

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

НАТАВАН ДЖУМАЛЫ КЫЗЫ МУСАЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ И ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
ДВОЙНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ D-(+)-ВИННОЙ КИСЛОТЫ, ТАРТРАТА НА-
ТРИЯ И СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ**

2307.01 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ-2013

Работа выполнена на кафедре Физической и коллоидной химии
Бакинского Государственного Университета

Научные руководители: д.х.н., проф. Ахмедов Э.И.
к.х.н., доц. Шахвердиев Я.Х.

Официальные оппоненты: д.х.н., проф. Ильяслы Т.М.
д.х.н., проф. Мамедов А.Н.

Ведущая организация: Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 2013 г. в ____ ча-
сов на заседании Диссертационного совета D 02.011 при Бакинском Госу-
дарственном Университете по адресу: *Az 1148, г.Баку, улица З.Халилова,*
23, Бакинский Государственный Университет, главный корпус

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Бакин-
ского Государственного Университета.

Автореферат разослан: " _____ " _____ 2013 г.

**Ученый секретарь
Диссертационного
Совета D 02.011**

д.х.н., проф. Аллахвердиев М.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Исследование бинарных систем в растворе (квазибинарные системы) методами физико-химического анализа составляет основу изучения различных химических реакций и физико-химических процессов, протекающих в растворах. За последние годы исследования в этом направлении получили значительное развитие, однако, системам, содержащим оптически активные компоненты, уделяется недостаточное внимание. Учитывая, что оптическая активность весьма чувствительна к структурным изменениям молекулы, межмолекулярному взаимодействию и влиянию среды, применение метода поляриметрии может оказаться очень полезным при исследовании двойных и многокомпонентных систем, содержащих оптически активные компоненты. Кроме того, применение наряду с методом поляриметрии различных методов физико-химического анализа удачно дополняющих друг друга, может оказаться весьма полезным для систематизации изотерм оптической активности и развития метода поляриметрии в целом. Анализ работ по исследованию взаимодействия D-(+)-винной кислоты с различными солями показал, как противоречивость результатов различных авторов, так и практическое отсутствие данных по оптической активности исследуемых систем, и удельному вращению образуемых комплексов D-(+)-винной кислоты. Учитывая вышеизложенное, исследования в этом направлении весьма актуальны.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является получение взаимосогласованных данных по установлению состава, природы и удельного вращения продуктов взаимодействия в квазибинарных системах, образованными оптически активными D-(+)-винной кислотой, D-(+)-виннокислым натрием и D-(+)-виннокислым калием натрием с одной стороны и вольфраматом натрия, хлоридом стронция, нитратом стронция с другой, методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

-изучить зависимость величин вращения (α_D^{20}), понижения температур замерзания ($\Delta T_{зам.}$) и рН водных растворов от концентрации указанных компонентов в отдельности, найти уравнения, описывающие эти зависимости для расчета соответствующих кривых состав - свойство изучаемых систем в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами с целью сравнения их с соответствующими

ми опытными данными.

-построение для указанных систем диаграмм оптической активности, криоскопической и рН-диаграмм.

-определение константы равновесия реакций, протекающих в исследуемых системах, удельного вращения продуктов взаимодействия и установление их строения.

Научная новизна:

-методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии были изучены величина угла вращения плоскости поляризации (α_D^{20}), понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам.}}$) и рН водных растворов $D(+)$ – $C_4H_4O_6Na_2$, $D(+)$ – $C_4H_4O_6KNa$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, а также 0,01M водных растворов HCl и 0,1M водных растворов $NaOH$ от концентрации $D(+)$ -винной кислоты и вольфрамата натрия и впервые получены уравнения, описывающие зависимости соответствующих свойств от концентрации указанных веществ в растворе.

-впервые установлено, что образуемое в системе $D(+)$ – $C_4H_6O_6-Na_2WO_4$ соединение является продуктом присоединения $C_4H_6O_6WO_4Na_2$ и слабой кислотой. Определены удельное вращение образуемого продукта присоединения и константа ее диссоциации.

-впервые показано, что в кислой среде реакция между винной кислотой и вольфраматом натрия практически идет до конца, а при добавлении в систему щелочи ($NaOH$) имеет место не постепенное изменение состава анионного комплекса, а распад продукта присоединения на виннокислый натрий и вольфрамат натрия эквивалентно количеству добавленной щелочи.

-впервые изучены оптическая активность, понижение температуры замерзания и рН водных растворов продукта присоединения и получены уравнения, описывающие зависимости этих свойств от его концентрации; методом ядерно-магнитного резонанса установлено строение образуемого продукта присоединения.

-впервые изучена оптическая активность систем $C_4H_6O_6 - SrX_2$ ($X = NO_3^-, Cl^-$), где при соотношении компонентов 1:1 образуются сильные комплексные кислоты $[C_4H_4O_6SrX_2]H_2$, а не нейтральные комплексы. Показано, что продукты взаимодействия вращают плоскость поляризации влево, определены удельные вращения их и вычислены константы равновесия реакций, протекающих в системах.

-на основании диаграммы оптической активности систем $C_4H_4O_6Na_2(C_4H_4O_6KNa) - SrX_2$ ($X = NO_3^-, Cl^-$) установлено протекание в системах необратимой реакции с образованием нераствори-

мой соли $C_4H_4O_6Sr$. Показано, что вследствие образования прочного комплекса между ионами Sr^{2+} и карбамидом, добавление последнего в систему предотвращает образование осадка.

Практическая ценность:

Полученные данные и уравнения по зависимости соответствующих свойств водных растворов от концентрации указанных соединений могут быть использованы при изучении квазибинарных систем, содержащих в качестве одного из компонентов указанные вещества. Данные поляриметрии, криоскопии и рН-метрии систем $C_4H_6O_6 - Na_2WO_4$, $C_4H_6O_6WO_4Na_2 - NaOH$, $C_4H_6O_6 - SrX_2$ ($X = NO_3^-, Cl^-$), а также данные по удельному вращению образуемых продуктов взаимодействия, константы диссоциации тартратовольфрамата натрия и константы равновесия реакции, протекающих в этих системах, могут быть включены в справочники физико-химических величин и информационные банки данных. Предложенная методика по определению удельного вращения продуктов взаимодействия в указанных системах может быть использована при исследовании систем содержащих оптически активные компоненты. Полученные результаты по оптической активности исследуемых систем могут быть использованы в целях систематизации изотерм оптической активности и сыграть определенную роль в развитии метода поляриметрии.

Апробация работы: Основные результаты работы доложены и обсуждены на XVI Международной конференции по химической термодинамике (Суздаль 2007), Международной научной конференции посвященной 100-летию юбилею академика Г. Алиева (Баку 2007), Научной конференции посвященной 90-летию Бакинского Государственного Университета (Баку 2009), IV Республиканской Научной Конференции докторантов, магистров и молодых аспирантов посвященной 87-летию общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку 2010).

Публикации: Результаты диссертационной работы оформлены в виде 11 научных трудов: 6 статей и 5 тезисов докладов в республиканской и зарубежной печати.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 187 страницах, состоит из введения, 4-х глав, выводов, 53 таблиц, 65 рисунков и списка использованной научной литературы из 156 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проделанной работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, а также указаны научная новизна и практическая ценность диссертации.

В первой главе диссертации представлен обзор работ по применению методов поляриметрии, криоскопии и рН-метрии при физико-химическом исследовании двойных и квазибинарных систем, содержащих оптически активные компоненты.

Вторая глава посвящена характеристике объектов и методов исследования. В работе были использованы методы поляриметрии, криоскопии, рН-метрии, а в некоторых случаях был использован метод ядерно-магнитного резонанса (спектрометр BRUKER 300 NMR).

В третьей главе представлены результаты исследования растворов D-(+)-винной кислоты, виннокислого натрия, виннокислого калия натрия (сегнетовой соли) и вольфрамата натрия, а также их изомолярных растворов методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии.

При анализе результатов исследования изомолярных растворов D-(+)-винной кислоты и вольфрамата натрия возникает необходимость расчета соответствующих свойств их в предположения отсутствия взаимодействия между компонентами, но с учетом тех изменений, которые претерпевают компоненты в растворе. Это в свою очередь требует изучения соответствующих свойств растворов отдельных компонентов и нахождения уравнений зависимостей их от концентрации компонента в растворе.

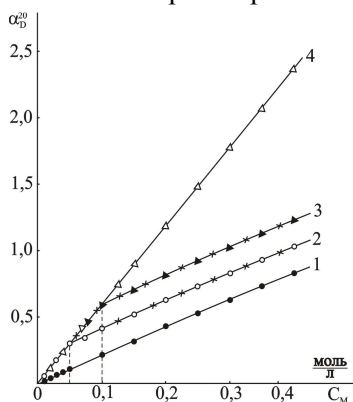


Рис.1. Оптическая активность растворов D-(+)-винной кислоты ($T = 293,15K$)

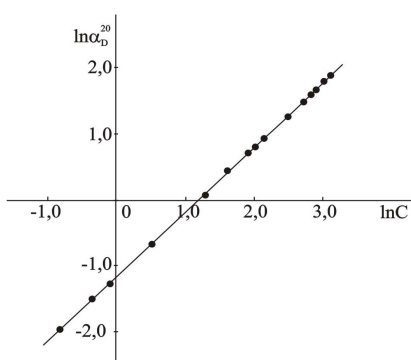


Рис.2. Зависимость $\ln \alpha_D^{20} = f(\ln C)$ для водных растворов D-(+)-виннокислого натрия ($T = 293,15K$)

На рис. 1 представлена зависимость оптической активности водных растворов D-(+)-винной кислоты (кривая 1), которая описывается соотношениями

$$\alpha_D^{20} = \frac{0,148C}{1+0,0109C} \text{ или } \alpha_D^{20} = \frac{2,218C_M}{1+0,163C_M} \quad (1)$$

Где C_M - молярность винной кислоты в водном растворе (моль/л), C - число граммов винной кислоты в 100 мл раствора.

Для виннокислого натрия эта зависимость (кривая 4) может быть представлена в виде

$$\alpha_D^{20} = AC_M^B \quad (2),$$

которая на рис.2 представлена в виде линейной зависимости ($\ln\alpha_D^{20} = f(\ln C)$)

$$\ln\alpha_D^{20} = \ln A + B \ln C_M \quad (3)$$

Результаты этих измерений были обработаны с помощью программы «Microsoft Office Excell 2007» методом наименьших квадратов найдены константы этого уравнения $A = 0,311, B = 0,99$. Таким образом, величина угла вращения плоскости поляризации света водных растворов тартрата натрия хорошо описывается соотношениями

$$\alpha_D^{20} = 0,311 \cdot C^{0,99} \text{ или } \alpha_D^{20} = 5,859 \cdot C_M^{0,99} \quad (4)$$

где C_M - молярность тартрата натрия в водном растворе, моль/л, а C - число граммов оптически активной соли в 100 мл раствора.

Зависимость величины угла вращения плоскости поляризации света водных растворов виннокислого калия натрия может быть описана соотношениями

$$\alpha_D^{20} = 0,318C^{0,978} \text{ или } \alpha_D^{20} = 6,25 \cdot C_M^{0,978} \quad (5)$$

Изучение величины угла вращения D-(+)-винной кислоты в 0,01М водном растворе HCl показало, что эта зависимость близка к таковой для водных растворов и может быть описана соотношениями

$$\alpha_D^{20} = \frac{0,147C}{1+0,015C} \text{ или } \alpha_D^{20} = \frac{2,206C_M}{1+0,225C_M} \quad (6)$$

где C_M - молярность винной кислоты в 0,01М водном растворе HCl , а C – число граммов ее в 100 мл этого раствора.

На рис.1 кривые 2 и 3 дают зависимость величины угла вращения плоскости поляризации D-(+)-винной кислоты от ее концентрации в 0,1М и 0,2М водных растворах гидроксида натрия. Начало этих кривых совпадает с кривой 4. Изменение наклона этих кривых соответствует точкам, когда количество добавленной к раствору щелочи D-(+)-винной кислоты эквивалентно количеству $NaOH$ в растворе. При большем содержании D-(+)-винной кислоты, чем это отвечает точке

эквивалентности, в растворе будут два оптически активных компонента: D-(+)-виннокислый натрий, концентрация которого определяется концентрацией щелочи ($\bar{C}_{M2} = C_{щел.}:2$) и избыток D-(+)-винной кислоты. Величина угла вращения плоскости поляризации этих растворов (α_{p-p}) будет определяться вкладами во вращение D-(+)-винной кислоты (α_1) и D-(+)-виннокислого натрия (α_2) и хорошо описывается соотношением (кривые 2 и 3)

$$\alpha_{p-pa} = \frac{2,218\bar{C}_{M1}}{1+0,163\bar{C}_{M1}} + 5,859\bar{C}_{M2}^{0,99} \quad (7)$$

где \bar{C}_{M1} и \bar{C}_{M2} - соответственно равновесные концентрации D-(+)-винной кислоты и D-(+)-виннокислого натрия в растворе, моль/л.

Соотношения 1, 4-7 позволяют вычислить величину угла вращения плоскости поляризации света соответствующих растворов в предположении отсутствия взаимодействия между указанными оптически активными и другими веществами (Na_2WO_4 , $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $(NH_2)_2CO$), взятых в качестве вторых компонентов.

Аналогично были получены соотношения для зависимостей понижения температуры замерзания растворов вольфрамата натрия и винной кислоты от их концентрации (кривые $\Delta T_{зам.} = f(m)$) в воде, водном растворе HCl и водном растворе $NaOH$, а также для зависимости pH соответствующих растворов от концентрации Na_2WO_4 и $C_4H_6O_6$. Полученные нами соотношения позволяют вычислить соответствующие свойства изомолярных растворов различного состава ($\Delta T_{зам.}$, pH) в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами, что необходимо для сравнительного анализа экспериментальных результатов. Далее методами поляриметрии, криоскопии и pH-метрии были изучены изомолярные (изомоляльные, в случае криоскопии) растворы вольфрамата натрия и винной кислоты в воде, 0,01М водном растворе HCl и 0,1М водном растворе $NaOH$. Были построены диаграммы оптической активности, криоскопическая и pH ($[H^+]$) диаграммы различных изомолярных серий исследуемой системы Na_2WO_4 и $C_4H_6O_6$ в различных средах. На рис.3 представлена оптическая активность изомолярных растворов ($C_M = 0,3 \text{ моль/л}$) указанной системы. Как видно из диаграммы наблюдается значительное положительное отклонение опытных величин угла вращения ($\alpha_{он.}$) плоскости поляризации света (кривая 2, рис.3а) от значений, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами (кривая 1, рис.3а).

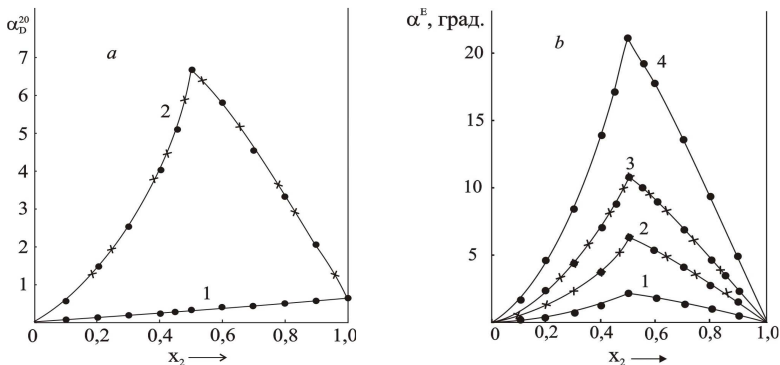
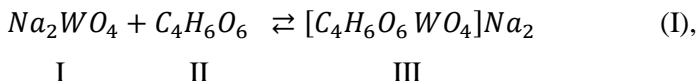


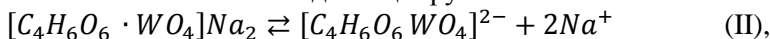
Рис.3. Оптическая активность изомольярных растворов ($C_M = 0,3$ моль/л) (рис.а) и отклонение оптической активности от расчетных (кривые $\alpha^E = f(x)$ рис.б) квазибинарной системы вольфрамат натрия и D-(+)-винная кислота

Характеры кривых зависимостей опытных значений угла вращения растворов от состава (кривые $\alpha_{on.} = f(x)$) и кривых отклонения величины угла вращения от расчетных значений (кривые $\alpha^E = f(x)$) не зависят от концентрации изомольярной серии ($C_M=0,1; 0,3; 0,5; 1,0$ моль/л, соответственно кривые 1-4, рис. 3b) и указывают, что взаимодействие в системе с образованием продукта взаимодействия с соотношением компонентов 1:1 практически идет до конца,



что в принципе находится в согласии с результатами более ранних работ.

Однако, согласно литературным данным продукт взаимодействия является анионным комплексом и диссоциирует по схеме



причем заряд анионного комплекса зависит от pH раствора.

Если допустить, что продукт взаимодействия III диссоциирует на оптически активный анион и катионы натрия, то протекание реакции (I) должно сопровождаться незначительным уменьшением числа частиц в растворе, что в свою очередь должно привести к некоторому уменьшению понижения температуры замерзания изомольярных растворов. Однако, результаты криоскопических измерений изомольярных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты показали,

что имеет место значительное уменьшение понижения температуры замерзания этих растворов, что не может быть объяснено протеканием реакции (II).

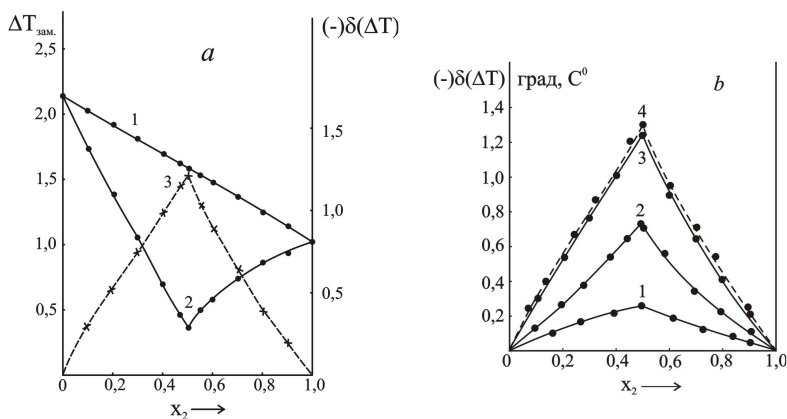


Рис.4. Криоскопическая диаграмма квазибинарной системы вольфрамат натрия-D-(+)-винная кислота, $m = 0,5 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ (рис.4a) и отклонения понижения температуры замерзания изомоляльных растворов от расчетных значений, кривые $\delta(\Delta T) = f(x)$ (рис.4b) - $m = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ (кривая 1), $m = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ (кривая 2), $m = 0,5 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ (кривая 3) и $m = 0,5 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ в 0,01M водном растворе HCl (пунктирная кривая 4).

Отклонения опытных значений понижения температуры замерзания изомоляльных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты (кривая 2, рис.4a) от значений, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами (кривая 1, рис.4a) также приходится на соотношение компонентов 1:1 (кривая 3, рис.4a). Ни характер криоскопических диаграмм, ни характер кривых $\delta(\Delta T) = f(x)$ (рис.4b) не зависит от общей концентрации компонентов в растворе. Такое значительное уменьшение понижения температуры замерзания растворов может иметь только в том случае, если продукт реакции (I) является продуктом присоединения $[C_4H_6O_6WO_4Na_2]$ или очень слабым электролитом. Изучение зависимости понижения температуры замерзания водных растворов продукта взаимодействия III от концентрации его в растворе приводит к соотношению

$$\Delta T_{зам.} = \frac{1,86m}{1+1,01m} \quad (8)$$

При $m \rightarrow 0$ это соотношение переходит в известное уравнение $\Delta T_{зам.} = 1,86m$ для разбавленных водных растворов неэлектролитов. Все изложенные факты указывают на то, что продукт взаимодействия III не диссоциирует на комплексный анион и катионы натрия (реакция II), а является продуктом присоединения - неэлектролитом или очень слабым электролитом $[C_4H_6O_6WO_4Na_2]$ (тарtratoвольфрамат натрия -IV).

Кроме того, если образуемый тарtratoвольфрамат натрия (продукт III) диссоциировал бы на комплексный анион и катион натрия, то его растворы имели бы значения pH близкими к 7 или больше 7.

Зависимость pH водных растворов от концентрации продукта IV представлена на рис.5а, которая приведена к линейной зависимости $pH = f(\ln C)$ (рис.5б).

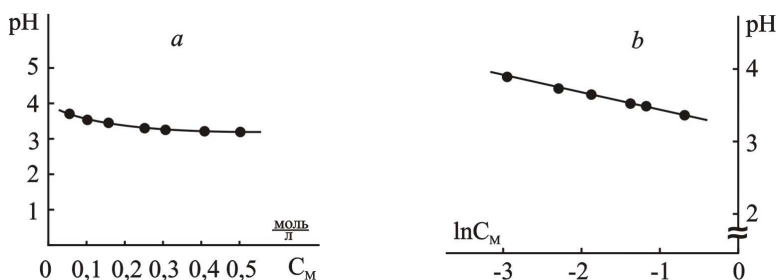


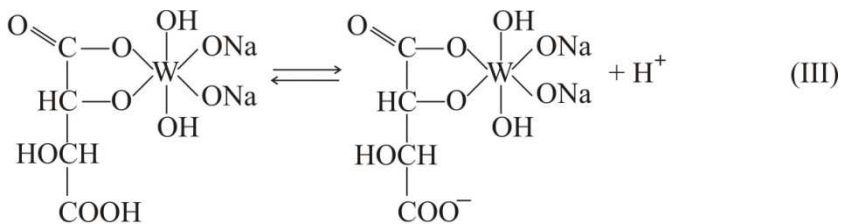
Рис.5. Зависимость pH водных растворов от концентрации тарtratoвольфрамата натрия C_M (а) и $\ln C_M$ (б) при 293,15К.

Обработка экспериментальных данных приводит к следующему соотношению зависимости pH от концентрации продукта взаимодействия

$$pH = 3,32 - 0,206 \ln C_M \quad (9)$$

где C_M – молярность продукта присоединения, моль/л.

Согласно полученным данным можно утверждать, что продукт присоединения (IV) не диссоциирует на комплексный анион $[C_4H_6O_6WO_4]^{2-}$, а является очень слабой кислотой, диссоциирующий по схеме



IV

Оценка константы диссоциации продукта IV дает значение $K_D = (2,45 \pm 0,25) \cdot 10^{-7}$.

Изучение зависимости величины угла вращения плоскости поляризации водных растворов от концентрации продукта присоединения (IV) показало, что удельное вращение его не зависит от концентрации раствора и может быть принят равным $[\alpha]_D^{20} = 98,9$. Тот факт, что продукт присоединения вольфрамата натрия к D-(+)-винной кислоте осуществляется по атомам кислорода 1^{го} и 2^{го} углеродных атомов винной кислоты, а не по кислородам карбоксильных групп, доказывается тем обстоятельством, что в изомолярных растворах вольфрамата натрия и тартрата натрия, вольфрамата натрия и сегнетовой соли не наблюдается заметного изменения величины угла вращения, в то время как в присутствии вольфрамата натрия вращение D-(+)-винной кислоты возрастает в десятки раз. Изучения спектров ЯМР D-(+)-винной кислоты и продукта присоединения показало неравноценность 2^{го} и 3^{го} атомов углерода винной кислоты в образуемом продукте присоединения, что говорит в пользу структуры IV.

Для изучения влияния pH на состав образуемого продукта присоединения $[C_4H_6O_6WO_4Na_2]$ были изучены изомолярные растворы вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты ($C_M = 0,3; 0,5$ моль/л) в 0,01M водном растворе HCl и 0,1M водном растворе NaOH указанными методами.

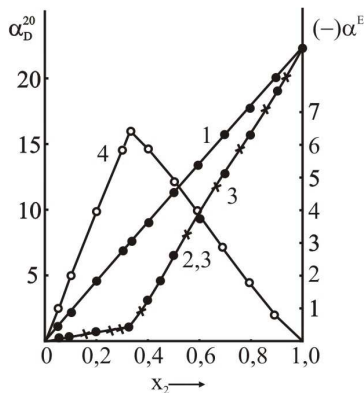
Следует отметить, что диаграмма оптической активности изомолярных растворов вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты ($C_M = 0,3$ моль/л) в 0,01M водном растворе HCl, а также отклонения опытных значений угла вращения этих растворов от расчетных практически совпадают с таковыми для водных растворов (см.рис.3 а и б, кривая 2- точки (x)). Аналогичная картина наблюдается и в случае криоскопической диаграммы (см.рис.4 а и б, кривая 4- точки (x)). Результаты pH-метрических измерений также подтверждают результаты поляриметрии и криоскопии. Таким образом, в квазибинарной систе-

ме $Na_2WO_4 - C_4H_6O_6$, где растворителем является 0,01М водный раствор HCl , результатом взаимодействия является продукт присоединения с соотношением компонентов 1:1. Методами поляриметрии и криоскопии была изучена квазибинарная система $Na_2WO_4 - C_4H_6O_6$ ($C_M = 0,3 \text{ моль/л}$ или $m = 0,3 \text{ моль/кг}$) в 0,1М водном растворе $NaOH$. Диаграммы оптической активности и криоскопическая диаграмма этой системы аналогичны таковым для водных растворов, с той лишь разницей, что имеет место смещение максимума на кривых $\alpha_{on.} = f(x)$ и $\Delta T_{зам.} = f(x)$.

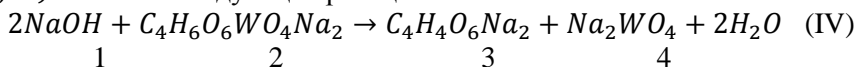
Расчеты величины угла вращения этих изомолярных растворов с помощью полученных нами соотношений показывают, что вследствие взаимодействия между винной кислотой и $NaOH$ в системе образуется виннокислый натрий, в количестве эквивалентной количеству щелочи, который не взаимодействует с вольфраматом натрия, а избыток винной кислоты взаимодействует с вольфраматом натрия с образованием продукта присоединения с соотношением компонентов 1:1, что и является причиной смещения максимума соответствующих кривых и это смещение тем больше, чем больше концентрация щелочи в растворе.

Были изучены изомолярные (изомоляльные, в случае криоскопии) растворы тартратовольфрамата натрия и гидроксида натрия методами поляриметрии и криоскопии. На рис. 6. представлена диаграмма оптической активности изомолярных растворов $C_4H_6O_6WO_4Na_2$ и $NaOH$. Как видно наблюдается значительное понижение оптической активности растворов (опытная кривая 2) по сравнению со значениями, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами (расчетная кривая 1).

Рис.6. Оптическая активность изомолярных растворов $NaOH$ и $C_4H_6O_6WO_4Na_2$ ($C_M = 0,5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$) при 293,15К



Максимум отклонения опытных значений величины угла вращения изолялярных растворов от расчетных (кривая 4) приходится на соотношение компонентов 2:1. Значительное понижение оптической активности в изолялярных растворах $C_4H_6O_6WO_4Na_2$ и $NaOH$ должно быть связано с реакцией между компонентами, в результате которого продукт присоединения IV с большим удельным вращением ($[\alpha]_D^{20} = 98,9$), заменяется на другой оптически деятельный компонент – виннокислый натрия, с меньшей величиной удельного вращения ($[\alpha]_D^{20} \approx 31,07$) согласно следующей реакции



Если предположить, что данная реакция идет до конца, на что указывает характер кривой $\alpha^E = f(x_2)$, то в изолялярных растворах с мольной долей $NaOH$ меньше, чем 0,6667, будут находиться два оптически активных компонента – остаток тартратовольфрамата натрия (2) и образуемый виннокислый натрий (3), а величина угла вращения растворов будет определяться соотношением:

$$\alpha_{p-pa}^{расч.} = \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{[\alpha]_{D1}}{100} \bar{C}_1 + \frac{[\alpha]_{D2}}{100} \bar{C}_2 \quad (10)$$

где \bar{C}_1 - избыточное содержание тартратовольфрамата натрия, \bar{C}_2 - содержание образующегося виннокислого натрия в растворе (г на 100 мл раствора), $[\alpha]_{D2} = 31,1 \cdot C_2^{-0,01}$ и $[\alpha]_{D1} = 98,9$.

Так, например расчет угла вращения плоскости поляризации изолялярного раствора указанной системы с мольной долей тартратовольфрамата натрия $x_2 = 0,8$ с помощью соотношения (10) дает величину $\alpha_{D,расч.} = 15,89$. Опытное значение величины угла вращения для этого раствора равна 16,06. Как видно, соответствие вполне удовлетворительное. Результаты криоскопии подтверждают результаты метода поляриметрии. Таким образом, на основании полученных результатов можно сказать, что в водных растворах D-(+)-винной кислоты и вольфрамата натрия состав образуемого тартратовольфраматного комплекса не меняется в зависимости от рН.

В четвертой главе приводятся результаты исследования квазибинарных систем D-(+)-винная кислота-хлорид стронция и D-(+)-винная кислота-нитрат стронция методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии. Предварительно методами криоскопии и рН-метрии были изучены водные растворы нитрата стронция и хлорида стронция в широком интервале концентрации. Получены уравнения, описывающие понижения температуры замерзания $\Delta T_{зам.}$ и рН водных раство-

ров от концентрации нитрата стронция и хлорида стронция. Полученные соотношения позволяют вычислить $\Delta T_{зам}$ и рН изомолярных (изомоляльных) растворов в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами.

Следует отметить, что оптическая активность изомолярных водных растворов указанных систем изучены впервые. На рис.7 представлена оптическая активность изомолярных растворов D-(+)-винной кислоты и хлорида стронция.

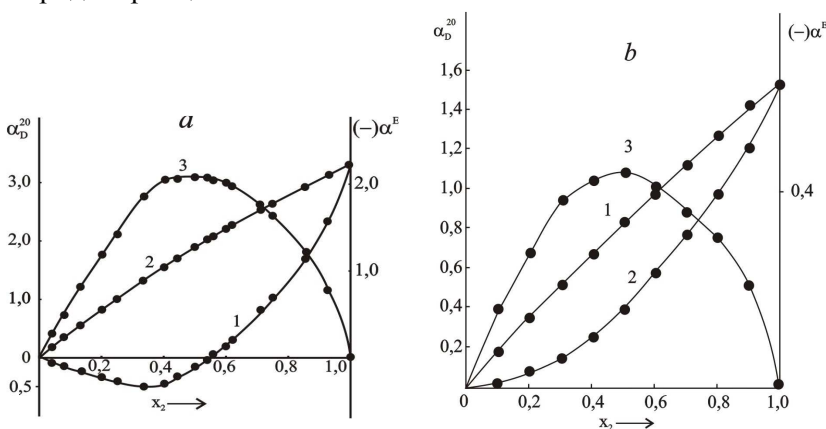
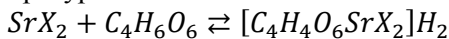


Рис. 7. Оптическая активность и отклонения $\alpha^E = f(x_2)$ изомолярных растворов $SrCl_2 - C_4H_6O_6$ различных концентраций (2,0 моль/л (a) и 0,8 моль/л (b) при 293,15К.

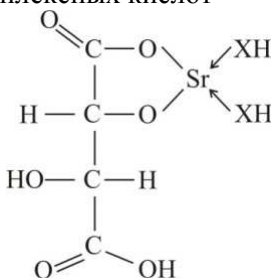
Как видно наблюдается значительное уменьшение величин угла вращения плоскости поляризации света изомолярных растворов (кривые 2- $\alpha_{D,он.}^{20} = f(x)$) по сравнению со значениями, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами (кривые 1- $\alpha_{D,расч.}^{20} = f(x)$). Максимумы отклонения опытных значений угла вращения от расчетных ($\alpha^E = \alpha_{он.} - \alpha_{расч.}$) (кривые 3- $\alpha^E = f(x)$) приходятся на соотношение компонентов 1:1. Аналогичная картина наблюдается и в случае системы D-(+)-винная кислота-нитрат стронция. Совместный анализ результатов поляриметрии, криоскопии и рН-метрии показал, что в системах D-(+)-винная кислота-хлорид стронция и D-(+)-винная кислота-нитрат стронция имеет место реакция при соотношении компонентов 1:1 с образованием сильной комплексной кислоты, а не нейтральных комплексов, как это

указывалось в литературе



где $X = NO_3^-, Cl^-$

На основании результатов криоскопии и рН-метрии определены константы равновесия этих реакции. Константы равновесия этих реакций близки друг другу $K_C = 0,49 \pm 0,05$ в случае нитрата стронция и $K_C = 0,39 \pm 0,04$ в случае хлорида стронция. Определены удельные вращения полученных комплексных соединений, которые имеют отрицательное вращение $[\alpha]_D^{20} = -23,10$ для $[C_4H_4O_6SrCl_2]H_2$ и $[\alpha]_D^{20} = -13,56$ для $[C_4H_4O_6Sr(NO_3)_2]H_2$. Некоторое отличие в удельных вращениях этих оптически активных комплексных кислот связано с различием природы хлорид и нитрат ионов, входящих во внутреннюю сферу анионных комплексов. Предложено следующее строение полученных комплексных кислот



где $X = NO_3^-, Cl^-$

Вследствие того, что координационное число иона Sr^{2+} равна 6, то во внутренней сфере анионного комплекса должны находиться еще две молекулы воды.

Тот факт, что ион Sr^{2+} связан с кислородными атомами $1^{го}$ и $2^{го}$ углеродных атомов, а не атомами кислорода обеих карбоксильных групп можно показать, изучая оптическую активность систем виннокислый натрий-хлорид стронция и виннокислый калий натрий-хлорид стронция, оптическая диаграмма, которых приведена на рис.8.

Следует отметить, что на диаграмме представлены величины углов вращения фильтратов изомолярных растворов, так как в системе имеет место обменная реакция между компонентами с образованием нерастворимого тартрата стронция. Для фильтратов изомолярных растворов систем $SrCl_2 - C_4H_4O_6Na_2$ и $SrCl_2 - C_4H_4O_6KNa$ до мольной доли оптически активных солей ($x_2 \leq 0,5$) величина угла вращения практически равна нулю, что указывает на полное осаждение оптически активных тартрат ионов $C_4H_4O_6^{2-}$ в виде $C_4H_4O_6Sr$. Что касается

фильтратов изомолярных растворов этих систем с мольной долей оптически активной соли ($x_2 > 0,5$), то зная состав приготовленных растворов и учитывая осажденную часть тартрат ионов, легко рассчитать величину вращения этих растворов с помощью соотношений (4)-(5) и сравнить с опытными значениями угла вращения.

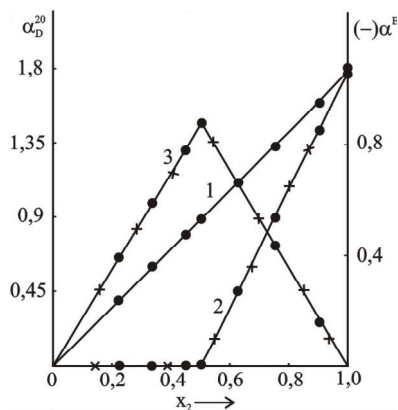


Рис. 8. Оптическая активность изомолярных растворов системы $SrCl_2 - C_4H_4O_6Na_2$ (точки ●) и системы $SrCl_2 - C_4H_4O_6KNa$ (точки ×) при 293,15K ($C_M = 0,3 \text{ моль/л}$)

Так, например, для фильтрата изомолярного раствора $SrCl_2 - C_4H_4O_6Na_2$ с мольной долей тартрата натрия ($x_2 = 0,75$) расчет дает величину угла вращения 0,90 (0,88), а для такого же изомолярного раствора $SrCl_2 - C_4H_4O_6KNa$ величину 1,11(1,12). В скобках приведены опытные значения угла вращения этих растворов. Как видно совпадение вполне удовлетворительное. Выше изложенные данные подтверждают предложенное строение образуемых оптически активных комплексных кислот.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментальных данных по оптической активности винной кислоты, виннокислого натрия и виннокислого калия натрия получены соответствующие соотношения описывающие величины углов вращения плоскости поляризации света водных растворов во всем интервале концентраций. Изучена также оптическая активность D-(+)-винной кислоты в 0,01M водном растворе HCl , а также в 0,1 и 0,2M растворах $NaOH$. Впервые представлена диаграмма оптической активности этих растворов, получены соотношения, описывающие величины вращения плоскости поляризации этих растворов от содержания винной кислоты.

2. Впервые изучены понижения температуры заморзания и pH рас-

творов D-(+)-винной кислоты в кислой (0,01M HCl) и щелочной (0,1M $NaOH$) среде и получены соответствующие соотношения, описывающие их зависимости от концентрации оптически активной кислоты. Изучены также рН и понижения температуры замерзания водных растворов виннокислого натрия и виннокислого калия натрия. Получены соотношения описывающие зависимости понижения температуры замерзания и рН водных растворов от концентрации этих оптически активных солей.

3. Построены диаграммы оптической активности, криоскопические и рН-диаграммы для различных изомолярных (изомоляльных) растворов квазибинарной системы вольфрамат натрия - D-(+)-винная кислота. Проведен сравнительный анализ результатов поляриметрии, криоскопии и рН-метрии со значениями, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами, рассчитаны отклонения соответствующих значений от расчетных. Показано, что в системе не имеет место образование анионного комплекса, как это указывается в литературе, а образуется продукт присоединения (тарtratoвольфрамат натрия) с соотношением компонентов 1:1, который является очень слабой кислотой.

4. Изучены понижения температуры замерзания ($\Delta T_{зам.}$), величина угла вращения (α_D^{20}) и рН водных растворов образуемого продукта взаимодействия. Получены соответствующие соотношения, описывающие зависимости соответствующих свойств от его концентрации. Определены удельное вращение и константа диссоциации продукта присоединения.

5. Результаты исследования квазибинарной системы D-(+)-винная кислота-вольфрамат натрия в кислой и щелочной среде методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии, а также изучение квазибинарной системы тарtratoвольфрамат натрия-гидроксид натрия методами поляриметрии и криоскопии показали, что продукт присоединения устойчив в кислой среде, но не устойчив в присутствии щелочи. По мере добавления щелочи в раствор, имеет место необратимая реакция между последним и тарtratoвольфраматом натрия с образованием виннокислого натрия и вольфрамата натрия эквивалентно количеству добавленной щелочи.

6. Показано, что в квазибинарных системах D-(+)-виннокислый натрий-вольфрамат натрия и D-(+)-виннокислый калий натрий (сегнетова соль)-вольфрамат натрия взаимодействие между компонентами отсутствует. На основании результатов сравнительного анализа данных квазибинарной системы D-(+)-винная кислота-вольфрамат натрия с результатами систем D-(+)-виннокислый натрий-вольфрамат натрия, D-(+)-виннокислый калий натрий-вольфрамат натрия, а также спектров ядерно-магнитного резонанса D-(+)-винной кислоты и продукта взаимодействия

ее с вольфрамом натрия предложено строение продукта присоединения.

7. Впервые изучена оптическая активность различных изомерных водных растворов D-(+)-винной кислоты и нитрата стронция, а также D-(+)-винной кислоты и хлорида стронция. На основании анализа результатов поляриметрии, криоскопии и рН-метрии впервые показано, что в системах винная кислота-нитрат стронция и винная кислота-хлорид стронция имеет место реакция при соотношении компонентов 1:1, с образованием сильной комплексной кислоты, а не нейтрального комплекса, как это указывалось в литературе.

8. На основании результатов криоскопии и рН-метрии определены константы равновесия реакций, протекающих в исследуемых системах. Определены удельные вращения полученных комплексных соединений, которые имеют отрицательное вращение. Некоторое различие в удельных вращениях этих оптически активных комплексных кислот связано отличием природы хлорид и нитрат ионов, входящих во внутреннюю сферу анионных комплексов. Результаты исследования оптической активности изомерных растворов D-(+)-виннокислый натрий-хлорид стронция и D-(+)-виннокислый калий натрий-хлорид стронция показали, что в системах при соотношении компонентов 1:1 имеет место необратимая обменная реакция с образованием нерастворимого тартрата стронция. Предложено строение образуемых комплексных кислот.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Шахвердиев Я.Х., Мусаева Н.Дж., Аскерова В.Р., Искендерова К.А. Исследование взаимодействия D-(+)-винной кислоты и хлорида стронция в водных растворах. Вестник Бакинского Государственного Университета, Серия естественных наук, 2003, №1, стр.52-58.
2. Мусаева Н.Дж., Магеррамова С.М., Шахвердиев Я.Х., Мустафаева А.Л. Исследование взаимодействия между D-(+)-винной кислотой и нитратом стронция в водных растворах. Вестник Бакинского Государственного Университета, Серия естественных наук, 2006, №2, стр.28-35.
3. Шахвердиев Я.Х., Мусаева Н.Дж., К.А.Искендерова, С.Р.Ходжаева. Исследование взаимодействия D-(+)-винной кислоты и вольфрамата натрия в водных растворах. Р.Ф. г.Суздаль 2007 г. XVI Международная конференция по химической термодинамике. 1-6 июля, стр.326.
4. Шахвердиев Я.Х., Мусаева Н.Дж., Искендерова К.А., Ходжаева С.Р.

- Исследование взаимодействия D-(+)-винной кислоты и вольфрамата натрия в водных растворах. Akademik Nəşən Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya:Təbiət və cəmiyyət problemləri” Beynəlxalq Elmi Konfrans, Bakı, 8-9 noyabr, 2007, səh.444-445.
5. Мусаева Н.Дж., Шахвердиев Я.Х., Искендерова К.А., Нагиева Э.Х. Исследование взаимодействия тартратовольфраматного комплекса и гидроксида натрия в водных растворах. Elmi əsərlər. Fundamental elmlər. 2008, №3, Cild VII (27), səh.136-140.
 6. Мусаева Н.Дж., Кялбиева А.О., Искендерова К.А., Шахвердиев Я.Х. Исследование некоторых физико-химических свойств водных растворов D-(+)-виннокислого натрия. Azərbaycan Kimya Jurnalı, №2, 2009, səh.134-138.
 7. Мусаева Н.Дж., Кялбиева А.О., Кулиева Г.З., Искендерова К.А., Нагиева Э.Х., Шахвердиев Я.Х. Оптическая активность и другие физико-химические свойства водных растворов D-(+)-виннокислого натрия. Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 22-23 may, 2009, səh. 19-20.
 8. Кулиева Г.З., Кялбиева А.О., Мусаева Н.Дж., Искендерова К.А., Нагиева Э.Х. Исследование взаимодействия борной кислоты и D-(+)-виннокислого натрия в водных растворах методом поляриметрии. Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 22-23 may, 2009, səh. 65.
 9. Мусаева Н.Дж., Кулиева Г.З., Искендерова К.А., Шахвердиев Я.Х., Нагиева Э.Х. Исследование взаимодействия D-(+)-виннокислого калия натрия и борной кислоты в водных растворах. Ümummillî lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc aspirantların IV Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı-2010, 26-27 may, səh.25-26.
 10. Мусаева Н.Дж., Шахвердиев Я.Х., Ахмедов Э.И., Искендерова К.А., Нагиева Э.Х. Исследование растворов вольфрамата натрия D-(+)-винной кислоты методами поляриметрии, криоскопии и рН-метрии. Журнал Неорганической химии, 2012, т.57, №5, стр.832-836.
 11. Мусаева Н.Д., Шахвердиев Я.Х., Ахмедов Э.И., Искендерова К.А., Мустафаева А.Л., Нагиева Э.Х. Исследование взаимодействия вольфрамата натрия и D-(+)-винной кислоты в водных растворах // Современные проблемы науки и образования, 2013, № 4; URL: <http://www.science-education.ru/110-9764>

**D-(+)-ÇAXIR TURŞUSU, NATRIUM TARTRAT VƏ SEQNET
DUZU ƏSASINDA İKİ VƏ ÇOXKOMPONENTLİ SİSTEMLƏRİN
FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ VƏ OPTİKİ AKTİVLİYİNİN
TƏDQIQI**

XÜLASƏ

Dissertasiya işində D-(+)-çaxır turşusu (natrium tartrat, seqnet duzu)-natrium volframat kvazibinar sistemləri polyarimetriya, krioskopiya və pH-metriya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. İlk dəfə olaraq göstərilmişdir ki, D-(+)-çaxır turşusu-natrium volframat kvazibinar sistemində komponentlərin 1:1 nisbətində zəif turşu olan birləşmə məhsulu alınır. Alınan birləşmə məhsulunun sulu məhlullarının donma temperaturunun azalması ($\Delta T_{don.}$), pH-ı və fırlatma bucağının (α_D^{20}) qatılıqdan asılılığı öyrənilmiş və bu asılılıqları ifadə edən tənliklər müəyyən edilmişdir. Alınan optiki aktiv maddənin xüsusi fırlatma bucağı və dissosiasiya sabiti təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, alınan natrium tartratvolframat turşu mühitdə davamlıdır, lakin qələvi mühitdə qələvinin miqdarına ekvivalent olaraq natrium tartrata və natrium volframata parçalanır.

Natrium tartrat-natrium volframat və seqnet duzu (kalium natrium tartrat)-natrium volframat sistemlərində komponentlər arasında qarşılıqlı təsirin mövcud olmadığı göstərilmişdir.

İlk dəfə olaraq D-(+)-çaxır turşusu-stronsium xlorid və D-(+)-çaxır turşusu-stronsium nitrat kvazibinar sistemlərinin optiki aktivliyi öyrənilmişdir. Polyarimetriya, krioskopiya və pH-metriyanın nəticələrinə əsasən sistemlərdə komponentlərin 1:1 nisbətində çaxır turşusu və stronsium duzları arasında gedən reaksiya nəticəsində qüvvətli kompleks turşuların alınması göstərilmişdir. Bu reaksiyaların tarazlıq sabiti və alınan optiki aktiv kompleks turşuların xüsusi fırlatma bucaqları təyin edilmiş və onların quruluşu müəyyən edilmişdir.

N.Dj. MUSAEVA

**ON THE BASIS OF D-(+)-TARTARIC ACID, SODIUM TARTRAT
AND ROCHELLE SALT RESEARCH OF PHYSICAL-CHEMICAL
PROPERTIES AND OPTICAL ACTIVITY OF THE TWO OR
MULTIPLE COMPONENT SYSTEMS**

SUMMARY

In the given thesis double systems in solvent of D-(+)-tartaric acid-sodium tungstate have been studied by the methods of polarimetry, cryoscopy and pH-metry. For the first time it is established, that in the double system in solvent of tartaric acid-sodium tungstate the product of the weak acid combination is formed at a ratio of components 1:1.

Dependence on concentration of the size of the rotation corner of polarization plane of light, falling of freezing temperature and pH of aqueous solutions of the product of the combination and the equations characterizing these dependences have been defined. Specific rotation and the constant of dissosiation of the optically active substance were defined. It is shown that the obtained sodium tartarate tungstate is steady in acidic medium but it splits into sodium tartrate and tungstenate acid in equivalent to the quantity of alkali in alkaline environment.

It has been proved that there is not any interaction between components in double systems in solvent of sodium tartrate-sodium tungstate and potassium sodium tartrate (Rochelle salt) -sodium tungstate.

For the first time the optical activity of the double systems in solvent of D-(+)-tartaric acid- strontium chloride and D-(+)-tartaric acid-strontium nitrate have been studied.

On the basis of results polarimetry, cryoscopy, and pH-metry it is shown, that as a result of the reaction between tartaric acid and strontium salts at a parity of components 1:1 are strong complex acid. Constants of balance of these reactions, specific rotations corner of optically active complex acids and their structure are defined.