



Таблица 3

Результаты дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) в модельных смесях ($C_{\text{ДФАСК}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{ОХ}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

$C_{\text{Ir}}:C_{\text{Rh}}$ мкг/мл	Иридий, мкг		Родий, мкг	
	введено	найдено	введено	найдено
1:50	20	20 ± 1	1015	1330 ± 56
1:100	20	19 ± 1	2030	2150 ± 48
1:200	20	20 ± 1	4060	3991 ± 102

Методика дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) апробирована на образце сложного состава КП-5 (табл.4). Анализируемый образец КП-5 помимо элементов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) содержит золото, серебро, медь, никель, железо, кобальт. В связи с этим изучено мешающее влияние этих элементов на скорость реакции окисления МДФАСК периодат-ионами. Определению не мешают 10^4 -кратные количества Co (II), Cu (II), Ni (II), 10^3 -кратные количества Pt (IV) и Pd (II), $5 \cdot 10^2$ -кратные количества Au (III), 10-кратные количества Fe (II). Мешающее влияние рутения (IV), обладающего каталитической активностью по отношению к изучаемой индикаторной реакции, устраняется на стадии подготовки каталитически активных форм иридия (IV) и родия (III) четырехкратной термообработкой хлорной кислотой.

Таблица 4

Результаты дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) в образце сложного состава ($C_{\text{ДФАСК}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{ОХ}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

Метод определения концентрации катализатора	Найдено иридия, мас. %	Найдено родия, мас. %
Предполагаемое содержание	$0,002 \div 0,010$	$0,03 \div 0,10$
Метод пропорциональных уравнений	$0,008 \div 0,010$	$0,09 \div 0,12$

Таким образом, п-метилдифениламин-4-сульфокислота и трифениламин-4-сульфокислота успешно использованы как индикаторные вещества для дифференциального каталитического определения иридия (IV) и родия (III).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-3184.2004.3.

Библиографический список

1. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. М., 1991.
2. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Алешина В.В. // Журн. аналит. химии. 1986. Т.41, №8. С.1400–1404.
3. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Хмелев С.С., Баташева Н.А. // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, №7. С.1218–1225.
4. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Кожина Л.Ф., Штыкова С.С. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №7. С.749–751.

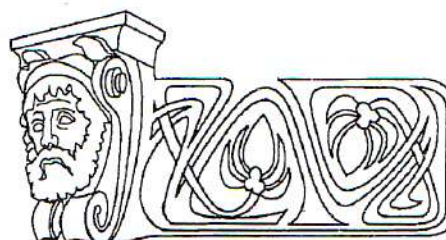
УДК [544.344.016]:[544.344.013-14+544.344.3]

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ – Н.ДОДЕКАН ПРИ 25°C

К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Методами изотермического титрования и сечений впервые изучена диаграмма растворимости системы вода – метиловый спирт – н.додекан при 25°C. Установлено, что диаграмма исследованной тройной системы характеризуется полосообразной областью расслоения и наличием двойной системы с преобладающим взаимодействием компонентов вода – метиловый спирт.



Solubility diagram of the ternary system water + methanol + n.dodecane at 25°C

K.K. Ilin, D.G. Cherkasov

Solubility diagram of the system water+methanol+n.dodecane at 25°C was studied by means of the method of isothermal titration and the method of sections for the first time. The diagram of the ternary system under study was found to be characterized by a band-like delamination region and the presence of a binary system with the predominance of water-methanol interaction.



Ранее нами изучено равновесие жидкость–жидкость в тройных системах вода–н.пропиловый (изопропиловый) спирт–н.додекан [1, 2]. Диаграмма растворимости каждой системы при 25°C характеризуется областью расслоения кусочного типа, примыкающей к стороне вода–н.додекан треугольника состава, и наличием двойной системы с преобладающим взаимодействием компонентов вода–спирт. Целью настоящей работы являлось исследование диаграммы растворимости тройной системы вода–метиловый спирт–н. додекан при 25°C. Поскольку две пограничные двойные системы вода–н. додекан и метиловый спирт–н.додекан характеризуются ограниченной взаимной растворимостью компонентов, предположили, что изучаемая тройная система относится к системам с полосообразной областью расслоения и имеет двойную преобладающую систему вода–метиловый спирт.

Используемые в работе растворители подвергали тщательной очистке. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERAPOLNA» ($n_D^{25}=1.3325$). Препарат метилового спирта квалификации «х.ч.» абсолютировали метилатом магния и перегоняли [3]. Очищенный спирт хранили над молекулярными ситами 4Å. Препарат н. додекана квалификации «х.ч.» осушали молекулярными ситами 4Å и использовали без дополнительной очистки. Критерием отсутствия примесей в растворителях служили данные газожидкостной хроматографии. Кроме того, растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и плотности; их константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [4].

Растворимость компонентов в исследуемой тройной системе измеряли методом изотермического титрования [5]; относительная погрешность определения растворимости не превышала 0.2%. Составы равновесных жидких фаз определяли графически методом сечений Мерцлина [6], используя результаты измерений показателей преломления фаз смесей компонентов (рефрактометр ИРФ-22) по трем сечениям (I–III) концентрационного треугольника (рис.1). Смеси компонентов характеризовались переменным соотношением масс воды и спирта и посто-

янным для каждого сечения содержанием н.додекана: 75.00 (I), 50.00 (II), 25.00 мас.% (III). Относительная погрешность определения составов равновесных фаз равнялась $\pm 0.5\%$.

Смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических весах АДВ-200 с абсолютной погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Необходимую температуру поддерживали при помощи ультратермостата Mechanik Medingen U-10 с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванным децимальным ртутным термометром с диапазоном 0–50°C. Критерием установления фазового равновесия в системе являлось построение единой кривой соответствия по показателям преломления обеих фаз смесей компонентов всех сечений [6].

Результаты определения взаимной растворимости компонентов тройной системы вода–метиловый спирт–н.додекан при 25°C приведены в табл. 1. Из рис.1 видно, что диаграмма растворимости этой системы характеризуется наличием полосообразной области расслоения I_1+I_2 (I_1 – додекановая, I_2 – спирто-водная фазы), простирающейся от стороны H_2O –н. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ до стороны CH_3OH –н. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ треугольника состава, и двух небольших по размерам полей гомогенного жидкого состояния I.

По значениям показателей преломления додекановых и спирто-водных фаз смесей компонентов построили функциональные кривые сечений I–III (рис.2). Функциональные

Таблица 1

Взаимная растворимость компонентов тройной системы вода–метиловый спирт–н.додекан при 25°C, мас.%

CH_3OH	H_2O	н. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
1.14	0.00	98.86
34.99	64.98	0.03
49.98	49.99	0.03
59.97	39.98	0.05
69.96	29.98	0.06
79.94	19.99	0.07
84.67	14.94	0.39
89.23	9.92	0.85
91.19	7.39	1.42
93.30	4.91	1.79
94.19	2.91	2.90
94.54	1.44	4.02
94.68	0.00	5.32

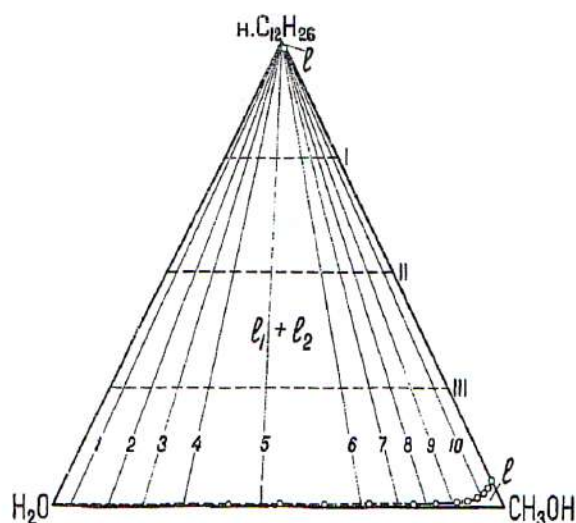


Рис.1. Диаграмма растворимости тройной системы вода–метилловый спирт–н.додекан при 25°С

кривые всех сечений для соответствующих фаз слились, что непосредственно указывает на нулевую направленность нод поля расслоения данной системы [6]. Функциональная кривая додекановой фазы характеризуется незначительным изменением показателя преломления от состава. Функциональная кривая спирто-водной фазы имеет максимум (см. рис. 2) и в целом подобна кривой зависимости показателя преломления от состава для двойной системы вода – метилловый спирт [7]. Это объясняется тем, что н.додекан очень мало растворим в спирто-водных смесях. Наличие экстремума является, по-видимому, следствием межмолекулярного взаимодействия воды и метилового спирта за счет образования водородных связей [8].

На поле расслоения (см. рис.1) построили десять нод (1–10) по значениям показателей преломления спирто-водных фаз, отличающимся на одинаковую величину (0.0020). Ноды действительно имеют нулевую направленность [6] и расходятся веерообразно в направлении стороны треугольника состава вода – спирт, указывая на преобладающий характер взаимодействия компонентов этой двойной системы. В средней части поля расслоения наблюдается разрежение в расположении нод (4–6), соответствующее экстремуму на функциональной кривой спирто-водной фазы и обусловленное, по-видимому, взаимодействием воды и спирта. Следствием

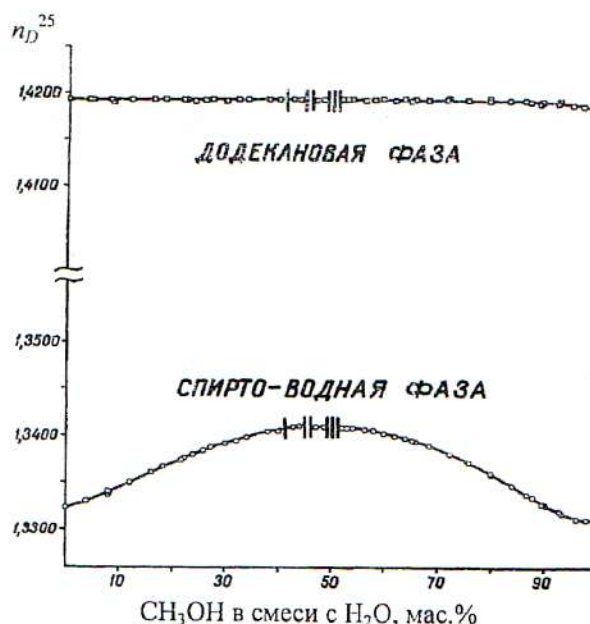


Рис.2. Функциональные кривые сечений I–III системы вода–метилловый спирт–н.додекан при 25°С

такого взаимодействия является преимущественное распределение метилового спирта в спирто-водную фазу по сравнению с додекановой (табл.2). В табл.2 представлены составы равновесных жидких фаз тройной системы при 25°С.

Таблица 2

Составы равновесных жидких фаз тройной системы вода–метилловый спирт–н.додекан при 25°С, мас. %

Додекановая фаза			Спирто-водная фаза		
CH ₃ OH	H ₂ O	n.C ₁₂ H ₂₆	CH ₃ OH	H ₂ O	n.C ₁₂ H ₂₆
0.1	0.1	99.8	3.6	96.3	0.1
0.2	0.1	99.7	12.0	87.9	0.1
0.3	0.1	99.6	19.6	80.3	0.1
0.4	0.1	99.5	28.6	71.3	0.1
0.5	0.1	99.4	45.6	54.3	0.1
0.6	0.1	99.3	68.0	31.9	0.1
0.7	0.1	99.2	76.3	23.5	0.2
0.8	0.1	99.1	82.8	16.9	0.3
0.9	0.1	99.0	88.2	11.1	0.7
1.0	0.1	89.9	93.9	3.8	2.3,

Таким образом, как и предполагали, диаграмма растворимости тройной системы вода–метилловый спирт–н. додекан при 25°С характеризуется полосообразной областью расслоения и наличием двойной преобладающей системы вода–метилловый спирт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 03-03-33128).



Библиографический список

1. Ilin K.K., Cherkasov D.G. Liquid-liquid equilibrium of the ternary system water+propan-1-ol+dodecane at 298.15 K // ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data. 1999. V.5, №2. P.107–116.
2. Синегубова С.И., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Равновесие двух жидких фаз и критические явления в системе вода-изопропиловый спирт-н-додекан в интервале 5–120°C // Журн. прикл. химии. 2005. Т.78, №3. С.394–397.
3. Лабораторная техника органической химии: Пер. с чеш. / Под ред. Б. Кейла. М., 1966.

4. Химическая энциклопедия / Ред. И.Л. Кнунянц. М., 1988–1998. Т.1–5.
5. Bancroft W.D. On ternary mixtures // Phys. Rev. 1895. V.3, №1. P.21–33.
6. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов, 1969.
7. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л., 1974.
8. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л., 1987.

УДК 547.458.82:544.252.4+544.122.3

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Б. Шиповская, О.Ф. Казмичева*, Г.Н. Тимофеева*

Саратовский государственный университет,
кафедра полимеров
E-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru

* Саратовский государственный университет,
Научно-исследовательский институт естественных наук,
лаборатория полимеров

Рассмотрены закономерности и механизм структурообразования в системе уксуснокислый эфир целлюлозы – мезофазогенный растворитель, т.е. образующий с полимером лиотропную ЖК-фазу. Показано, что воздействие паров как индивидуальных растворителей, так и их смесей с водой сопровождается изменением надмолекулярной структуры эфира целлюлозы и пространственной организации макромолекул. Установлено, что наибольшее влияние на структуру и оптическую активность оказывают малые дозы поглощенных паров, что можно отнести к взаимодействию полимер – растворитель в глубокой правой области диаграммы состояния. Процесс формирования ЖК-фазы в левой части фазовой диаграммы также связан с конформационными изменениями макроцепей. Реализация условий для направленного создания структуры полимера с варьируемым уровнем пространственной организации позволяет получать материалы (волокна, пленки, мембраны и т.п.) не только с улучшенными и заранее заданными свойствами, но и с новыми качествами.

Liquid crystal state and optical activity
of complex cellulose esters

A.B. Shipovskaya, O.F. Kazmicheva, G.N. Timofeyeva

Regularities and a possible structure formation mechanism in the system cellulose acetate – mesophaseogenic solvent (forming a lyotropic LC phase with the polymer) are considered. The influence of vapours of accompanied by changes in the supramolecular structure of the cellulose ester and the spatial organization of macromolecules. Small doses of absorbed vapours were found to affect the structure and optical activity most stronger, which may be attributed to polymer-solvent interactions in the deep right-hand region of the state diagram. The formation process of a LC phase in the left-hand area

of the phase diagram is concerned with conformation changes of macrochains as well. The implementation of certain conditions for the directed creation of a polymer structure with a controllable level of spatial organization enables materials (fibres, films, membranes etc.) with novel qualities as well as with improved and controllable properties to be obtained

В настоящее время проблема структурообразования в высокомолекулярных соединениях, в частности в природных полисахаридах, является одной из центральных задач химии полимеров и полимерного материаловедения. В этой проблеме удивительным образом объединились интересы как фундаментальной, так и прикладной науки. Например, исследование процессов структурообразования в эфирах целлюлозы имеет огромное теоретическое значение для оценки иерархических уровней структурной организации полимерной матрицы, степени и характера неравновесного состояния объекта исследования, прогнозирования кинетической устойчивости его фазовой структуры, зарождения и развития новых пространственных структур с определенными свойствами, роли конформационных изменений макромолекул в процессах фазового разделения

