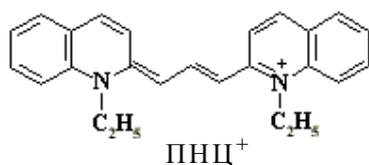


С.А. Шаповалов, М.А. Добрян, Т.В. Сахно, Я.С. Киселева

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ КАТИОНА ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрены агрегативные свойства пинацианола, а также способность его ионных ассоциатов взаимодействовать с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Обсуждена возможность использования ассоциатов пинацианола для количественного определения содержания анионных ПАВ в водном растворе.

Ассоциация между ионами различных классов красителей (разнородная ассоциация, или гетероассоциация) в растворах вызывает существенное изменение светопоглощения и представляет как теоретический, так и практический интерес [1]. Обращает на себя внимание ассоциация в водных системах, поскольку вода является средой, в которой взаимодействующие протолитические и агрегативные формы частиц проявляют уникальные спектрально-люминесцентные свойства [1, 2]. При определенных условиях ассоциат красителя может выполнять функцию аналитического реагента, цветового маркера, биозонда. Это находит применение в решении актуальных проблем в количественном анализе, биохимии, биомедицине, в новых разработках гелеоэнергетики, оптоэлектроники и других современных технологий [3]. Среди красителей своей способностью к гетероассоциации отличаются полиметиновые красители. Им присущи высокая интенсивность светопоглощения, способность образовывать в растворе устойчивые ионные формы. В их ряду исследователями разных научных направлений на протяжении многих лет пристальное внимание уделено пинацианолу (ПНЦ, однозарядный катион — (1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиний):



Первоначально ПНЦ синтезирован и испытан как стандарт черно-белого фотографического материала еще в начале XX века [4]. Последующие исследования связаны со спектральным изучением свойств ПНЦ в жидких средах различной природы — органических растворителях [5], растворах с добавками солей [6], предмицеллярных и мицеллярных системах [7, 8], фотоэмульсиях [9, 10]. В последние годы этот краситель привлекает внимание ученых, работающих в области физической, физико-орга-

нической, аналитической, биологической химии. В частности, ПНЦ применяется в изучении свойств биополимеров [11], стероидов [12], дендримеров [13], в разработке металлочувствительных голографических сенсоров [14], в исследовании олигомерных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [15] и сложных по строению липополисахаридов [16].

Ранее [17-19] установлена возможность взаимодействия катиона ПНЦ (Ct⁺) и его структурных аналогов с рядом органических анионов, результатом которого является образование в водных растворах ионных ассоциатов различного стехиометрического состава. Однако склонность ПНЦ к процессам молекулярной ассоциации еще исследована в недостаточной мере и требует дальнейшего изучения. Цель данного сообщения — более детально рассмотреть агрегативные свойства ПНЦ, а также способность его ассоциатов взаимодействовать с ионными ПАВ (в большей мере — с анионными), что может найти практическое применение в разработке новых способов количественного определения ПАВ в растворах.

В опытах использовали хлоридную соль пинацианола (торговая марка Sigma). Квалификация солей и неокрашенных реактивов — х.ч.; их дополнительную очистку не проводили. В достаточной чистоте красителей убеждались спектрофотометрически по известным значениям коэффициента молярного поглощения максимума полосы поглощения (λ_{max}) интенсивно окрашенных протолитических форм. Молекулы красителей считали полностью диссоциированными в водном растворе при всех используемых концентрациях. В качестве ПАВ использовали анионный додецилсульфат натрия (ДДСН) и катионный цетилпиридиний бромид (ЦПБ), которые содержали не менее 98 % основного вещества. Значения pH контролировали с помощью стеклянного электрода. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре непосредственно после приготовления фотометрируемых растворов на спектрофотометрах Hitachi-U 3210 или СФ-46. Погрешность определяемых зна-

чений λ_{\max} составляла ± 0.5 нм. Численные значения оптической плотности, положенные в основу расчетов равновесной константы димеризации (β_{20}), проверялись подчинению закону светопоглощения Бугера–Бера. Методика проведения измерений изложена в работах [17, 18, 20].

Агрегативные свойства ПНЦ. В водных растворах ПНЦ в интервале рН 3.5—9.5 преимущественно находится в виде однозарядного катиона (показатель константы диссоциации двухзарядного катиона 3.5 [21]), который существенно протонируется при рН < 2.5 и заметно гидролизуются при рН > 10.5. Процессы образования дикатиона или возникновения карбинольной формы сопровождаются нарушением резонансной системы и, как следствие, приводят к обесцвечиванию раствора.

Краситель имеет развитую колебательную структуру. Светопоглощение ПНЦ в воде зависит от собственной концентрации, поскольку краситель подвержен явно выраженной гомоассоциации. При $(4\text{--}8)\cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹ ПНЦ практически находится в мономерной форме, характеризующейся наиболее интенсивной длинноволновой полосой поглощения $\nu_{\max} = 16670$ см⁻¹ ($\lambda_{\max} = 600$ нм, так называемая α -полоса). При более высоких концентрациях ($1\cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹) усиливается поглощение полосы с $\nu_{\max} = 18180$ см⁻¹ ($\lambda_{\max} = 550$ нм, β -полоса), что свидетельствует об увеличении доли димеризованных частиц в системе. При концентрациях $1\cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ и более в спектре поглощения проявляется полоса с $\nu_{\max} = 19610$ см⁻¹ ($\lambda_{\max} = 510$ нм, γ -полоса), свойственная более агрегированным, чем димер, формам ПНЦ — Н-агрегатам [22].

На рис. 1 показаны спектральные изменения, свойственные гомоассоциации красителя. При увеличении концентрации ПНЦ светопоглощение раствора возрастает на всем спектральном диапазоне (кривые 1–9). Анализ изменений приводит к выводу об опережающем росте интенсивности β -полосы по отношению к α -полосе. Так, у кривых 1–6 преобладает интенсивность α -полосы, а у кривых 8, 9 — β -полосы. Такой ход кривых интерпретируется превращением мономера ПНЦ (Ct^+) в димер (Ct_2^{2+}) [22], при котором интенсивность α -полосы понижается, а β -полосы возрастает. Поскольку для рассмотрения процессов ионной ассоциации агрегация красителя имеет принципиальное значение, нами более детально изучены ее особенности.

Объединение между собой катионов ПНЦ можно представить схемой: мономер \rightarrow димер $\rightarrow \dots \rightarrow$ Н-агрегат (n -мер). Димеризация катиона ПНЦ описывается равновесием $2Ct^+ \rightleftharpoons Ct_2^{2+}$ с термодинамической константой $\beta_{20} = a_{Ct_2} \cdot a_{Ct}^{-2}$, где a_{Ct} и

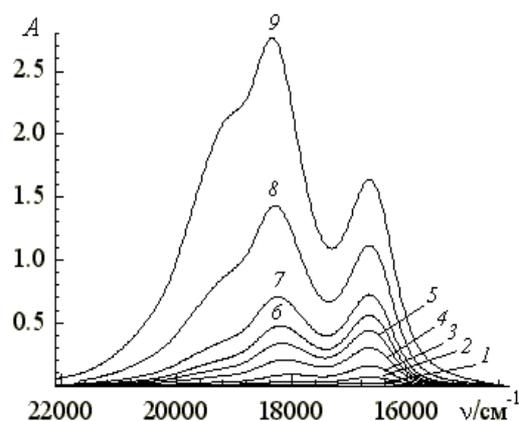


Рис. 1. Светопоглощение водного раствора ПНЦ. Концентрация ПНЦ, моль·л⁻¹: 1 — $5.0\cdot 10^{-7}$, 2 — $1.0\cdot 10^{-6}$, 3 — $2.0\cdot 10^{-6}$, 4 — $4.0\cdot 10^{-6}$, 5 — $6.0\cdot 10^{-6}$, 6 — $8.0\cdot 10^{-6}$, 7 — $1.0\cdot 10^{-5}$, 8 — $2.0\cdot 10^{-5}$, 9 — $4.0\cdot 10^{-5}$. рН 9.2. Раствор сравнения — вода; толщина поглощающего слоя 1.00 см; A — оптическая плотность, отн. ед.; ν — волновое число, см⁻¹.

a_{Ct_2} — активности мономера и димера соответственно (заряды частиц здесь и далее не указаны, размерность константы л·моль⁻¹). В условиях низкой ионной силы раствора (что соответствует условиям спектрофотометрических измерений) можно считать, что a_{Ct} практически равна $[Ct]$, а a_{Ct_2} соответствует $[Ct_2]$, тогда $\beta_{20} = [Ct_2] \cdot [Ct]^{-2}$, где квадратными скобками обозначены равновесные концентрации (молярная шкала) частиц. Величины $[Ct]$ и $[Ct_2]$ определяются с помощью спектрофотометрических данных. При начальных концентрациях (C) красителя $\leq 1\cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ содержанием частиц Ct_n при $n > 2$ можно пренебречь по сравнению с концентрациями мономера и димера, тогда: $C = [Ct] + 2[Ct_2]$. Для значения оптической плотности раствора при определенной длине волны (A_λ) в соответствии с принципом аддитивности светопоглощения: $A_\lambda = (\epsilon_{Ct} \cdot [Ct] + \epsilon_{Ct_2} \cdot [Ct_2]) \cdot l$, где ϵ_{Ct} , ϵ_{Ct_2} — коэффициенты молярного поглощения мономера и димера при выбранной длине волны λ , l — толщина поглощающего слоя, см. Тогда величина константы димеризации $\beta_{20} = (A_\lambda - \epsilon_{Ct} \cdot C \cdot l) \cdot (\epsilon_{Ct_2} \cdot l - 2\epsilon_{Ct} \cdot l) \cdot (C \cdot \epsilon_{Ct_2} \cdot l - 2A_\lambda)^{-2}$. Если $l = 1$ см, получаем: $\beta_{20} = (A_\lambda - \epsilon_{Ct} \cdot C) \cdot (\epsilon_{Ct_2} - 2\epsilon_{Ct}) \cdot (C \cdot \epsilon_{Ct} - 2A_\lambda)^{-2}$. Способ расчета, заключающийся в решении системы из двух уравнений при неизвестных переменных β_{20} и ϵ_{Ct_2} , для двух серий измерений (по 7 значений концентраций каждая) дал значение $\lg \beta_{20} = 4.79 \pm 0.06$.

Как следует из значения величины β_{20} , димеризация ПНЦ в воде происходит сильнее, чем у ряда других катионных красителей (родамина бЖ ($\lg \beta_{20} = 3.35 \pm 0.01$), метилового фиолетового ($2.66 \pm$

0.01), сафранина Т (2.41 ± 0.01), метиленового голубого (3.70 ± 0.01) [23], родамина Б (2.98 ± 0.03) [24]). В ряду структурных аналогов по склонности к димеризации ПНЦ уступает лишь некоторым тиакрбоцианиновым красителям (например, константа димеризации 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианина достигает $2.4 \cdot 10^5$ [25]).

Как показали квантово-химические расчеты (процедура МОРАС 2000 [26, 27], пространственная оптимизация методом АМ1, градиент сходимости двух последовательных итераций — не более 1 кДж/моль; общие принципы их осуществления применительно к структурам красителей и их ионных ассоциатов изложены в [28]), димер St_2^{2+} , в котором этильные радикалы взаимодействующих катионов расположены встречно друг другу (так называемый *транс*-димер, рис. 2), оказывается более энергетически выгодным по сравнению с *цис*-димером (этильные радикалы двух катионов направлены в одну и ту же сторону). В *транс*-димере плоскости катионов практически компланарны (расстояние между выделенными атомами 3.9 Å, угол между отмеченными атомами с вершиной в центре полиметиновой цепи составляет 33.9° , рис. 2), в то время как для *цис*-димера не удается определить какое-либо одно доминирующее строение. В последнем случае возможны несколько геометрически различающихся взаимных расположений двух катионов, характеризующихся, однако, примерно одинаковым значением общей энергии (превышающей таковую для *транс*-димера). Иными словами, энергия “безразлична” к геометрии *цис*-димера, поэтому случай *транс*-димеризации ПНЦ оказывается более предпочтительным. Попутно отметим, что экспериментально

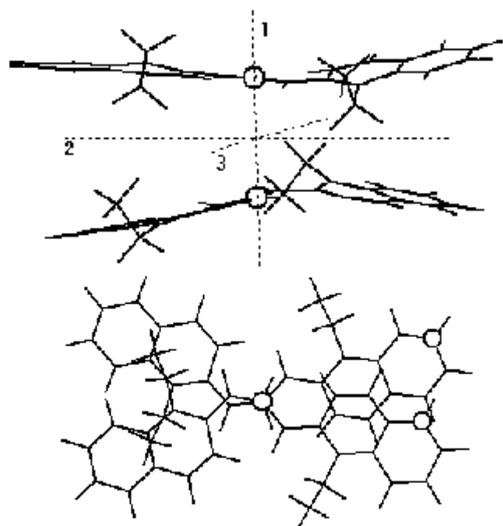


Рис. 2. Расположение катионов ПНЦ в *транс*-димере.

наблюдаемые процессы Н-агрегации ПНЦ в водном растворе можно представить вариантом последовательного (один над другим) *транс*-объединения частиц красителя.

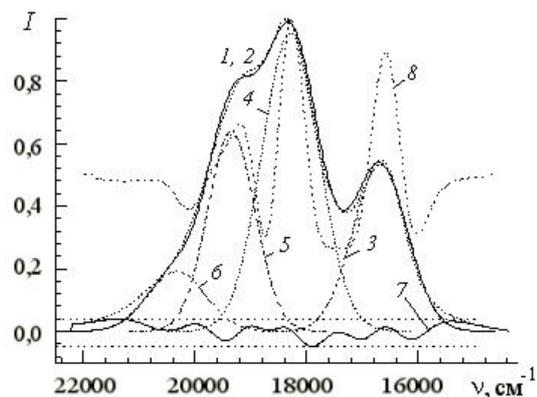


Рис. 3. Нормированный спектр поглощения раствора ПНЦ (концентрация ПНЦ $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$): 1 — экспериментально наблюдаемое светопоглощение; 2 — суммарная кривая полос поглощения 3, 4, 5, 6; 7 — разностная кривая полос 1 и 2; 8 — производная 2-го порядка полосы 1. I — интенсивность светопоглощения, отн. ед.

Агрегаты более высоких порядков не удается наблюдать при высоких концентрациях красителя в водном растворе по причине недостаточной растворимости ПНЦ. Тем не менее сложная форма спектра свидетельствует об их присутствии уже при содержаниях $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$. По нашим данным, полученным деконволюцией нормированного спектра (модель деконволюции — равнополосный гауссиан, нахождение расположения максимумов с помощью производной 2-го порядка), кривая светопоглощения ПНЦ состоит из четырех перекрывающихся полос (рис. 3). Правомерность деконволюции на 4 полосы также подтверждается практическим совпадением экспериментально фиксируемой формы спектра (кривая 1) с суммарным контуром (2) кривой светопоглощения. О последнем также свидетельствует узкий коридор разности их интенсивностей (кривая 7) — от -0.039 до $+0.032$ ед. Характеристики полос поглощения нормированного спектра приведены в таблице (полосы I, II, III, IV соответствуют кривым 3—6 на рис. 3). Из данных таблицы следует, что при указанной концентрации ПНЦ в растворе заметно содержание более агрегированных, чем димер, частиц. Так, на долю полос III и IV приходится примерно треть общего светопоглощения ПНЦ, в то время как поглощение α -полосы составляет только $\approx 23\%$. Полученные нами данные дополняют наблюдения авторов работ [21, 22].

Характеристики полос поглощения нормированного спектра ПНЦ (концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹)

Характеристика	Полоса				
	I	II	III	IV	Суммарная
ν_{\max} , см ⁻¹	16680	18280	19360	20329	16660, 18360
λ_{\max} , нм	599.5	547.0	516.5	492.1	600.2, 544.7
I , отн. ед.	0.5319	0.9532	0.6374	0.1920	1.000, 0.547
Полуширина полосы, см ⁻¹	1122	1190	1008	1210	—
Площадь полосы, см ⁻¹	635.83	1190.67	683.09	246.90	2756.49
(доля от суммарной, %)	(23.07)	(43.20)	(24.78)	(8.96)	(100.0)

Взаимодействие ПНЦ и его гетероассоциатов с ионными ПАВ. Нами установлено, что светопоглощение ПНЦ зависит от содержания ПАВ в растворе, однако взаимодействие ПНЦ с катионными и анионными ПАВ имеет разный характер. Так, добавка катионного ЦПБ вплоть до создания предмицеллярных концентраций практически не меняет форму спектра ПНЦ (нами создавались концентрации ПНЦ $1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹). Этот факт указывает на то, что между катионом красителя и ЦПБ каких-либо соединений не образуется, очевидно, вследствие взаимного электростатического отталкивания частиц. Спектры ПНЦ практически не изменяют своей формы даже при мицеллярных (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) у ЦПБ составляет $(6.6$ – $9.0) \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ [29]) содержаниях ЦПБ. Напротив, взаимодействие ПНЦ с анионным ДДСН в предмицеллярной области концентраций (ККМ у ДДСН составляет $8.5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ при 293 К [29]) может приводить к образованию соединений типа ПНЦ⁺+ДДС, что согласуется с данными о взаимодействии красителей с противоионами ПАВ [30]. Однако при мицеллярных содержа-

ниях ДДСН (и близких к ним) эти соединения разрушаются за счет сольубилизации цианина на поверхности гомомицелл. Нами установлено, что такая ситуация наблюдается независимо от значения начальной концентрации ПНЦ. Так, на рис. 4 приведены подобные спектральные изменения для раствора ПНЦ с концентрацией $2.7 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹, а на рис. 5 — с концентрацией $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. В первом случае в растворе преобладает мономерная форма ПНЦ, а во втором доля димера ПНЦ сопоставима с долей мономера (ср. кривую 1 на рис. 5 с кривыми 6 и 7 на рис. 1). Однако независимо от разницы в “стартовых условиях” при содержаниях ДДСН \geq ККМ_{ДДСН} формы кривых светопоглощения ПНЦ в обоих случаях практически совпадают (кривые 5 на рис. 4 и 5). Сходен и ход спектральных изменений: с постепенным увеличением содержания ДДСН наблюдается формирование длинноволновой α -полосы ПНЦ (кривые 4, 5 на рис. 5). Таким образом, спектр мицеллярных растворов ДДСН аналогичен спектру катиона ПНЦ, но несколько bathochrome смещен.

Ранее установлено, что ПНЦ склонен вступать

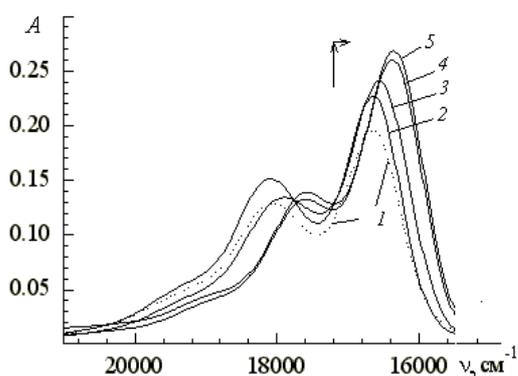


Рис. 4. Светопоглощение в системе ПНЦ + ДДСН. Концентрация ПНЦ: 1–5 — $2.7 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹; ДДСН: 1 — 0; 2 — $4.0 \cdot 10^{-4}$; 3 — $5.0 \cdot 10^{-4}$; 4 — $6.0 \cdot 10^{-4}$; 5 — $9.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. pH 5.9, раствор сравнения — вода, толщина поглощающего слоя 1.00 см.

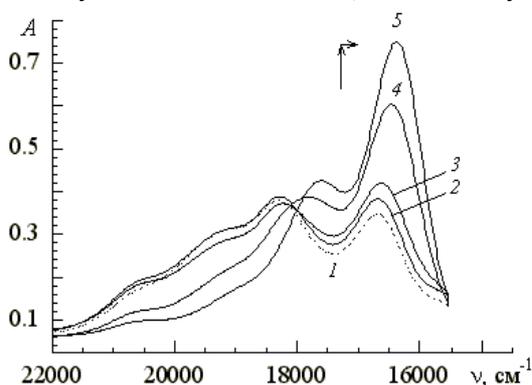
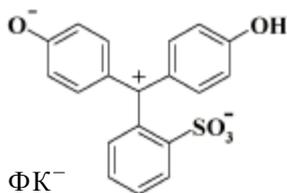


Рис. 5. Светопоглощение в системе ПНЦ + ДДСН. Концентрация ПНЦ: 1–5 — $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; ДДСН: 1 — 0; 2 — $9.0 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2.0 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2.0 \cdot 10^{-2}$; 5 — $4.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. pH 5.9, раствор сравнения — вода, толщина поглощающего слоя 0.20 см.

во взаимодействие с противоположно заряженными анионами разных классов красителей. Результатом является образование ионных ассоциатов разной стехиометрии, зависящей от зарядов противоионов и их концентраций. Так, установлено образование сульфоталейновых и оксиксантеновых ассоциатов состава $Ct^+ \cdot HAn^-$ и $(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$ (где HAn^- и An^{2-} — одно- и двухзарядные анионы красителей), имеющих разную устойчивость [18, 19]. Примечательно, что добавки ЦПБ или ДДСН к ассоциатам указанного состава вызывают разрушение последних. Во всех случаях в спектрах поглощения обнаруживается восстановление форм полос каждого из красителей. Среди сульфоталейновых ассоциатов ПНЦ своим неочевидным характером спектральных изменений обращает на себя внимание система ПНЦ + феноловый красный (ФК) + ионное ПАВ:



Поскольку это явление может представить практический интерес, то оно изучено нами подробнее применительно к ассоциату $ПНЦ^+ \cdot ФК^-$. Создавались разные концентрации цианина ($5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹), сульфоталеина ($1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) и ПАВ (от $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ до мицеллярных) при различных комбинациях. Оказалось, что величина оптической плотности при фиксированной длине волны A_λ и неизменных концентрациях обоих красителей возрастает с увеличением содержания ЦПБ или ДДСН (рис. 6) в растворе. Эти спектральные изменения

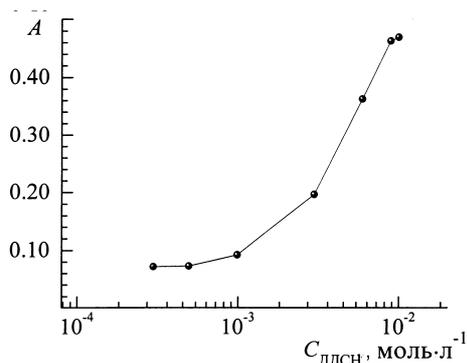


Рис. 6. Зависимость светопоглощения раствора, содержащего ПНЦ, ФК, ДДСН, от концентрации ДДСН. Концентрация ПНЦ $4.86 \cdot 10^{-6}$, ФК — $7.14 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. рН 4.2, длина волны 608 нм, раствор сравнения — вода, толщина поглощающего слоя 1.00 см.

более рельефны для длинноволновой полосы ПНЦ, поскольку именно она имеет наиболее высокую интенсивность поглощения. Характерной особенностью обнаруженных эффектов в системах с ДДСН является наличие концентрационных участков, где имеется линейная зависимость величины A_λ от содержания ионного ПАВ. Подобные зависимости $A_\lambda = f(C_{\text{ПАВ}})$ могут быть положены в основу разработок как количественных и тестовых определений ионных ПАВ в растворе, так и методов оценки величины ККМ для ряда анионных ПАВ (что является предметом отдельного исследования). Так, опираясь на приведенные выше данные, еще предстоит выяснить, при каких условиях (степень агрегированности ПНЦ, концентрации противоиона и т.п.) аналитический эффект определений достигается в наибольшей мере. Однако уже ясно, что выгодной особенностью подобных разработок может оказаться сочетание весьма высокой чувствительности (на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹) цветной реакции и ее контрастности, которая обеспечивается наличием в растворе двух красителей, обладающих хорошо спектрально разрешенными полосами поглощения (для $ФК^-$ в водном растворе $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм). Последнее обстоятельство важно для тестовых определений, поскольку оно благоприятствует визуальной индикации аналитического сигнала.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто агрегативні властивості пінаціанолу, а також здатність його йонних асоціатів взаємодіяти з поверхнево-активними речовинами (ПАР). Обговорено можливість використання асоціатів пінаціанолу для кількісного визначення вмісту аніонних ПАР у водному розчині.

SUMMARY. The aggregative properties of pinacyanol have been considered as well as ability of its associates to the interaction with ionic surfactants. The useful of pinacyanol associates was discussed for the quantitative determination of anionic surfactants in aqueous solutions.

1. *Ищенко А.А., Шаповалов С.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -**71**, № 5. -С. 557, 578.
2. *Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов.* -М.: Наука, 2003.
3. *Ishchenko A.A.* // Polym. Adv. Technol. -2002. -**13**, № 10-12. -P. 744—752.
4. *Hitchins A.B.* // J. Franklin Inst. -1917. -**184**, № 2. -P. 179—203.
5. *Sheppard S.E., Brigham H.R.* // J. Amer. Chem. Soc. -1944. -**66**, № 3. -P. 380—384.
6. *Merrill R.C., Spencer R.W.* // Ibid. -1950. -**72**, № 7. -P. 2894—2899.

7. Herzfeld S.H. // J. Phys. Chem. -1952. -**56**, № 8. -P. 959—963.
8. Corrin M.L., Harkins W.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -**69**, № 3. -P. 679—683.
9. Mukerjee P. // Anal. Chem. -1956. -**28**, № 5. -P. 870—873.
10. Herz A.H. // Adv. Coll. Interface Sci. -1977. -**8**, № 4. -P. 237—298.
11. Mitra A., Chakraborty A.K. // Ind. J. Chem. Sect. A.: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor., Anal. Chem. -1998. -**37**, № 5. -P. 418—422.
12. Li Y., Dias J.R. // Chem. Rev. -1997. -**97**, № 1. -P. 283—304.
13. Teobaldi G., Zerbetto F. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**, № 24. -P. 7388—7393.
14. Mayes A.G., Blyth J., Millington R.B. et al. // Anal. Chem. -2002. -**74**, № 15. -P. 3649—3657.
15. Laschewsky L., Wattebled M., Arotcarena J.-L. et al. // Langmuir. -2005. -**21**, № 16. -P. 7170—7179.
16. Mitra A., Nath R.K., Biswas S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. -2006. -**178**, № 1. -P. 98—105.
17. Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мчедлов-Петросян Н.О. и др. // Докл. НАН Украины. -1999. -№ 2. -С. 156—161.
18. Шаповалов С.А. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 3. -С. 25—29.
19. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. -2005. -**79**, № 3. -С. 565—570.
20. Иценко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. РАН. -1997. -№ 5. -С. 950—955.
21. Herz A.H. // Photogr. Sci. Eng. -1974. -**18**, № 2. -P. 207—215.
22. Sheppard S.E. // Rev. Modern Phys. -1942. -**14**. -Apr.-Jul. -P. 303—340.
23. Полуэктов Н.С., Бельтюкова С.В., Мешикова С.В. // Журн. аналит. химии. -1971. -**26**, № 6. -С. 1042—1047.
24. Адамович Л.П., Мельник В.В., Мчедлов-Петросян Н.О. // Журн. физ. химии. -1979. -**53**, № 2. -С. 356—359.
25. West W., Pearce S. // J. Phys. Chem. -1965. -**69**, № 6. -P. 1894—1903.
26. Stewart J.J.P. // J. Computat. Chem. -1989. -**10**, № 2. -P. 209—220.
27. Stewart J.J.P. MOPAC 2000. User's Manual. -New-York: Fujitsu Limited, 2000.
28. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А., Иванов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2006. -**49**, № 7. -С. 39—44.
29. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: Справочник. -Ленинград: Химия, 1979.
30. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 07.05.2007

УДК 536.631:722:665.289

Н.П. Горбачук, В.Р. Сидорко, Л.М. Куликов, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко, С.К. Шатских

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{HoGe}_{1.5}$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 51.54—1837 К

Впервые исследована теплоемкость и энтальпия $\text{HoGe}_{1.5}$ в широкой области температур. Получены значения основных термодинамических функций при стандартных условиях: $C_p^0(298.15 \text{ K}) = 64.78 \pm 0.26$; $S^0(298.15 \text{ K}) = 107.3 \pm 0.9$; $\Phi'(298.15 \text{ K}) = 59.2 \pm 0.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $H^0(298.15 \text{ K}) - H^0(0 \text{ K}) = 14337 \pm 72 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Температурные зависимости энтальпии германида ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$) в интервале температур 298,15—1178, 1178—1686, 1714—1837 К имеют вид: $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 63.34 \cdot T + 213190 \cdot T^{-1} - 20171$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 64.25 \cdot T + 399581 \cdot T^{-1} - 21246$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 118.04 \cdot T - 35193$ соответственно. Рассчитаны энтальпии и энтропии полиморфного превращения и плавления $\text{HoGe}_{1.5}$: $T_{\text{пр}} = 1178 \pm 15 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пр}} = 2.9 \pm 1.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пр}} = 2.5 \pm 1.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ и $T_{\text{пл}} = 1686 \pm 25 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 52.6 \pm 4.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пл}} = 31.2 \pm 2.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Редкоземельные металлы (РЗМ), их сплавы и соединения с другими элементами благодаря многообразию структурных типов являются источником новых материалов с широким спектром уникальных физико-химических свойств.

Являясь фундаментальными характеристика-

ми, термодинамические свойства соединений совместно со сведениями о строении диаграмм состояния представляют набор данных для прогнозирования фазовых равновесий в экспериментально неисследованных системах, понимания характера физико-химического взаимодействия компонен-

© Н.П. Горбачук, В.Р. Сидорко, Л.М. Куликов, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко, С.К. Шатских, 2008