

5. *Алкилирование* бензола олефинами / М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендерова, Т. В. Прокофьева.— М.: Госхимиздат, 1957.— 119 с.
6. *Юкельсон Н. И.* Технология основного органического синтеза.— М.: Химия, 1968.— 506 с.
7. *Кудра О. К., Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н.* Радионуклидный метод определения чисел переноса в двойных системах и индивидуальных растворителях.— Журн. неорганич. химии, 1963, 8, № 7, с. 1737—1740.
8. *Карапетян Ю. А.* Кислотно-основное взаимодействие и механизмы переноса тока в двойных системах, образованных хлоридами Sb (III), Sb (V), Fe (III), Sn (IV) и алифатическими спиртами и уксусной кислотой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1971.— 19 с.
9. *Волков Б. В.* О влиянии хлористого водорода на состав соединения $AlCl_3$ с ароматическими углеводородами.— Хим. пром-сть, 1957, № 1, с. 20—23.
10. *Усанович М. И.* Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований.— Алма-Ата: Наука, 1970.— 321 с.
11. *Басов В. П., Шаталова М. И.* Исследование влияния $SbCl_3$ на свойства каталитического комплекса и процесс алкилирования бензола.— Хим. пром-сть, 1977, № 9, с. 68.

Киевский
политехнический институт

Поступила 29.10.81
Вторично — 23.03.83

УДК 541.49+547.469.3.

КОМПЛЕКСЫ Cu (I) С N-н-ДЕЦИЛ-3-ОКСИПИРИДИНИЙХЛОРИДОМ

В. И. Сорокин, В. И. Супрунчук

N-н-децил-3-оксипиридинийхлорид (ДПХ) известен как ингибитор кислотной коррозии черных и цветных металлов [1]. В кислых средах ДПХ вызывает аномально высокие выходы меди по току (ВТ). Так, в 1 н. H_2SO_4 при скорости вращения медного дискового электрода 3000 об/мин анодный ВТ в присутствии ДПХ составляет 200 %, в то время как в неингибированной 1 н. H_2SO_4 в этих же условиях не превышает 120 % [2]. Можно предположить, что это связано с образованием устойчивых комплексов ДПХ с ионами Cu(I). Подобное явление отмечено ранее для диметилполтиомочевины [3].

Комплексообразование Cu (I) с ДПХ изучали потенциометрически с использованием индикаторного электрода из осочистой меди. Э. д. с. гальванической цепи $Ag|AgCl||CuCl, 0,1 \text{ н. } NaClO_4(HClO_4), ДПХ|Cu$ измеряли высокоомным потенциометром. Наступление равновесия в системе определяли по неизменяющемуся во времени потенциалу медного электрода. Опыты проводили при температуре $25 \pm 0,1^\circ$ в атмосфере очищенного водорода в интервале pH 0,5—3,0. Подробнее методика эксперимента описана в работе [3].

Измеренные значения ΔE представляют алгебраическую сумму потенциалов медного электрода в растворе 0,0005 н. $CuCl + 0,01 \text{ HCl}$ в присутствии ДПХ и без него. Поэтому при всех расчетах функции закомплексованности учитывали равновесную концентрацию ионов одновалентной меди $[Cu_0^+]$ согласно реакции $CuCl^{1-n} \rightleftharpoons Cu^+ + nCl^-$. В итоге расчетная формула имеет вид:

$$\lg \Phi = \lg ([Cu(ДПХ)_n] - [Cu_p^+]) - \lg [Cu_0^+] + \Delta E/0,059.$$

Равновесную концентрацию ионов Cu (I) рассчитывали по значению константы нестойкости хлоридного комплекса [4]. Поскольку образующиеся комплексы Cu (I) с ДПХ имеют достаточно высокую прочность, равновесная концентрация ионов меди $[Cu_p^+]$ при расчете функции закомплексованности не учитывалась.

Рассчитанные по экспериментальным значениям ΔE зависимости закомплексованности ионов Cu (I) от концентрации ДПХ и pH представлены на рис. 1. Зависимость логарифма закомплексованности от логарифма концентрации ДПХ имеет прямолинейный характер в до-

статочно широком интервале концентраций. Наклон прямых при рН 1 и 2 одинаков и равен 1 (кривые 1 и 2). Это свидетельствует об образовании единственного комплексного соединения Cu(I) с ДПХ простейшего состава 1:1. В то же время при одинаковой концентрации ДПХ величина закомплексованности при рН 1 на порядок выше, чем при рН 2, что свидетельствует об участии ионов водорода в реакции комплексообразования. Тангенс угла наклона прямой $\lg[\text{Cu(ДПХ)}_n]/$

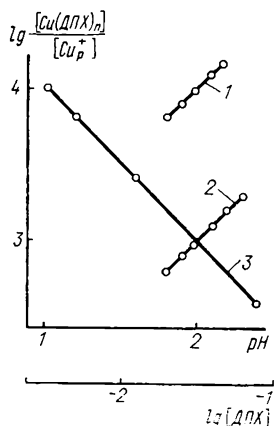


Рис. 1. Зависимость закомплексованности ионов Cu^+ от логарифма концентрации (моль/л) ДПХ при рН 1 (1), 2 (2) и от рН при $C_{\text{ДПХ}} = 0,035 \text{ М}$ (3).

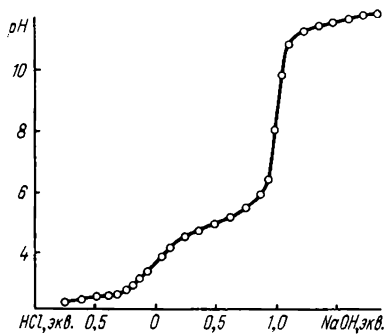


Рис. 2. Кривая рН-метрического титрования 0,01 М ДПХ.

$/[\text{Cu}_p^+]$, рН (кривая 3), равный 1, указывает на то, что при образовании молекулы комплексного соединения поглощается один ион водорода.

Как следует из кривой рН-метрического титрования раствора ДПХ соляной кислотой и NaOH (рис. 2), имеется только одна буферная область в интервале рН 4—5,5, отвечающая равновесию $[\text{ДПХ}]\text{Cl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons [\text{ДПХ}]\text{OH} + \text{NaCl}$. Константа диссоциации ДПХ, рассчитанная по методу [5], составляет $K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$.

Сопоставление данных рН-метрического титрования с результатами комплексообразования в области рН 1—3 позволяет сделать вывод, что диссоциация ДПХ по приведенной схеме не должна оказывать влияния в изученной области рН на закомплексованность Cu(I) вследствие отщепления ионов OH^- при более высоких значениях рН. Увеличение закомплексованности Cu(I) с уменьшением рН объясняется, по-видимому, тем, что реакция комплексообразования протекает в результате таутомерной перестройки гетероцикла [6] с последующим присоединением иона водорода к гетероатому и образованием комплексного соединения типа аммонийной соли.

Величина условной константы устойчивости комплекса меди (I) с *N*-*n*-децил-3-оксипиридинийхлоридом, вычисленная при рН 0, составляет $K_y = 1,6 \cdot 10^6$.

1. Ледовских В. М. К разработке гомополифункциональных ингибиторов кислотной коррозии на основе четвертичных солей пиридиния.—*Защита металлов*, 1982, 18, № 5, с. 798—800.
2. Сорокин В. И., Антропов Л. И. Анодный выход по току при растворении меди в кислых растворах с добавкой диметилглиоцимочевины.—*Укр. хим. журн.*, 1973, 39, № 8, с. 835—836.
3. Сорокин В. И., Супрунчук В. И. Диметилглиоцимочевинные комплексы меди (I).—*Там же*, 1979, 45, № 7, с. 664—666.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.—М.: Химия, 1979.—480 с.
5. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.—М.; Л.: Химия, 1964.—196 с.
6. Неницеску К. Д. Органическая химия.—М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—Т. 2. 715 с.

Киевский
политехнический институт

Поступила
30.12.82