

Интересно при этом отметить, что при получении обращенного изображения увеличение времени проявления не ведет к постепенному росту величины светочувствительности, как это наблюдается в случае негативного варианта проявления, когда за время проявления от 4 до 18 мин величина светочувствительности возрастает в 30—40 раз, достигая своего предельного значения. При получении позитивного изображения с ростом времени проявления от 13 до 18 мин происходит очень незначительное увеличение $S_{\text{отн}}$, а дальнейшее проявление ведет к уменьшению светочувствительности в 2—2,5 раза. Такое уменьшение светочувствительности, вероятно, связано с проявлением частично дезактивированных частиц палладия, характеризующихся большим индукционным периодом катализируемого ими восстановления ионов Ni^{2+} .

Полученные обращенные изображения характеризуются небольшой величиной коэффициента контрастности и максимальной оптической плотности, которые незначительно повышаются ($\gamma=0,8\text{--}1,3$, $D_{\text{max}}=1,0\text{--}1,6$) с ростом времени проявления. В то же время негативные изображения, которые можно получить на изучавшихся слоях, отличаются большой величиной оптической плотности ($D_{\text{max}}=3\text{--}4$) и высокий контраст ($\gamma=2\text{--}3$).

Следует отметить, что в данной работе не ставилась задача добиться предельного значения как светочувствительности, так и плотности при получении обращенных изображений, и, можно полагать, что дальнейшее исследование в этом направлении позволит выявить пути и возможности повышения этих характеристик.

Рассматриваемый подход в получении позитивных изображений может оказаться полезным и применительно к более чувствительным фотослоям, содержащим гетерогенный сенсibilизатор, а также для избирательного осаждения металлов на различные подложки в варианте, когда осаждение происходит на неэкспонированные участки подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саржевская Е. М., Сташенок В. Д., Свиридов В. В., Болдырев В. В.—Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1972, т. 17, с. 382.
2. Саржевская Е. М., Сташенок В. Д., Свиридов В. В.—Тез. докл. на I Всесоюзной конференции по необычным и бессеребряным процессам, ч. 2. Киев, с. 194.
3. Данильченко Е. М., Свиридов В. В.—Деп. ВИНТИ, № 220—77, 20.01.77.
4. Данильченко Е. М., Свиридов В. В.—Деп. ВИНТИ, № 219—77, 20.01.77.
5. Луцкина Т. В., Свиридов В. В.—Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1973, № 3, с. 45.

Поступила в редакцию
21.06.79.

Кафедра неорганической химии

УДК 541.183.2

И. В. СТАНКЕВИЧ, О. Р. СКОРОХОД

СОРБЦИЯ ФЕНОЛА И АНИЛИНА ИОНИТОМ АП-2-8П ИЗ РАСТВОРОВ БРОМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ

В работе [1] показано, что на сорбцию фенола анионитом АП-2-8П из растворов LiCl , NaCl , MgCl_2 и AlCl_3 наряду с другими факторами существенно влияет также электростатическое взаимодействие между гидратированными катионами соли и гидратированными молекулами фенола, преимущественной ориентацией молекул воды в гидратных оболочках которых будет ориентация отрицательными концами диполя наружу. Такого рода взаимодействие наиболее четко прослеживается в случае катионов с большой плотностью заряда (Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) и молекул слабых электролитов, имеющих избыток отрицательного заряда на ароматическом ядре.

тическом ядре в результате смещения к последнему электронной плотности от заместителей [2, 3].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния бромидов лития, натрия, магния и алюминия различной концентрации на сорбцию фенола и анилина анионитом АП-2-8П в бромидной форме. Подготовка ионита и проведение эксперимента с учетом кинетики процесса в изученных системах соответствовали методике [1]. Ошибка эксперимента не превышала 2%.

На рис. 1 нанесены изотермы сорбции фенола (а) и анилина (б) образцами ионита АП-2-8П из растворов бромида натрия различной ионной силы. Как видно из рисунка, ионит обладает достаточно высокой емкостью по анилину, однако меньшей, чем по фенолу. Так, при концентрации равновесного раствора 0,06 ммоль/мл величины сорбции фенола и анилина равны 0,85 и 0,72 ммоль/г соответственно. Процесс сорбции обратим. Сорбированный фенол и анилин количественно вымываются водой.

Сорбция фенола и анилина в присутствии бромида натрия выше, чем из воды (см. рис. 1) и с увеличением ионной силы раствора от 0,1 до 2,0 возрастает. Это явление обусловлено тем, что энергетически более выгодно в этих системах ион-дипольное взаимодействие молекул воды с ионами соли, чем с молекулами анилина и фенола, которые обезвоживаются и высаливаются на границу раздела фаз раствор — зерно ионита.

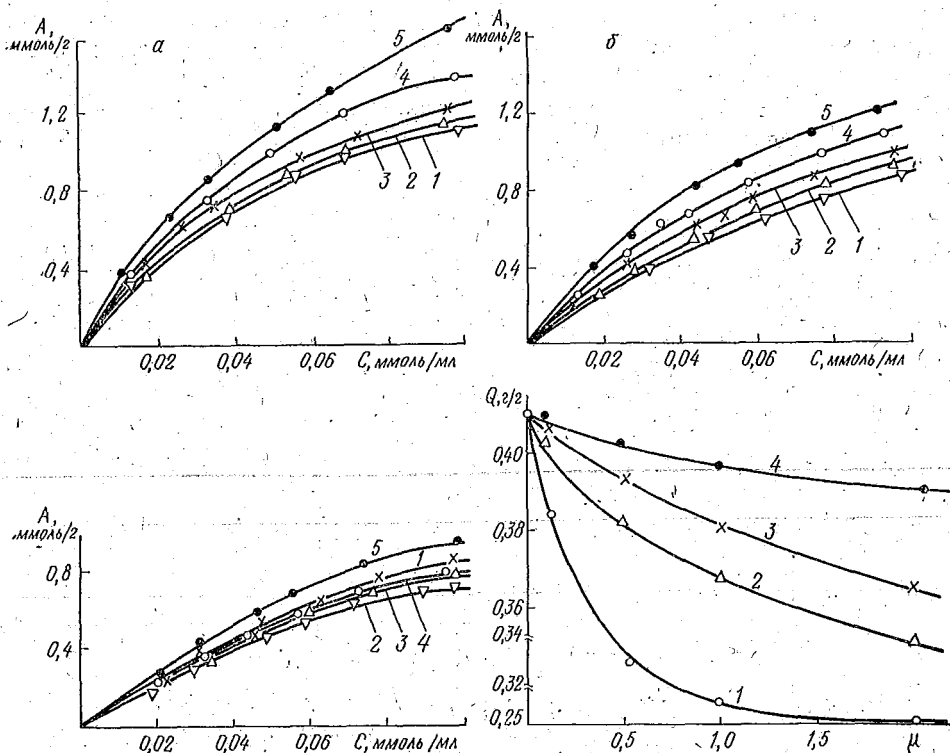


Рис. 1. Сорбция фенола (а) и анилина (б) образцами ионита АП-2-8П из растворов бромидов натрия различной ионной силы:
1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0

Рис. 2. Сорбция анилина образцами ионита АП-2-8П из растворов бромида лития различной ионной силы:
1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0

Рис. 3. Зависимость набухания ионита АП-2-8П в бромидной форме от ионной силы электролитов:
1 — LiBr; 2 — MgBr₂; 3 — NaBr; 4 — AlBr₃

та, что благоприятствует сорбции. Причем основной эффект высаливания принадлежит, очевидно, катиону натрия, так как бромид-ион является структуроразрушающим и, таким образом, ослабляет действие катиона.

При переходе от бромидов натрия к бромидам лития, магния и алюминия характер влияния их на сорбцию фенола и анилина становится иным. Количественно изменение сорбции в зависимости от ионной силы раствора удовлетворительно описывается уравнением $\lg A = \lg A_0 + K\mu$, где A и A_0 — сорбция в присутствии и без электролитов, K — коэффициент высаливания, характеризующий эффективность высаливателя.

Линейная зависимость изменения сорбции от ионной силы раствора позволила рассчитать коэффициенты высаливания в изученных системах (см. таблицу).

По высаливающему действию на молекулы фенола при сорбции ионитом АП-2-8П изученные соли располагаются в ряд $\text{NaBr} > \text{LiBr} > \text{MgBr}_2 > \text{AlBr}_3$, аналогичный ряду хлоридов этих катионов [1].

Все эти катионы гидратированы положительно, укрепляют структуру воды, что способствует высаливанию молекул фенола. Однако уменьшение коэффициентов высаливания при переходе от Na^+ к Li^+ и от Na^+ к Mg^{2+} и Al^{3+} и переход ко всаливанию (AlBr_3) показывает проявление эффекта дополнительного взаимодействия между гидратированными молекулами сорбата и гидратированными катионами, энергия которого будет возрастать с увеличением заряда катиона при переходе от Na^+ к Mg^{2+} и далее к Al^{3+} и уменьшением радиуса иона в этом направлении (см. таблицу).

Характеристики катиона	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Радиус иона, $\text{\AA}$	0,68	0,98	0,74	0,57
Энергия гидратации, 10^6 Дж/моль	5,96	4,81	20,4	48,1
K (бромиды)	0,056	0,069	0,062	—0,014
K (хлориды)*	0,128	0,148	0,122	0,081

* Данные для хлоридов взяты из [1].

Уменьшение радиуса и увеличение заряда иона от единицы до трех резко повышает плотность заряда на поверхности иона, увеличивая энергию гидратации (см. таблицу); то же наблюдается и при переходе от Na^+ к Li^+ . В результате притяжение между катионами соли и молекулами сорбата усиливается, что уменьшает эффект высаливания, а следовательно, и сорбцию.

Как видно, численные значения величин коэффициентов высаливания бромидами примерно в два раза меньше, чем хлоридами. Вероятно, это связано с более сильным разрушающим действием на структуру воды ионов Br^- , чем Cl^- . Оба эти иона отрицательно гидратированы, однако с увеличением радиуса от Cl^- к Br^- разрушающее действие их на структуру воды усиливается [5], что делает более выгодным взаимодействие воды с молекулами фенола, которое происходит за счет образования водородных связей между фенольной группой и молекулами воды [6]. Влияние природы аниона на структуру воды в процессах всаливания — высаливания объясняет более резкий переход ко всаливанию и уменьшение сорбции из растворов бромидов при переходе от Na^+ к Al^{3+} с увеличением концентрации аниона при одинаковой ионной силе раствора.

Еще более четко прослеживается наличие дополнительного взаимодействия при сорбции анилина. Так, при сорбции анилина ионитом АП-2-8П из растворов бромида лития коэффициент высаливания 0,040

в то время, как для фенола 0,056. Всаливание анилина при значениях ионной силы раствора LiBr от 0,1 до 1,0 связано, очевидно, с более сильным взаимодействием (гидратированного) катиона лития с молекулами анилина, смещение электронной плотности в молекулах которых от NH_2 -группы к бензольному кольцу происходит в большей степени, чем в случае фенола [7]. И только дальнейшее увеличение ионной силы до 2,0 приводит к небольшому высаливанию, сорбция возрастает (рис. 2).

Изменение набухания ионита АП-2-8П в растворах изученных электролитов не является, по-видимому, ответственным за сорбцию фенола и анилина, так как корреляции между набуханием и сорбцией не наблюдается.

Набухание анионита АП-2-8П в бромидной форме в растворах LiBr, NaBr, MgBr_2 и AlBr_3 меньше, чем в воде, причем с увеличением ионной силы от 0,1 до 2,0 набухание уменьшается (рис. 3).

Уменьшение набухания связано с изменением полярности среды, падением разности осмотического давления внешнего раствора и раствора, находящегося в фазе ионита. При этом снижается активность воды в результате связывания части ее в гидратную воду.

Наиболее резкое уменьшение набухания в растворах LiBr обусловлено сильным структурирующим влиянием катиона и меньшим, чем в случае MgBr_2 и AlBr_3 , разрушающим действием анионов, концентрация которых при данном значении μ будет наименьшей в случае LiBr.

Таким образом, на сорбцию фенола и анилина ионитом АП-2-8П в присутствии LiBr, NaBr, MgBr_2 и AlBr_3 влияет структурирующее действие ионов соли, а также наличие электростатического взаимодействия гидратированных молекул сорбата с катионами соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станкевич И. Б., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 3, с. 21.
2. Long F., McDevit W.—Chem. Revs., 1952, v. 51, p. 119.
3. Самойлов О. Я.—Радиохимия, 1966, т. 7, с. 15.
4. Скороход О. Р., Станкевич И. Б.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1965, № 3, с. 22.
5. Steigman J., Dobrov J.—J. Phys. Chem., 1978, v. 10, p. 3414.
6. Арьев И. А., Гороновский И. Т.—Укр. хим. ж., 1976, № 12, с. 1288.
7. Виноградов Е. Е., Яшкичев В. И.—ЖСХ, 1966, т. 7, с. 103.

Поступила в редакцию
17.05.79.

Кафедра общей химии и методики
преподавания химии

УДК 547.458.81 : 456.174 : 541.183

А. П. БОБРОВСКИЙ, Е. В. ГЕРТ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ДЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИРОДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛОВ АЗОТА

Природная целлюлоза, как и другие высокомолекулярные соединения, является структурно-неоднородным материалом, в котором области с различной степенью порядка в расположении макромолекул и их агрегатов определенным образом взаимосвязаны, образуя микрофибриллы. Ввиду нерастворимости целлюлозы в реагентах, используемых для получения ее производных, реакции протекают в гетерогенных условиях и лишь в некоторых случаях, при достижении высокой степени замещения гидроксильных групп, могут завершаться образованием гомогенного раствора. Структурная неоднородность, обуславливающая различную скорость диффузии реагентов в различные участки волокна, является основной причиной постепенного замедления ряда химических реакций целлюлозы и неравномерного их протекания в объеме материала.

Для уменьшения структурной неоднородности целлюлозы предложен