eu^{2+} . Добавление ДАЦДЯК к этим растворам, имеющим $\text{pH} > 3$, вызывало смещение потенциала полуволны в область более отрицательных потенциалов, что указывает на комплексообразование

между ионами Eu^{3+} и различными продуктами диссоциации молекул комплексона H_nL^{n-4} ($n = 0, 1, 2, 3$ или 4). Так как все исследованные растворы содержали приблизительно 10-кратный избыток комплексона и вследствие этого обладали значительной буферной емкостью, вполне достаточной для поддержания заданных значений pH, никакие другие буферные добавки не использовались, чтобы не создавать условий для образования гетеролигандных комплексов.

Из полученных результатов можно было сделать вывод, что ионы Eu^{3+} образуют комплексы с H_4L . Для установления обратимости полярографических волн, полученных в присутствии комплексона, были построены диаграммы зависимости $\lg I / (I_d - I) = f(E)$, где I_d – диффузионный ток, мкА; I – текущее значение тока, мкА, при потенциале E , в, для серии растворов, содержащих переменные концентрации лиганда. Во всех случаях эта зависимость выражалась прямыми линиями с углом наклона 0,058-0,061, что хорошо соответствует теоретическому значению этой величины (0,0591 при 25 °С) для одноэлектронной электродной реакции и указывает на обратимый характер восстановления всех образующихся в этих системах комплексов. Из полученных диаграмм были найдены потенциалы полуволн для всех полученных полярографических волн (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость $E_{1/2}$ $\text{Eu}(\text{III})$ от концентрации ДАЦДЯК в растворе ($C_{\text{Eu}} = 7,66 \cdot 10^{-4}$ М; $\text{pH} 7,95$; $T = 298,2$ К)

$C_L, \text{M} \cdot 10^4$	9,43	36,6	292	1330
$-E_{1/2}, \text{в}$	1,094	1,131	1,198	1,262

Так же, как от концентрации лиганда, величина $E_{1/2}$ зависит от pH растворов. В области pH 3,0-5,5 и при $\text{pH} > 9,5$ $E_{1/2}$ увеличивается с ростом pH, а в области pH 5,5-9,5 величина $E_{1/2}$ практически не зависит от pH. Очевидно, электродные процессы, протекающие в этой области pH, описываются уравнением: $\text{EuL}^- + e \leftrightarrow \text{EuL}^{2-}$ (1).

В этом случае величина $\Delta E_{1/2}$, т.е. разность величин $E_{1/2}$ для $\text{Eu}(\text{III})$ в отсутствие комплексона и в его присутствии, связана с константами устойчивости комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{II})$ простым соотношением [6]: $\Delta E_{1/2} = (RT/F) \cdot \lg(K_1/K_2)$, (2)

где K_1 и K_2 – константы устойчивости комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{II})$, т.е. EuL^- и EuL^{2-} , соответственно. Так как R , T и F – известные константы, а величина K_1 была определена ранее потенциометрическим методом ($\lg K_1 = 14,36 \pm 0,04$ [6]), становится возможным вычислить величину $\lg K_2$, которая оказалась равной $5,08 \pm 0,06$.

Наконец, из данных о зависимости $E_{1/2}$ от pH в интервале pH 2,5-5,5, где сам факт существования подобной зависимости говорит об образовании не только средних, но и протонированных комплексов с общим составом $\text{EuH}_p\text{L}^{p-1}$ (для $\text{Eu}(\text{III})$) и $\text{EuH}_q\text{L}^{q-2}$ (для $\text{Eu}(\text{II})$). Было показано, что $\text{Eu}(\text{II})$ образует в системе кроме среднего также и протонированные комплексы EuHL^- и EuH_2L^0 , величины $\lg K$ которых равны $2,83 \pm 0,09$ и $1,7 \pm 0,1$, соответственно. Эти величины находятся между соответствующими величинами для ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} , образующими комплексы аналогично-

го состава [5]. Поскольку и сам ионный радиус Eu^{2+} лежит между ионными радиусами Sr^{2+} и Ba^{2+} , можно сделать вывод о преимущественно ионном характере связей в комплексах Eu^{2+} с ДАЦДЯК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелов И.П. Полярографическое исследование комплексообразования европия(III) и европия(II) с производными дикарбоновых кислот // Журн. неорган. химии, 1974, т. 29, № 8, с.1554-1557.
2. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М. и др Синтез комплексонов, производных янтарной кислоты // Журн. общ. химии, 1979, т. 49, вып. 36, с.659-664.
3. Капустников А.И., Новикова Л.Б., Костромина Н.А., Горелов И.П. Исследование комплексообразования РЗЭ с гидроксилсодержащими комплексонами методом протонного магнитного резонанса // Журн. неорган. химии, 1980, т. 35, № 2, с.403-409.
4. Козлов Ю.М., Тананаева Н.Н., Костромина Н.А., Горелов И.П. Спектрографическое изучение комплексообразования неодима (III) с 1,2-диаминопропановой-N,N'-дималоновой кислотой // Коорд. химия, 1984, т.10, № 2, с.186-189.
5. Смирнова Т.И., Горелов И.П., Якубенков В.В. Исследование комплексообразования двухвалентных металлов с цис- и транс - изомерами 1,4 - диаминоциклогексан-N,N'- диянтарной кислоты // Журн. неорган. химии, 1982, т. 37, № 6, с.1584-1585..

6. Eckardt D., Holleck L. Application of polarographic method for determination of stability constants //Z. Electrochem., 1965, v. 59. pp.202-207.

ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА И ЕГО АНАЛОГОВ

Виноградова¹ М.Г., Папулова² Д.Р., Артемьев³ А.А.

¹Клинский институт экономики и права, Клин,

²Тверской государственный университет, Тверь,

³Тверской институт экологии и права, Тверь

Разработка теории и методов расчета свойств веществ, исходя из сведений о строении молекул, составляет фундаментальную научную задачу химии [1,2].

Наличие надежных расчетных методов позволяет предсказывать характеристики вещества и выбрать те соединения, которые (согласно прогнозу) удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает научные основы создания новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами.

Нами проведен анализ экспериментальных (и расчетных) данных по энергиям связей в ряду замещенных метана и его аналогов по подгруппе–силана, моногермана, станнана и т.д. вида $\text{ЭН}_{4-l}\text{X}_l$, $\text{ЭН}_{4-l}\text{mX}_l\text{Y}_m$... ($\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X}, \text{Y}, \dots = \text{D}, \text{T}, \text{F}, \dots, \text{CH}_3, \dots$). Проведена систематизация средних энергий связей и энергий разрыва связей в этих соединениях. Выявлены определенные закономерности, выполнены численные расчеты.

Энергия связи (термохимическая) ϵ – это доля энтальпии атомизации ($\Delta_a H^0$) молекулы, приходящаяся на данную связь в этой молекуле (так, что сумма по всем энергиям связей равна $\Delta_a H^0$). Для молекул вида ЭX_n (с одинаковыми связями) средняя энергия связи вычисляется по формуле

$$\epsilon_{\text{Э-X}} = (1/n)\Delta_a H^0 \text{ЭX}_n = (1/n)[\Delta_f H^0 \text{Э} + n\Delta_f H^0 \text{X} - \Delta_f H^0 \text{ЭX}_n]$$

($\Delta_f H^0$ – энтальпия образования из элементов).

Энергия разрыва связи (D) определяется как тепловой эффект реакции гомолитического (или гетеролитического) распада по данной связи. Средняя энергия C-H связи в молекуле метане связана с энергиями разрыва связей соотношением

$$\epsilon_{\text{C-H}} = (1/4)(D_{\text{CH}_3\text{-H}} + D_{\text{CH}_2\text{-H}} + D_{\text{CH-H}} + D_{\text{C-H}}).$$

При учёте попарных взаимодействий энергии разрыва связей в ряду $\text{CH}_{4-l}\text{X}_l$ можно записать как квадратичную функцию степени замещения l [2]

$$-D_{\text{C}^l\text{-H}} = d_0 + d_1 l + d_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3),$$

$$-D_{\text{C}^l\text{-X}} = d'_0 + d'_1 l + d'_2 l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4),$$

где $d_0, d_1, d_2, d'_0, d'_1, d'_2$ – параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия.

Если выполняется постулат о среднем арифметическом для невалентных взаимодействий, а именно: взаимодействия разнородных частиц (например, HX) равно полусумме взаимодействий однородных (например, HH и XX), то энергии разрыва связей становятся линейными функциями l .

При учете тройных взаимодействий невалентных атомов, энергии связей будут кубическими функциями l .

Подобные соотношения имеют место для энергий гетеролитического разрыва связей [2].

Анализ экспериментальных числовых данных по ϵ -х (при 298 К) и D_{298} (см. [3]) позволяет выявить определенные закономерности:

1. Влияние изотопного замещения на энергии связей мало; оно в ряду $\text{CH}_4, \text{CD}_4, \text{CT}_4$ несколько повышает величину ϵ -х. Ср. ϵ -х (в кДж/моль):

$$\text{CH}_4 (415,8) \text{CD}_4 (423,6) \text{CT}_4 (426,8)$$

2. Энергии связей ϵ -х в гидридах $\text{CH}_4, \text{SiH}_4, \text{GeH}_4, \text{SnH}_4, \text{PbH}_4$ монотонно уменьшаются с увеличением атомного номера. Ср. ϵ -х (в кДж/моль):

$$\text{CH}_4, (415,8) \text{SiH}_4 (322,2) \text{GeH}_4 (289,5) \text{SnH}_4 (252,7) \text{PbH}_4 (199,8)$$

3. Энергии связей ϵ -х в ряду $\text{CH}_4, \text{CF}_4, \text{CCl}_4, \text{CBr}_4, \text{CI}_4$ изменяются немонотонно (сначала увеличиваются, достигая максимума в тетрафториде углерода, затем уменьшаются). Ср. ϵ -х (в кДж/моль): $\text{CH}_4, (415,8) \text{CF}_4 (492,1) \text{CCl}_4 (324,4) \text{CBr}_4 (262,0) \text{CI}_4 (189,0)$

4. Величины D_{298} обычно уменьшаются с ростом степени замещения. Это уменьшение, как правило, происходит монотонно, в частности, линейно. Ср. D_{298} (в Дж/моль) для хлорзамещенных метана:

$$\text{CH}_3\text{-Cl} \text{ CH}_2\text{Cl-Cl} \text{ CHCl}_2\text{-Cl} \text{ CCl}_3\text{-Cl}$$

$$350 \ 339 \pm 13 \ 323 \pm 21 \ 307 \pm 8$$

$$\text{CH}_3\text{-H} \text{ CH}_2\text{Cl-H} \text{ CHCl}_2\text{-H} \text{ CCl}_3\text{-H}$$

$$435 \pm 4 \ 426 \pm 13 \ 415 \ 402 \pm 13$$

5. Есть случаи, где величины D_{298} , вероятно, увеличиваются с ростом степени замещения. Ср. D_{298} (в кДж/моль) для фторзамещенных метана:

$$\text{CH}_3\text{-F} \text{ CH}_2\text{F-F} \text{ CHF}_2\text{-F} \text{ CF}_3\text{-F}$$

$$469 \ 479 \pm 21 \ 536 \pm 21 \ 540 \pm 13$$

$$\text{CH}_3\text{-H} \text{ CH}_2\text{F-H} \text{ CHF}_2\text{-H} \text{ CF}_3\text{-H}$$

$$435 \pm 4 \ 419 \ 421 \pm 21 \ 444 \pm 4$$

6. В целом ряде случаев величины D_{298} изменяются немонотонно или же мало меняются с накоплением заместителей (в кДж/моль):

$$\text{CH}_3\text{-X} \text{ CH}_2\text{X-X} \text{ CHX}_2\text{-X} \text{ CX}_3\text{-X}$$

$$\text{X} = \text{I} \ 234 \pm 4 \ 218 \ 230 \ 185$$

$$\text{CH}_3\text{-H} \text{ CH}_2\text{X-H} \text{ CHX}_2\text{-H} \text{ CX}_3\text{-H}$$

$$\text{X} = \text{I} \ 435 \pm 4 \ 434 \pm 8 \ 431 \ 393$$

7. В ряде случаев D_{298} слабо зависят от строения алкильной группы. Сюда попадают алканола R-OH, тиолы R-SH, амины R-NH₂ (кДж/моль):

$$\text{CH}_3\text{-X} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{-X} \text{ (CH}_3)_2\text{CH-X} \text{ (CH}_3)_3\text{C-X}$$

$$\text{X} = \text{OH} \ 383 \pm 4 \ 381 \pm 4 \ 389 \pm 13 \ 388$$

$$\text{X} = \text{SH} \ 311 \pm 4 \ 300 \pm 9 \ 295 \ 292$$

$$\text{X} = \text{NH}_2 \ 338 \pm 14 \ 336 \pm 10 \ 334 \ 336$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-03-96703р2004Центр-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папулов Ю.Г., Левин В.П., Виноградова М.Г. Строение вещества в естественнонаучной картине мира: Молекулярные аспекты. Учебное пособие, 2-ое издание. Тверь: ТвГУ, 2005. 208 с.

2. Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова. Расчетные методы в атом-атомном представлении: Монография. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.