

ким образом, природа аниона, практически не оказывая влияния на величину предельного диффузионного тока, в значительной мере определяет миграцию, вклад которой в процесс массопереноса в присутствии фтор-иона существенно выше, чем в других электролитах. Это и определяет высокие предельные плотности тока, характерные для этих электролитов.

1. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами.— М.: Химия, 1979.— 345 с.
2. Гордынский А. В., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И. Кинетика процесса электроосаждения меди из фторсодержащего электролита.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 12, с. 1262—1264.
3. Мурашова И. В., Помосов А. В., Юхова Н. Р. Об экспериментальном определении предельной диффузионной плотности тока электроосаждения меди.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, 23, № 7, с. 869—871.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий С. А. Введение в электрохимическую кинетику.— М.: Высш. школа, 1975.—176 с.
5. Шведова В. П. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях.— М.: Атомиздат, 1971.—288 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
1 февраля 1983 г.

УДК 541.12.017:535.012

## ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА НА МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БУТИРАТЫ НАТРИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Т. А. Мирная, В. Д. Присяжный

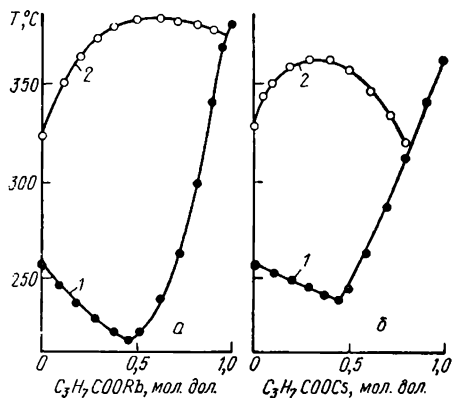
Ряд солей низших алкановых кислот при температуре плавления  $T_{пл}$  образуют ионные мезофазы или ионные жидкие кристаллы. Мезофазы характеризуются определенным температурным интервалом существования  $\Delta T = T_{пр} - T_{пл}$ , где  $T_{пр}$  — температура просветления расплава, при которой происходит переход жидкий кристалл — изотропный расплав.

Структура, термодинамические и транспортные свойства индивидуальных щелочных солей низших карбоновых кислот были детально изучены [1, 2]. На основании этих исследований сделано предположение, что основной структурной единицей ионной мезофазы является жидкокристаллический домен, представляющий собой столбчатую последовательность электростатических параллельных слоев катионов и карбоксильных групп, удерживающих вместе легко разупорядочиваемые алкановые цепочки карбоксилат-анионов. Жидкокристаллические свойства смешанных ионных расплавов, содержащих карбоксилат-анион, до сих пор не изучались.

Мы исследовали термическое поведение бинарных систем  $C_3H_7COONa-C_3H_7COORb$  (1) и  $C_3H_7COONa-C_3H_7COOCs$  (2), в которых только бутират натрия является мезоморфным. Соли синтезировали по методике [3], сушили тщательно в вакууме при  $150^\circ$  48 ч, хранили в эксикаторе над  $P_2O_5$ . Все измерения проводили в атмосфере очищенного аргона. Температуру плавления и просветления определяли по кривым нагревания и охлаждения, которые записывали на дериватографе ОД-102 (МОМ, Венгрия). Для идентификации переходов мезофаза — изотропный расплав исследовали пропускание поляризованного света на поляризационном микроскопе «Ампливал» в отраженном свете с фотоэлектрической приставкой и высокотемпературным нагревательным столиком.

Рост  $T_{пр}$  и увеличение  $\Delta T$  по мере замены катиона  $Na^+$  на катионы  $Rb^+$  или  $Cs^+$  отражает рост упорядоченности мезофазы (рисунок). По-

скольку в смешанных молекулярных жидких кристаллах добавление к мезоморфному компоненту немезоморфного всегда приводит к снижению  $T_{пр}$  [4], то в данном случае аномальный ход  $T_{пр}$  связан, по-видимому, с изменением природы межионных взаимодействий при образовании бинарного мезоморфного расплава. Образование смешанного ионного расплава с общим анионом по модели, описанной в [5], сопровождается нарушением симметрии силового поля катионов, в результате чего усиливается связь катиона с большей плотностью заряда



( $\text{Na}^+$ ) с анионом. Упрочение связи катиона  $\text{Na}^+$  с бутират-анионом повышает термическую стабильность мезофазы. Последующее уменьшение  $\Delta T$  мезофазы вплоть до полного ее исчезновения происходит вследствие значительного разбавления мезоморфного компонента не-

Температура равновесий кристалл — мезофаза (1) и мезофаза — изотропный расплав (2) в системах: а —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa} - \text{C}_3\text{H}_7\text{COORb}$ ; б —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa} - \text{C}_3\text{H}_7\text{COOCs}$ .

мезоморфным, причем в случае системы (2) мезофаза исчезает при меньших концентрациях немезоморфного компонента, чем в случае системы (1), то есть разрушающее мезофазу действие катиона тем сильнее, чем меньше плотность его заряда и больше размер.

Таким образом, в бинарных расплавах с общим карбоксилат-анионом возможно изменение температурных границ мезофазы за счет изменения характера межионных взаимодействий.

1. Ubbelohde A. R. Organic ionic melts a novel class of liquids.— Rev. int. Htes Temp. et Réfract., 1976, 13, p. 5—10.
2. Investigation of the thermal behaviour of fatty acid sodium salts / J. Roth, T. Meisel, K. Seybold, Z. Halmos.— J. Therm. Anal., 1976, 10, N 12, p. 223—232.
3. Duruz J. J., Michels H. J., Ubbelohde A. R. Molten fatty acid salts as model ionic liquids. 1. Thermodynamic and transport parameters of some organic sodium salts.— Proc. Roy. Soc. Lond. Ser., A, 1971, vol. 322, p. 281—299.
4. Gray G. W. Molecular structure and properties of liquid crystals.— New York: Acad. Press, 1962.—314 p.
5. Forland T. An investigation of the activity of calcium carbonate in mixtures of fused salts.— J. Phys. Chem., 1955, 59, N 2, p. 152—156.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
8 июля 1982 г.

УДК 542.61:546.05'832

## ОТДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ОТ ГАФНИЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Т. Т. Митюрева, Б. И. Данильцев, И. А. Шека, П. В. Дюнов, А. В. Кошель

В промышленном способе разделения циркония и гафния из нитратно-хлоридных растворов экстракцией трибутилфосфатом гафний остается в водной фазе вместе с титаном, кремнием, железом, алюминием, кальцием, магнием и другими примесями. В процессе извлечения гафния из водной фазы существующими методами и последующего концент-