

где H^{T_1} и H^{T_2} — смещения линий ДСТС для спектров ЭПР данного образца при температурах T_1 и T_2 .

Анализ показывает, что относительная ошибка измерения ΔH по выражению (5) уменьшается при увеличении температурного интервала $\Delta T = T_1 - T_2$ и использовании образцов с большей концентрацией лиганда (в этом случае увеличивается точность измерения H^{T_1} и H^{T_2}). На практике нижний предел (T_2) температурного интервала определяется качеством разрешения спектров ЭПР и для разных лигандов близок к 253 К, а верхний (T_1) — температурой кипения наиболее летучего компонента смеси.

Пример определения энтальпии
реакции экстраординации по данным ЭПР

Измеряемый параметр	Толуол + γ — пиколин	
	СuТФП	СuТ(o—C ₆ H ₄ F)П
$T_1 \pm 1\text{К}$	373	373
$T_2 \pm 1\text{К}$	313	313
$H(T_1) \pm 0,4 \text{ мм}$	8,1	8,5
$H(T_2) \pm 0,4 \text{ мм}$	12,1	15,2
$H_{11} \pm 7 \text{ мм}$	140	102
$-\Delta H \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$	1,7	2,6

Данные, показывающие возможности предлагаемой методики определения энтальпии экстраординации, приведены в таблице. Относительная ошибка измерения значений $-\Delta H$ методом ЭПР составляет 15—20 %, тогда как для таких малых энтальпий в спектрофотометрическом методе она около 100 % [2]. Анализ результатов таблицы показывает, что более прочная связь γ -пиколина с ионом меди образуется при комплексовании лиганда со фторзамещенным тетрафенилпорфином. Это можно объяснить повышением положительного заряда на металле вследствие акцепторного влияния галогена.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют об эффективности предлагаемой методики измерения термодинамических параметров широкого круга экстракомплексов порфиринов меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений.— Минск, 1968.
2. Гинзбург С. Ф., Бривина Л. П., Пономарев Г. П., Храпов В. В.— Коорд. химия, 1977, т. 3, № 12, с. 1779.
3. Сенюкова Г. А., Никитаев А. Т., Замараев К. И.— Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 6, с. 1556.
4. Глазков Ю. В., Врублевский А. И., Круглик Е. К., Качура Т. Ф.— ЖПС, 1981, т. 35, № 5, с. 865.
5. Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф.— ЖСХ, 1975, т. 16, № 6, с. 1082.
6. Гаммет Л. Основы физической органической химии.— М., 1972.

УДК 541.144.8+772.7

Н. В. ЛОГИНОВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО, В. В. СВИРИДОВ

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ФОТОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСИЙ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА В ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

Ранее [1] установлена высокая эффективность процесса химического усиления действия света за счет восстановления солями Ti (III) соединений висмута в фотослое. Это позволяет получать при химическом

проявлении в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} на слоях, содержащих большинство из исследованных соединений висмута, практически безвуальное черно-белое изображение из висмута. Наибольшая фотографическая чувствительность (ФЧ) при химическом проявлении (10^{-4} — 10^{-6} Дж/см²) достигается на слоях с оксигалогенидами висмута и некоторыми солями органических кислот (тарترات, цитрат, оксалат, ацетат).

В данной статье рассмотрены кинетические особенности химического проявления слоев, содержащих наиболее светочувствительные соединения висмута. Исследовались непрозрачные слои на основе дисперсий $BiOF$, $BiOCl$ I, $BiOBr$ I, $(BiO)_2CO_3$, $Bi(CH_3COO)_3$ (реактивные образцы марки «ч») в поливиниловом спирте. Размер частиц в этих образцах составлял 2000—8000 Å. Наряду с реактивными образцами использовались для приготовления фотослоев мелкодисперсные образцы $BiOCl$ II, $BiOBr$ II (размер частиц 200—300 Å), которые синтезировались по методике [3]. Методика приготовления, экспонирования и проявления слоев описана в [1].

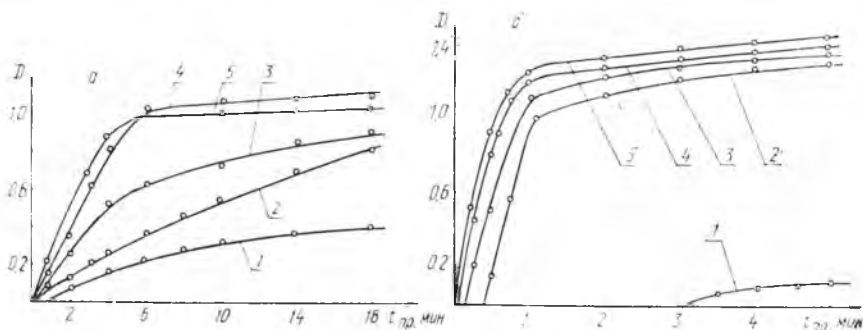


Рис. 1. Зависимость D от времени проявления в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} фотослоев на основе:

а — $BiOBr$ I необл. (1), обл.ч. УФ светом 1 с (2), 30 с (3), 180 с (4), 420 с (5); б — $BiOBr$ II необл. (1), обл.ч. УФ светом 1 с (2), 30 с (3), 180 с (4), 420 с (5)

Для указанных слоев, облученных УФ светом в течение различного времени, получены кривые зависимости плотности изображения D от времени проявления (рис. 1). Исследование показало, что экспонирование слоев приводит к сокращению индукционного периода реакции восстановления, протекающей при проявлении неэкспонированных слоев, и значительному увеличению скорости реакции после окончания индукционного периода*. Скорость химического проявления зависит от продолжительности предварительного облучения (см. рис. 1), химической природы соединений висмута (рис. 2), уменьшаясь в ряду $Bi(CH_3COO)_3 > BiOF > BiOCl$ I $> BiOBr$ I $> (BiO)_2CO_3$, и их дисперсности. Так, проявление экспонированных слоев на основе мелкодисперсных образцов $BiOCl$ II и $BiOBr$ II начинается практически сразу и за 2—3 мин формируется изображение с плотностью 1,2—1,4 при ФЧ $5 \cdot 10^{-6}$ Дж/см² для $BiOCl$ II и $1 \cdot 10^{-6}$ Дж/см² — для $BiOBr$ II. Более длительное проявление не приводит к повышению ФЧ этих слоев. Фотослои на основе крупнодисперсных образцов $BiOCl$ I (см. рис. 1, а) и $BiOBr$ I проявляются значительно медленнее и с индукционным периодом (30—80 с). Предельная ФЧ достигается за 7—10 мин проявления и она на порядок меньше, чем ФЧ слоев на основе соответствующих мелкодисперсных образцов. Величина вуали (D_0 — оптическая плотность темнового восстановления соединения висмута в слое) для всех исследовавшихся образцов зависит от времени проявления и при временах проявления, обеспечивающих предельную ФЧ слоев, лежит в пределах 0,05—0,3 в зависимости от при-

* Скорость реакции оценивалась как изменение D в единицу времени, т. е. $v = \Delta D / \Delta t$ [2].

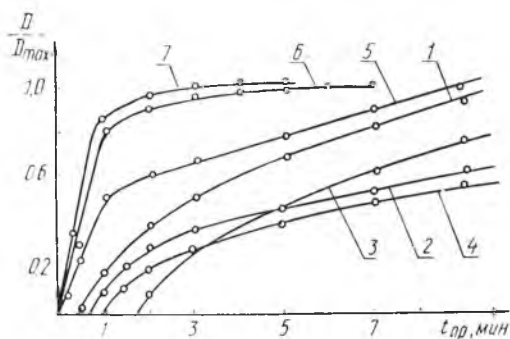
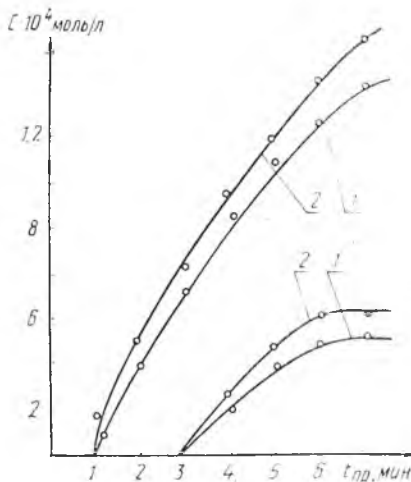


Рис. 2. Зависимость D/D_{max} от времени проявления в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} фотослоев на основе $BiOF$ (1), $BiOCl$ I (2), $BiOBg$ I (3), $(BiO)_2CO_3$ (4), Bi (III)-ацетата (5), $BiOCl$ II (6), $BiOBg$ II (7)

Рис. 3. Зависимость концентрации ионов Bi^{3+} , перешедших в процессе проявления в раствор проявителя, от времени проявления фотослоев на основе $BiOBg$ I (1), $BiOBg$ II (2), $BiOCl$ I (1'), $BiOCl$ II (2')



роды светочувствительного соединения висмута, а при длительном проявлении плотность может достигнуть предельных значений, получаемых при химическом проявлении экспонированных слоев.

В процессе исследования замечено, что непрозрачные слои на основе мелкодисперсных образцов оксигалогенидов в результате химического проявления становятся полупрозрачными, что свидетельствует о частичном растворении микрокристаллов в проявителе. Установлено*, что при проявлении слоев на основе мелкодисперсных образцов $BiOCl$ II и $BiOBg$ II концентрация висмута (III) в растворе проявителя достигает $\sim 10^{-3}$ моль/л, что составляет 20 % его содержания в слое (рис. 3). В случае проявления слоев на основе крупнодисперсных образцов $BiOCl$ I и $BiOBg$ I растворяется очень малое количество соли висмута (III) из слоя (4—5 %).

Согласно [4], причина более быстрого восстановления лучше растворимых солей может заключаться в существенной роли восстановления растворенной части светочувствительной соли (физическое проявление (ФП) через раствор).

Было проведено исследование зависимости вклада физического проявления через раствор в общий процесс проявления в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} для фотослоев на основе образцов $BiOBg$ и $BiOCl$, различающихся дисперсностью и степенью растворимости в проявляющем растворе, по методике [5]. Для слоев на основе крупнодисперсных образцов $BiOCl$ I и $BiOBg$ I этот вклад не превышает 0,5—1 %, а для мелкодисперсных — 4—5 %. Таким образом, поскольку вклад ФП через раствор относительно невелик для исследованных слоев, можно считать, что проявление слоев на основе дисперсии порошка соединения висмута в полимерном связующем в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} в основном представляет каталитическую реакцию, протекающую на границе раздела «светочувствительная соль — продукт фотолиза» с участием твердой соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. — Ж. науч. и прикл. фототгр. и кинематогр., 1984, т. 29, № 4, с. 293.
2. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. — Л., 1980.

* Концентрация ионов Bi^{3+} в растворе проявителя определялась фотоколориметрически по методике [3].

3. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута.— М., 1953.
4. James T. H.— J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 464.
5. Ныш Г. В., Трушина Л. Ф., Савельев Г. Г. Выяснение доли физического проявления при химическом проявлении несеребряных фотослов на основе оксалата меди (II).— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1602-75. Деп. от 09.05.75.

УДК 541.183.12 : 541.49

О. Р. СКОРОХОД, Р. К. КИЩУК

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АКТИВНОГО УГЛЯ АГ-5

Модификация многих материалов путем введения в их структуру при синтезе сорбентов или в готовый продукт хелатообразующих групп является одним из способов повышения избирательности процесса сорбции [1—3]. Менее изученным и мало распространенным является способ модифицирования путем сорбции из растворов органических аналитических реагентов. Активный уголь — сорбент пористый, обладающий большой удельной поверхностью и способный к сорбции органических соединений, в этом отношении представляется весьма интересным.

С целью получения хелатного сорбента на основе угля нами изучен процесс сорбции на активном угле из растворов ксиленолового оранжевого, 8-оксихинолина, пиридина — реагентов, широко используемых в химическом анализе для разделения и определения металлов; выбраны условия получения на их основе хелатного сорбента и исследована сорбция ряда металлов (медь, кадмий, цинк, никель).

В работе использовался уголь АГ-5 следующей характеристики: основной размер зерен 1,5—2,5 мм; насыпная масса 0,45 г/см³; объем пор общий 0,8—1,06 см³/г, микропор 0,32—0,42, переходных пор 0,12—0,23, макропор 0,41—0,52 см³/г; содержание золы 8 %. Для удаления зольных компонентов промышленные образцы угля предварительно обрабатывали 20 %-ной HCl в течение 2 ч на кипящей водяной бане, затем отмывали горячей водой до полного удаления Cl-ионов и высушивали при 105 °С. Органические реагенты марки х. ч. и ч. д. а. дополнительно не очищались. Растворителем служили вода и водно-этанольные растворы.

Активный уголь — сорбент, не набухающий ни в воде, ни в органических растворителях, и поэтому сорбция органических реагентов рассматривается как поверхностный процесс, результат проявления сил Ван-дер-Ваальса, а не как распределение вещества между раствором фазы сорбента и внешним раствором.

Значительная пористость угля обусловила способность проникновения молекул разных размеров, и поэтому емкость по отношению к изу-

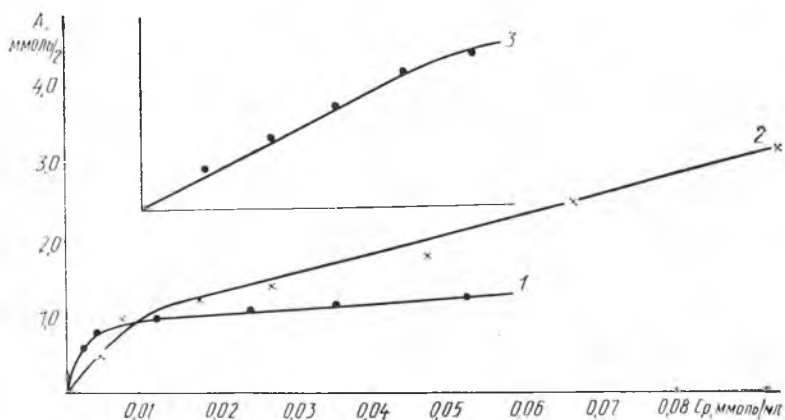


Рис. 1. Изотермы сорбции 8-оксихинолина (1), пиридина (2) и ксиленолового оранжевого (3) на угле АГ-5