

2. Ахметшин А.Г., Усатенко Ю.И., Аришкевич А.М. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута.// Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах (сборник научных работ). Днепропетровск. 1970. С 130-136.
3. Черноморченко Л.И., Ахметшин А.Г., Чуйко В.Т. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди(II)// Журн. аналит. химии. 1971.Т.20. №4. С.691-696.
4. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. Изучение взаимодействия меди(II) с этилксантогенатом в присутствии хлоридов. Деп. ВИНТИ. 1977. №1571-77
5. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М., Шеховцева В.И. Об аналитическом использовании взаимодействия меди и диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии галогенидов. Деп. НИИТЭХИМ. Черкассы. 1980. №199 ХП-Д80
6. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. А.с. 971798(1982)// Б.И. 1982. № 41.
7. Ахметшин А.Г., Царева Н.В., Ахметшина А.Г., Трендовацкий П.И. Новый метод определения железа в рудах// Тезисы докладов X Украинской научно-технической конференции. Днепропетровск, 1986. С.17.
8. Кос Н.М., Митлошук А.П., Ахметшина А.Г., Ахметшин А.Г., Супрунович В.И. Электрометрическое титрование железа (II) медью (III) в присутствии бромидов// Заводская лаборатория. 1993. №7. С.16-18.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М.: Химия, 1990. 846 с.
10. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.-Л.: Химия, 1966. 632 с.
11. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 388 с.
12. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 640с.
13. Кемпбел. Современная общая химия. М.: Мир, 1975, Т.2. 480 с.
14. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964. 380 с.
15. Chang R. Chemistry. New York: McGRAW-HILL, 1991. P.1075.
16. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. Т.3. 1964. С.66,79.
17. Ахметшин А.Г., Барановський В.С., Левчук О.М., Супрунович В.І. Вплив молибдатів на рівновагу в системі бромідні комплекси міді – залізо(II).// XIV Українська конференція з неорганічної хімії. Київ, 1996. С. 38.
18. Ахметшин А.Г., Барановський В.С., Левчук О.М. Деякі аспекти вольтамперометричного дослідження системи  $\text{Cu(II)} - \text{Fe(II)} - \text{Br}^- - \text{MoO}_4^{2-}$ // “Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. 1997. №1. С. 42-45.
19. Ахметшин А.Г.,Криськів О.С. Изoeлектрична точка анодно-катодних кривих при вивченні рівноважних станів окисно-відновних систем на ПУ-1.// Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії. Ужгород, 1998. С.128.
20. Ахметшин А.Г., Криськів О.С. Вольтамперометричне дослідження системи  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  на фоні броміду калію // “Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка”,Серія: Хімія. 1998. № 2. С.40-45.
21. Ахметшин А.Г. Вплив адсорбції бромідів на графітовому електроді на характер поляризаційних кривих в системі  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  // “Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка”, Серія: Хімія. 1998. № 2. С.33-40.
22. Ахметшин А.Г., Криськів О.С., Жилияк И.Д. Влияние лиганд-индуцированной адсорбции на поведение системы  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^+-\text{Br}^-$  при анодно-катодной поляризации графитового электрода // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 18-20.
23. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 368 с.
24. Физико-химические свойства галургических растворов и солей. Хлориды натрия, калия и магния. Справочник. СПб: Химия, 1997. 512с.
25. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 240 с.
26. Довідник з хімії для вчителів. Київ: Радянська школа, 1976. 240 с.

**М.І. Янчук, Р.М. Шандрук, І.Д. Лучейко, Ю.О. Олійник**

УДК 547.234.1:547.241:541.127

### ВПЛИВ РОЗЧИННИКА І ПАРАМЕТРА РОЗЧИННИКА S НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ СЕМИКАРБАЗИДІВ

Важливим фактором, який впливає на швидкість і механізм реакції, є природа середовища, де протікає даний процес. Тому для з'ясування механізму утворення семикарбазидів особливий інтерес становить вивчення впливу природи розчинників на кінетику реакцій похідних гідразину з ізоціанатами.



величина специфічної сольватації диметилсульфоксиду (XIV) в 2.6 рази перевищує аналогічну величину бензолу (V). Сольватуєча здатність донорних розчинників зростає з підвищенням електронної густини на їх нуклеофільному центрі.

Таблиця

Константи швидкості ( $k$ ) реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілзюціантом в різних розчинниках при 25°C і параметри розчинників

№	Розчинник	$k$ , л/(моль·с)	S	$\epsilon$ [4]	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	pK <sub>нв</sub> [2]	DN [5, 6]	B [6, 7]	$k_p$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)
I	Гексан	0.140 ± 0.002	-	1.89	0.186	-	0	0	0
II	Гептан	0.147 ± 0.002	-	1.92	0.190	-	0	0	0
III	Циклогексан	0.153 ± 0.003	-	2.02	0.202	-	0	0	0
IV	Чотирихлористий вуглець	0.176 ± 0.003	-	2.24	0.226	-	0	0	0
V	Бензол	0.449 ± 0.012	0.39	2.28	0.230	-0.29	0.1	48	0.0240
VI	Нітробензол	0.727 ± 0.007	0.03	34.8	0.479	0.73	4.4	67	0.00502
VII	Ацетонітрил	1.72 ± 0.05	0.40	37.5	0.480	0.90	14.1	160	0.0542
VIII	Метилацетат	2.07 ± 0.02	0.68	6.68	0.396	1.00	16.5	170	0.129
IX	Етилацетат	2.14 ± 0.04	0.72	6.02	0.385	1.09	17.1	181	0.169
X	Діетиловий ефір	2.63 ± 0.03	0.90	4.34	0.345	1.01	19.2	280	0.239
XI	Тетрагідрофуран	3.00 ± 0.04	0.82	7.39	0.405	1.26	20.0	287	0.206
XII	N,N-Диметилформамід	4.90 ± 0.04	0.86	36.7	0.480	2.06	26.6	291	0.326
XIII	N,N-Диметилацетамід	5.50 ± 0.03	0.91	37.8	0.480	2.38	27.8	343	0.448
XIV	Диметилсульфоксид	7.24 ± 0.05	1.02	48.9	0.485	2.53	29.8	362	0.466

Важливим було виявити конкретні залежності між величинами  $S$  і властивостями розчинників, що сприяло б розкриттю фізичної суті параметра  $S$ . Основним видом специфічної сольватації є, як відомо, утворення Н-зв'язків. Проведений в зв'язку з цим аналіз даних показав, що значення параметра  $S$  донорних розчинників змінюються симбатно здатності розчинників до утворення водневого зв'язку, яка характеризується величиною  $pK_{\text{НВ}}$  [2]. Дійсно, між величинами параметра  $S$  і константами  $pK_{\text{НВ}}$  розчинників має місце кореляція (2):

$$S = (0.347 \pm 0.136) + (0.257 \pm 0.091) pK_{\text{НВ}}; \\ n = 10, r = 0.708, s = 0.231. \quad (2)$$

Важливою характеристикою донорних розчинників є їх донорне число (DN), запропоноване Гутманом [5], яке характеризує загальну величину взаємодії розчинника з акцепторною молекулою. Залежність величин  $S$  від донорних чисел розчинників описується рівнянням (3):

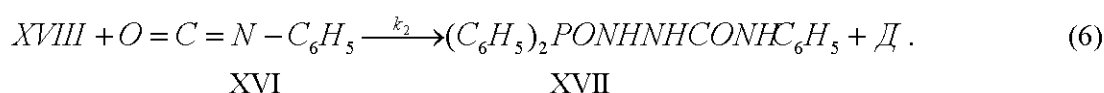
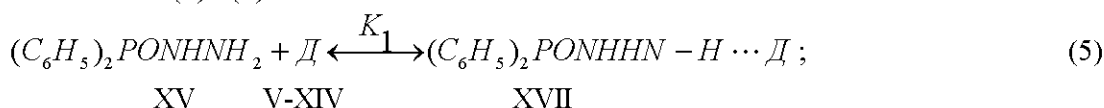
$$S = (0.181 \pm 0.108) + (0.0280 \pm 0.0055) \text{DN}; \\ n = 10, r = 0.876, s = 0.158. \quad (3)$$

Відомо, що кількісною характеристикою нуклеофільної сольватуючої здатності розчинників може служити їх загальна основність за Коппелем-Пальмом, яка виражається величиною  $B$  [7, 10]. Як і слід було б чекати, спостерігається також лінійна залежність величин  $S$  від констант загальної основності  $B$ :

$$S = (0.118 \pm 0.102) + (0.00254 \pm 0.00042) B; \\ n = 10, r = 0.905, s = 0.139. \quad (4)$$

Наявність кореляційних залежностей (2–4) дає підстави також вважати, що основний вклад в підвищення швидкості реакцій в донорних розчинниках вносить нуклеофільне сприяння протіканню реакцій. Цей висновок підтверджує, в свою чергу, і той факт, що, як і у випадку спостережуваних констант швидкості, величини параметра  $S$  не корелюють з функцією Кірквуда  $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$ . Отже, ми спостерігаємо один і той же характер зміни швидкості реакцій як від величин  $\text{DN}$  і  $B$ , так і від  $pK_{\text{НВ}}$ . Звідси випливає, що вплив вивчених розчинників на процес утворення семикарбазидів визначається їх електронодонорними властивостями, і, головним чином, їх здатністю до утворення водневих зв'язків.

Беручи до уваги, що специфічна сольватація донорними розчинниками являє собою каталіз цими речовинами, механізм реакцій у вивчених донорних розчинниках можна виразити схемами (5) і (6):



У відповідності із схемою (5) донорний розчинник (D) (V–XIV) з нуклеофілом (XV) утворює Н-комплекс (XVII), який володіє більшою нуклеофільністю, ніж вихідний гідрозид внаслідок локалізації електронної густини на атомі азоту. Асоціація гідрозиду з молекулою донорного розчинника являє собою швидкий і рівноважний процес, який характеризується константою рівноваги  $K_1$  (л/моль) [схема (5)]. Другий етап [схема (6)] – це лімітуюча швидкість взаємодія адукту (XVIII) з субстратом (XVI). Цей процес завершується утворенням продукту реакції – похідного семикарбазиду (XVII) і регенерацією молекули розчинника. Швидкість реакції на даному етапі визначається бімолекулярною константою швидкості  $k_2$  [л/(моль·с)]. Звідси ефективна константа швидкості  $k_s$  [л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)] буде виражатися рівнянням (7):

$$k_s = K_1 \cdot k_2. \quad (7)$$

Порівняно малий вплив полярності середовища на спостережувану константу швидкості  $k$  в донорних розчинниках можна пояснити або незначною величиною такого

впливу на кожен етап процесу [схеми (5) і (6)], або тим, що цей вплив на різних стадіях рівний за величиною і протилежний за знаком, в результаті чого сумарний ефект незначний. Останнє більш ймовірно, оскільки краще відповідає механізму (5, 6). На фоні такої компенсуючої дії неспецифічної сольватації на реакцію утворення семикарбазидів і переважає вплив специфічної сольватації. В зв'язку з цим константи швидкості, що розраховані за рівнянням Кірквуда (1), мають дещо завищені значення. Цей факт, можливо, і позначився на якості кореляцій в рівняннях (2, 3).

Таким чином, донорні розчинники в реакції гідрозиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом виступають у ролі загальноосновних каталізаторів і неспецифічних розчинників. Вираз для спостережуваної константи швидкості реакції  $k$  [л/(моль·с)] матиме вигляд (8):

$$k = k_{o(n.p.)} + k_s \cdot m_s, \quad (8)$$

де  $k_{o(n.p.)}$  – розрахована за рівнянням Кірквуда (1) бімолекулярна константа швидкості реакції в неспецифічному розчиннику з тією ж величиною діелектричної проникності, що і донорний розчинник;  $k_s$  – константа швидкості третього порядку, яка характеризує потік, викликаний каталізом молекулами донорного розчинника як загальноосновного каталізатора [л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)];  $m_s$  – число моль донорного розчинника в 1 л (моль/л).

Розраховані за рівнянням (8) каталітичні константи швидкості  $k_s$  для реакцій в донорних розчинниках наведені в таблиці.

Підтвердженням специфічної взаємодії донорних розчинників в даній реакції є лінійна залежність між параметром  $S$  і  $\lg k_s$ :

$$S = (1.12 \pm 0.04) + (0.483 \pm 0.032) \lg k_s; \\ n = 10, r = 0.983, s = 0.060. \quad (9)$$

### Експериментальна частина

Гексан і гептан для кінетичних досліджень висушували пентаоксидом фосфору і переганяли над свіжою його порцією, потім другий раз – над натрієм. Циклогексан пропускали через колонку, верхня частина якої заповнена силікагелем, а нижня – активним оксидом алюмінію, далі переганяли над натрієм. Чотирихлористий вуглець очищали послідовним струшуванням з гідроксидом натрію і розведеною соляною кислотою, наступною осушкою свіжопрожареним хлоридом кальцію і пентаоксидом фосфору і дистиляцією. Бензол готували, як вказано в роботі [11]. Нітробензол ("ч. д. а.") сушили хлоридом кальцію і двічі переганяли у вакуумі. Ацетонітрил ("ч. д. а.") 3 год. кип'ятили з пентаоксидом фосфору, а потім двічі переганяли кожен раз над свіжою порцією  $P_2O_5$ , третій раз переганяли без осушувача. Метилацетат і етилацетат ("ч.") промивали насиченим водним розчином хлориду натрію, після чого протягом тижня сушили сульфатом магнію, потім двічі переганяли над  $P_2O_5$  і третій раз без осушувача. Діетиловий ефір і тетрагідрофуран ("ч.") очищали кип'ятінням з їдким калієм і перегонкою з ректифікаційною колонкою над натрієм. N,N-Диметилформамід ("ч.") 3-4 год. витримували при пониженому тиску в атмосфері азоту для видалення легколетучих амінів, відганяли першу фракцію і кип'ятили 2 год. з гексаметилендіізоціанатом (10 мл/л). Далі тричі фракціонували на ректифікаційній колонці з відбором фракції, що кипить при 55°C (20 мм рт. ст.). N,N-Диметилацетамід ("ч.") багаторазово (3-4 рази) дистильовали у вакуумі; збирали фракцію, що кипить при 84°C (32 мм рт. ст.). Диметилсульфоксид ("ч.") переганяли при пониженому тиску над оксидом барію, а потім двічі без осушувача; першу і останню фракції відкидали. Гідрозид дифенілфосфінової кислоти синтезували із відповідного хлорангідриду і гідрозин-гідрату в середовищі безводного бензолу [12, 13]. Фенілізоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням. Всі речовини мали фізико-хімічні константи, що відповідають літературним даним.

Контроль за швидкістю реакцій здійснювали за описаними раніше методиками [1, 14]. Кінетичні вимірювання проводили при  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ . Вихідна концентрація реагентів складала 0.625 ммоль/л. Точність одержаних результатів оцінювали за допомогою методів математичної статистики (довірлива ймовірність 0.95) [15].

## РЕЗЮМЕ

Визначено параметр  $S$  як кількісну міру впливу специфічної сольватації донорних розчинників на швидкість утворення семикарбазидів, який лінійно корелює із здатністю розчинників до утворення водневих зв'язків ( $pK_{\text{HB}}$ ), з донорними числами Гутмана ( $DN$ ) і загальною основністю розчинників Коппеля-Пальма ( $B$ ).

## РЕЗЮМЕ

Определён параметр  $S$ , являющийся количественной мерой влияния специфической сольватации донорных растворителей на скорость образования семикарбазидов, который линейно коррелирует со способностью растворителей к образованию водородных связей ( $pK_{\text{HB}}$ ), с донорными числами Гутмана ( $DN$ ) и общей основностью растворителей Коппеля-Пальма ( $B$ ).

## SUMMARY

The parameter  $S$ , which are a quantitative measure of the influence of specific solvating of donor solvents on the formation rate of semicarbazides, which correlate with the ability of solvents to form hydrogen bonds ( $pK_{\text{HB}}$ ), with Gutman donor numbers ( $DN$ ) and general basicity of Coppel-Palm solvents ( $B$ ) have been defined.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. Вып. 11. С. 2424-2432.
2. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. 258 с.
3. Reichardt D.C. // Angew. Chem. 1965. Bd 77. №1. S. 30.
4. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.:Химия, 1977. 359 с.
5. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 222 с.
6. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплотами их смешения с хлороформом // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. №1. С. 83-88.
7. Коппель И.А., Паю А.И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. 1974. Т. 11. Вып. 1. С.121-138.
8. Олейник Н.М., Литвиненко Л.М., Садовский Ю.С., Иголкина Б.Г., Попкова А.А., Терехова С.Е. О механизме каталитического действия оснований в реакции 2,4-динитрофенилацетата с аминами // Доклады АН СССР. 1973. Т. 213. №2. С.390-393.
9. Янчук Н.И. Исследование влияния среды на процесс образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 1625-1628.
10. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energy Relationships. London; New York: Plenum Press, 1972. P. 203-280.
11. Литвиненко Л.М., Греков А.П. Ацилирование аминопроизводных бифенила // Укр. хим. журн. 1954. Т. 20. №2. С. 194-203.
12. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. Вып. 10. С. 2194-2198.
13. Kreutzkamp N., Schindler H. // Arch. Pharm. 1960. Bd 293. S. 296-305.

14. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов// Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2663-2669.
15. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1969. 248 с.

**В.П. Бодров, Л.Г. Бодрова\*, В.В. Лазарюк\***

**\* - Тернопільський державний технічний університет ім. І. Пулюя**

УДК 669.018.25

## **ЗАЛЕЖНІСТЬ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСНЕННЯ КЕРМЕТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ТИТАНУ ТА НІОБІУ ВІД ВМІСТУ НІКЕЛЬ-ХРОМОВОЇ ЗВ'ЯЗКИ**

Кермети на основі карбіду титану, відомі як зносостійкі та окалиностійкі матеріали. Легування карбідної основи керметів карбідами перехідних металів дозволяє значно покращити їх жаростійкість, фізико-механічні властивості та розширити область використання [1,2].

Дослідження жаростійкості проведено для керметів із постійним вмістом легуючої добавки карбіду ніобію 10 (мас.)% і дисперсної добавки нітриду алюмінію 2 (мас.)% та змінним вмістом нікель-хромової зв'язки у межах 10-24 (мас.)% при постійному співвідношенні Ni : Cr =3:1.

Як характеристику жаростійкості використано величину питомого приросту маси зразків керметів при ізотермічному окисненні на повітрі. Випробування на жаростійкість у середовищі атмосферного повітря проведено згідно методики, що приведена у роботі [3].

В таблиці 1 наведені величини питомого приросту маси зразків  $g_0$  (кг/м<sup>2</sup>), отримані за час нагріву const (хв.) до температури ізотермічної витримки. При збільшенні температури і часу нагріву ці величини закономірно зростають для зразків з однаковою кількістю зв'язки. Цікаво відзначити, що при будь-якій з досліджених температур, (особливо високих), збільшення кількості зв'язки приводить до зменшення величини питомого приросту маси зразків при неізотермічному нагріві.

Таблиця 1

**Величини питомого приросту маси зразків керметів  $g_0$ , отримані за час нагріву зразка до температури ізотермічної витримки**

Вміст нікель-хромової зв'язки, %(мас.)	$g_0 \times 10^{-2}$ , кг/м <sup>2</sup> при температурі окиснення			
	1173 К	1223 К	1273 К	1373 К
10	2,01	2,97	2,53	4,06
18	1,76	1,98	1,93	3,21
24	0,43	0,31	0,34	1,47
const, хв.	55	65	60	80

На рис. 1 приведені кінетичні криві окиснення зразків при 1223 К та 1273 К, на яких вказаний повний питомий приріст маси зразків  $g_t$  з врахуванням зміни маси при нагріві зразків до даної температури. При температурі 1223 К збільшення кількості Ni-Cr зв'язки збільшує жаростійкість кермету. Але при T=1273 К кермет з 18 % NiCr зв'язки після шостої години має такий же питомий приріст маси, як і кермет з 10 % зв'язки.

На рис. 2 наведені кінетичні криві, на яких вказані величини питомого приросту маси зразків отримані тільки при ізотермічному нагріві зразків, тобто величина  $g = g_t - g_0$ . При температурах 1173, 1273 та 1373 К збільшення кількості зв'язки від 10 до 18 % приводить до погіршення жаростійкості кермету. При 1223 К жаростійкість кермету з 18% зв'язки дещо краща, ніж у кермету з 10 % зв'язки. Подібне явище впливу вмісту хрому на корозійну