

сидную керамику, приводящее к уменьшению концентрации ниобия в электролите и отсутствию на ЭСП изобестической точки, соответствующей равновесию $\text{NbCl}_6^{3-} \leftrightarrow \text{NbCl}_6^{2-}$. Бескислородные соединения ниобия (V) образуются в ходе электроокисления расплавов, содержащих ионы Nb(III) или Nb(IV), при потенциалах $-0.4 \div -0.5$ В (относительно хлорного электрода сравнения). Введение NbCl_5 в хлоридный расплав также приводит к образованию комплексов ниобия (V), NbCl_6^- . Однако, увеличение концентрации ионов Nb(V) в электролите приводит к их частичному разложению.

Основным продуктом хлорирования оксидов ниобия газообразным хлором являются кислородсодержащие соединения ниобия (V), NbOCl_4^- . В случае, когда в качестве хлорирующего агента для хлорирования NbO и NbO_2 использовался хлороводород, средняя степень окисления ниобия в расплаве была близка к четырем. ЭСП таких расплавов нами отнесены к поглощению комплексных ионов NbOCl_4^{2-} . Их электровосстановление приводит к образованию нерастворимых в электролите ниобиевых бронз, а продуктом анодного окисления подобных электролитов являются комплексы NbOCl_4^- .

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ИОДОГАЛОГЕНИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

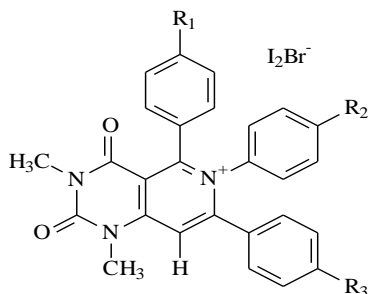
Бурыкин И.В., Черновьянц М.С., Красноперова И.В.

Южный федеральный университет

344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

При проведении исследований по созданию органических препаратов активного иода необходимо установление взаимосвязи между структурой органического галогенида и его способностью к образованию координационных соединений с молекулярным иодом, а также тенденцией изменения устойчивости иодогалогенидов в растворе и твердой фазе. В настоящей работе были получены и исследованы иодогалогениды на основе пиридиновых катионов конденсированных с урацильным циклом: I ($R_1=\text{H}$, $R_2=R_3=\text{NO}_2$), II ($R_1=\text{H}$, $R_2=R_3=\text{Br}$); III ($R_1=\text{H}$, $R_2=R_3=\text{OCH}_3$).

Для определения состава и устойчивости, образующихся иодогалогенидов готовили серии хлороформных растворов, в которых при постоянной концентрации галогенида $1.0 \cdot 10^{-4}$ М меняли концентрацию молекулярного иода – от недостатка до 3-5-кратного избытка. Каждая серия растворов снималась в интервале температур от 10 до 35 °С. Предварительно устанавливали коэффициент молярного светопоглоще-



ния молекулярного иода при данной температуре. Константы устойчивости органических иодогалогенидов и количество молекул иода, координируемых одной молекулой органического галогенида, рассчитывали с использованием концентрационной переменной – функции «среднеиодное число» ($\bar{n}(I_2)$) [1].

Результаты спектрофотометрического исследования термодинамической устойчивости иодогалогенидов органических катионов в хлороформном растворе представлены в таблице.

Соед.	lgβ						ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C		
I	2.62	3.38	4.47	4.68	5.02	5.66	200,6	761,6
II	3.09	3.38	3.52	3.56	3.67	4.22	74,80	322,2
III	2.59	2.71	3.14	3.32	3.43	3.72	90,25	366,5

Как видно из полученных данных наибольшее влияние на устойчивость иодогалогенидов органических катионов оказывает введение электроноакцепторной NO₂-группы в пара-положение фенильного кольца. Расчет термодинамических характеристик реакции комплексообразования (ΔH, ΔS) вели по уравнению:

$$-\ln \beta = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

Отрицательное значение ΔG позволяет рассматривать комплексообразование как самопроизвольный процесс. Основной вклад в устойчивость комплексов KtBr с I₂ вносит энтропийный эффект.

1. Черновьянц М.С., Подгорная Е.Б., Пышев А.И., Щербаков И.Н. Исследование влияния природы органического азотсодержащего катиона на возможность образования и устойчивость полииодидидных соединений // Журн. общ. химии. 1998. Т.6. №5. с.822.