

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ
И ОСОБО ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

РЕАКТИВЫ И ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

ВЫПУСК 50

МОСКВА · 1966

© ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ
И ОСОБО ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ISSN 0136—3869

РЕАКТИВЫ И ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

Выпуск 50



Москва — 1988

Редакционный совет:

*Г. Р. Аллахвердов, Г. З. Блюм,
В. Е. Бомштейн, Г. В. Грязнов,
В. М. Дзюмко, Н. М. Дятлова,
А. А. Ефремов, С. И. Жданов,
Е. А. Рябенко (главный редактор),
К. И. Сакодынский, Н. Н. Семкин,
В. К. Трунов, А. П. Фокин,
М. С. Чупахин, Б. З. Шалумов*

Научные редакторы: *Т. Г. Иванова,
С. С. Кузьмина, В. А. Смирнова*

Редактор *Л. М. Кириллова*

Технический редактор и корректор
О. Н. Орнатская

Художник *А. А. Чернов*

Сдано в набор 19.01.88. Подписано в печать 25.1.88.
Л-68882 Формат 60×90¹/₁₆. Усл. печ. л. 13,25.
Уч.-изд. л. 14,08. Тираж 1000 экз.
Заказ 617. Цена 1 р. 90 к.

Серпуховская типография
Упрполиграфиздата Мособлсполкома

Введение	5
Получение и исследование органических реактивов	
Усовершенствованный метод получения 4-гидроксиизофталевого альдегида. Должников Е. Н., Покровская И. Е., Попонина Р. В.	6
Синтез амидов высших жирных кислот. Иванов О. В., Дзюмко В. М., Виталина Е. Г., Казакова Т. С., Зайцева Е. С.	9
Улучшение экологических характеристик процесса получения 4-нитробензальдегида. Дзюмко В. М., Иванов О. В., Красавин И. А., Романова И. Б., Муратова Н. А., Чернышова Т. В., Евдокимова Н. Н.	14
Обменные взаимодействия 1,3-диокса-2-силациклоалканов с карбонильными соединениями и диолами. Недогрей Е. П., Мусавилов Р. С., Рахманкулов Д. Л.	17
Физико-химические исследования	
Динамические аспекты проточных химико-технологических процессов синтеза особо чистых неорганических веществ. Компаниец В. З., Ефремов А. А., Гринберг Е. Е., Коноплев А. А., Потапова Е. В.	26
Исследование диэлектрических свойств поликомпонентных силикатных золей. Глухан Р. И., Бессарабов А. М., Шимичев В. С., Рябенко Е. А., Шалумов Б. З.	32
Кинетика химических превращений этоксильных и гидроксильных групп в процессе термообработки кремнезема и композиции на его основе. Семенов В. А., Шалумов Б. З., Глухан Р. И.	38
Поведение микроколичеств сульфат-ионов в процессах синтеза и кристаллизации однозамещенного фосфата бария. <u>Серебренникова</u> Г. М., Тараненко Н. П.	43
Очистка растворов от примесей соосаждением их с неорганическим коллектором. Короткевич И. Б., Тартаковский В. Л., Бессарабов А. М., Бомштейн В. Е.	47
Термостойкость продуктов гидролиза втор-бутилата алюминия. Кузнецов А. И., Жукова Л. А., Дьяконов С. С., Обозненко Ю. В., Ефремов А. А., Фадеева Е. В., Логинов А. Ф.	52
Об активирующем действии фосфористой кислоты при ацетоллизе диметилфосфита. Гордон Г. Я., Перевалова И. О.	57
Разделение метилацетата-сырца — побочного продукта синтеза ОЭДФ. Макаревич Л. А., Решетников Ю. П., Глазунова И. Л., Самолюк С. И.	59
Исследование ингибирующего действия бисфосфоновых кислот в процессе кальцификации биологической ткани. Матковская Т. А., Зайцев В. В., Мищенко Б. П., Зайцев Л. В., Дятлова Н. М.	63
Влияние комплексонов, производных 2-гидроксипропилен-1,3-диамина, на кристаллизацию сульфата кальция. Самакаев Р. Х., Сафина Р. А., Матковская Т. А., Дытюк Л. Т., Дятлова Н. М.	69
Защитные свойства фосфатных покрытий, содержащих комплексные соединения нитрилотри(метилфосфоновой) кислоты, при коррозии стали в растворах хлорида натрия. Тупикин Е. И., Рудомино М. В., Крутикова Н. И.	74

Применение фосфорсодержащих комплексонов в замкнутых системах водоснабжения металлургических предприятий. <i>Аришкевич А. М., Васильева И. В., Тысячный В. П., Барсуков А. В., Щеглова И. С.</i>	78
О возможностях применения метода вторых моментов ЯМР ³¹ P для изучения характера протонирования фосфоновых групп в поликристаллических фосфорсодержащих комплексонах. <i>Попов К. И.</i>	83
Исследование методом ЯМР ¹³ C водных растворов диэтилентриаминопентаацетата кадмия. <i>Попов К. И.</i>	90
ИК-спектры поглощения 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетра (метилфосфонатов) магния и щелочноземельных металлов. <i>Самакаев Р. Х., Гуревич М. З., Дытюк Л. Т., Сафина Р. А.</i>	94
Измерение светопропускания растворителей для УФ-спектроскопии и жидкостной хроматографии. <i>Жаданов Б. В., Полякова И. А., Добрякова Г. М., Афанасьев Е. А.</i>	100
Газохроматографические свойства макропористого сульфокатионита в Fe ³⁺ -форме. <i>Панина Л. И., Кустова Н. Н., Сакодынский К. И.</i>	103

Физико-химические и химические методы анализа

Люминесцентный анализ особо чистых веществ и реактивов с применением флуориметра Квант. <i>Факеева О. А., Степанова А. Г., Соловьев Е. А., Абросимова Н. В., Пархаева Г. Н., Комлева В. И.</i>	108
Люминесценция цинка с мезо-тетра(4-сульфофенил)порфином и ее аналитическое использование. <i>Факеева О. А., Степанова А. Г., Соловьев Е. А.</i>	113
Применение прибора с индукционным высокочастотным разрядом для контроля очистки минеральных кислот. <i>Красильщик В. З., Шлякова Е. Ю., Воронина Г. А., Воропаев Е. И., Аронов А. Р., Чупахин М. С.</i>	118
Комплексонометрическое определение Cu ^{II} с применением новых индикаторов. <i>Чернышова Т. В., Евдокимова Н. Н.</i>	127
Автоклавное вскрытие эвдиалита серной кислотой. <i>Ефремова Е. А., Сухановская А. И., Чижевская С. В., Чекмарев А. М.</i>	133

Процессы и аппараты, приборы и автоматика

Автоматизация научных исследований процессов термохимической обработки дисперсных материалов в аппаратах кипящего слоя. <i>Фалин В. А., Дюльдин В. А., Малышев Е. М.</i>	137
Экспериментальное исследование процесса сушки 1-фенилпиразолидона-3 в сушилке с виброаэрокипящим слоем. <i>Фокин А. П., Яковенко М. М., Пивненко Е. С., Глух И. С., Зехов А. В., Кармазин В. Б., Гринев В. М., Константинова Л. С.</i>	141
Об утилизации отработанных промывочных растворов на основе фосфорсодержащих комплексонов. <i>Маклакова В. П., Троц С. В., Богомазова Л. А., Бихман Б. И.</i>	149
Электрохимическое извлечение кобальта из маточного раствора производства гидроксида кобальта. <i>Буриан Е. Я., Добрынина Л. А., Жданов С. И., Коннова Г. А., Николаева Т. Д., Рязанов А. И., Селиверстов П. В.</i>	153
Разработка безотходной электрохимической технологии сульфата олова (II). <i>Чекалин А. С., Чекалина В. Г.</i>	161

Стандартизация, технико-экономические исследования

Вопросы научной терминологии органических и неорганических химических реактивов. <i>Манова Т. Г., Зеличенко С. Л., Абхазис Н. Л.</i>	173
Об обеспечении сырья катализаторных производств. <i>Роднянская Н. С., Гуляев И. А., Калинин В. П.</i>	182

ВВЕДЕНИЕ

Химические реактивы и особо чистые вещества справедливо получили наименование «катализаторов» научно-технического прогресса.

Успехи в решении задач целенаправленного синтеза химических веществ с заданными свойствами определяются уровнем предшествующих научных исследований по выявлению закономерностей процессов синтеза, разделения и глубокой очистки веществ, изучению фазовых равновесий в различных системах, выявлению влияния на процесс разнообразных факторов и т. д. Полученные данные являются научной основой для разработки оптимальных параметров процессов получения продукции, интенсификации процессов с использованием автоматизированных систем управления, создания высокочувствительных методов анализа, а также методов исследования структуры вещества.

Настоящий сборник содержит материалы по результатам научно-исследовательских работ ИРЕА в области химических реактивов и особо чистых веществ, отражающие актуальность решаемых институтом задач. Исследования направлены на повышение эффективности технологии, увеличение чувствительности и повышение экспрессности методов анализа, изучение физико-химических характеристик веществ и др. В сборнике представлены также статьи по решению технико-экономических проблем, связанных с переводом промышленности химических реактивов и особо чистых химических веществ на полный хозрасчет и самофинансирование, рассмотрены вопросы сырьевого обеспечения производств.

Все разработанные на основании публикуемого материала технологии внедрены в промышленность.

Получение и исследование органических реактивов

УДК 547.576.07

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 4-ГИДРОКСИИЗОФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА

Е. Н. ДОЛЖНИКОВА, И. Е. ПОКРОВСКАЯ, Р. В. ПОПОНОВА

Получение ароматических гидроксидальдегидов обычно осложнено тем, что уже имеющаяся в молекуле альдегидная группа действует как электроноакцепторный заместитель при образовании другой альдегидной группы. Процесс сопровождается протеканием побочных реакций, требует больших реакционных объемов, многократной очистки конечного продукта, что приводит к низкому выходу продукта и ограничивает возможности промышленной реализации метода.

4-Гидроксиизофталевый альдегид является узловым соединением в синтезе органических реактивов, а также имеет самостоятельное применение в анализе. Известен метод его получения прямым формилированием салицилового альдегида при нагревании с хлороформом в присутствии щелочи по реакции Реймера—Тимана [1]. Однако выход продукта не указан, а при воспроизведении нами метода продукт не получен. Попытки одностадийного введения двух альдегидных групп в молекулу фенола при формилировании гексаметилентетраамином в среде полифосфорной кислоты [2] приводят к полному осмолению продуктов реакции. По данным [3], 4-гидроксиизофталевый альдегид получают в две стадии: хлорметилированием салицилового альдегида в условиях реакции Блана и окислением полученного хлорметильного производного по реакции Соммле. Выход очищенного продукта не указан.

В настоящем сообщении описан усовершенствованный нами метод [3]: улучшено качество целевого продукта, повышен его выход, упрощена стадия выделения промежуточного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В связи с тем что основные трудности возникают при получении 5-хлорметилсалицилового альдегида, мы изучили бо-

лее подробно эту стадию. Анализ продуктов реакции хлорметилирования салицилового альдегида (СА) показал, что в реакционной смеси, наряду с 5-хлорметилсалициловым альдегидом, присутствуют продукты конденсации двух молекул СА, соединенных метиленовыми мостиками. Количество продуктов конденсации существенно возрастает в процессе отмывки осадка, выпавшего по окончании синтеза, от кислоты, в присутствии которой хлорметильная группа легко гидролизуеться до гидроксиметильной. Отмывка осадка требует большого объема воды (40—50 л), длительна по времени (4—5 ч) и не всегда позволяет полностью удалить следы кислоты. Выделяемый последующей кристаллизацией 5-хлорметилсалициловый альдегид имеет $t_{пл} = 71-78^{\circ}\text{C}$, что на $10-15^{\circ}\text{C}$ ниже литературных данных [3].

Нами предложена более удобная методика выделения 5-хлорметилсалицилового альдегида: выпавший осадок растворяют в хлороформе, добавляют гептан, после отгонки хлороформа и последующего охлаждения выпадает альдегид, имеющий температуру плавления, соответствующую данным [3].

Изучено влияние массового соотношения компонентов при температуре от -6 до 0°C (табл. 1) и температурного режима (табл. 2) на выход 5-хлорметилсалицилового альдегида.

Таблица 1

Соотношение компонентов	Выход, %
СА : HCl	
1 : 24	38
1 : 15	40
1 : 8	42
СА : метилаль	
1 : 3	42
1 : 2	42
1 : 1	25

Таблица 2

Температура, $^{\circ}\text{C}$		Выход, %
при загрузке	выдержки	
$-6-0$	35—40	40
18—20	35—40	42
18—20	60—70	Осмоление

СА : HCl = 1 : 8, СА : метилаль = 1 : 2.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные параметры реакции хлорметилирования СА: массовое соотношение СА : HCl (концентрированная) = 1 : 8, СА : метилаль = 1 : 2, температурный режим при загрузке компонентов $18-20^{\circ}\text{C}$, температура выдержки $35-40^{\circ}\text{C}$, время синтеза 3 ч. Реакция протекает в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 .

В технологическом аспекте полученные результаты позволяют значительно сократить реакционный объем за счет

уменьшения избытка HCl и создать малоотходное производство.

При массовом соотношении 5-хлорметилсалицилового альдегид:гексаметилентетрамин, равном 1:1, в среде 50%-ной CH_3COOH , при температуре 98—105°C и продолжительности 1 ч получен 4-гидроксизофталевый альдегид с выходом 42—45%. Предлагаемый метод отличается простотой аппаратурного оформления, стабильностью выхода и качества продукта.

В синтезе использованы: салициловый альдегид, ГОСТ 9866—74, ч., метилаль, ТУ 6—09—4027—75, ч., перегнанный с $t_{\text{кип}}=41—43^\circ\text{C}$. Анализ проводят методом масс-спектрометрии с использованием системы прямого ввода и режима фракционирования при испарении на масс-спектрометре ЛКВ-2091, обработку результатов осуществляют на ЭВМ ПДП-11/04. Идентификацию продуктов реакции проводят на основании определения молекулярных масс соединений и изучения процессов фрагментации под действием ЭУ.

Получение 5-хлорметилсалицилового альдегида (1). К раствору 48,8 г (0,4 моль) салицилового альдегида в 350 мл концентрированной HCl добавляют 70,4 мл (0,8 моль) метилала, затем прибавляют по каплям 10 мл концентрированной H_2SO_4 в течение 5 мин при 18—20°C. Нагревают раствор до 35—40°C и выдерживают при этой температуре 3 ч. При охлаждении реакционного раствора до 0°C выпадает осадок. С осадка декантируют кислый раствор и растворяют в 250 мл хлороформа. Раствор промывают водой (3×50 мл), высушивают над Na_2SO_4 , фильтруют, отгоняют часть хлороформа (~150 мл), прибавляют 500 мл гептана и продолжают отгонку хлороформа до тех пор, пока температура в парах не достигнет 86—90°C. При охлаждении остатка до 18—20°C выпадает 25—30 г (37—42%) 5-хлорметилсалицилового альдегида, $t_{\text{пл}}=86—87^\circ\text{C}$.

Получение 4-гидроксизофталевого альдегида. Смесь 25 г (0,15 моль) I и 1,25 г (0,18 моль) гексаметилентетрамина и 140 мл 50%-ной CH_3COOH кипятят при 98—105°C в течение 1 ч. Затем смесь немного охлаждают, добавляют 70 мл концентрированной HCl и кипятят еще 10 мин. При охлаждении до 18—20°C выпадает осадок, его отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды (1:15). Получают 10 г (45%) продукта в виде бледно-желтых кристаллов, $t_{\text{пл}}=111—112^\circ\text{C}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Voswinckel H. // Ber. 1882. S. 2021.
2. Denton D. A. // J. Chem. Soc. 1963. P. 4741.
3. Angyal S. J. et al // Ibid, 1950. P. 2141.

СИНТЕЗ АМИДОВ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

*О. В. ИВАНОВ, В. М. ДЗИОМКО, Е. Г. ВИТАЛИНА,
Т. С. КАЗАКОВА, Е. С. ЗАЙЦЕВА*

Амиды высших жирных кислот используются при производстве пластмасс, каучука, текстильных изделий, бумаги, гидроизоляционных материалов, ингибиторов коррозии и антистатических красок.

В литературе описаны методы получения амидов высших жирных кислот гидролизом нитрилов пероксидом водорода в щелочной среде [1], концентрированной серной [2] или соляной [3] кислотами, трифторидом бора в присутствии уксусной кислоты [4]. Для получения амидов из сложных эфиров жирных кислот в качестве амидирующего агента применяют аммиак [5, 6]. Описаны реакции переамидирования стеариновой кислоты формамидом [7], ацетамидом [8] и цианамидом [9].

Наиболее перспективным является метод получения амидов высших жирных кислот из кислоты и мочевины [10, 11]. Для увеличения скорости реакции и повышения выхода амида в реакцию вводят различные добавки ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3BO_3 и др.), выполняющие функцию катализаторов [12]. Однако эти методы обеспечивают сравнительно низкий выход продукта, многие из них являются дорогостоящими, сложными в технологическом оформлении. Во всех работах отсутствуют показатели качества (кроме температуры плавления) получаемых амидов.

Цель настоящей работы — разработка типового метода синтеза амидов высших жирных кислот и получение целевого продукта с определенными параметрами: кислотным числом (к. ч.) не более 10 мг КОН/1 г продукта, иодным числом (и. ч.) не более 1 г $\text{I}_2/100$ г продукта, $t_{\text{пл}}=98-103^\circ\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выборе оптимальных условий реакции взаимодействия стеариновой кислоты и мочевины изучено влияние различных параметров: температуры, продолжительности реакции, соотношения кислота : мочевина, природы катализатора и растворителя, способа очистки технических продуктов.

Реакцию взаимодействия жирных кислот с мочевиной обычно проводят в температурных пределах 140—230°C [10, 12], но именно в этих пределах протекает реакция разложения мочевины. Так, при температурах <170°C резко возрастает содержание свободной кислоты в техническом продукте.

Установлено, что при мольном соотношении стеариновая кислота : мочевина, равном 1 : 1, и времени реакции 3 ч глубина превращения кислоты растет с увеличением температуры реакции:

$t, ^\circ\text{C}$	170	185	195	200	210	220	230
к. ч., мг КОН/1 г продукта	75	51	30	33	35	40	43

При очень высоких температурах (200—230°C) в смеси продуктов появляется большое количество побочных продуктов (циануровая кислота, CO_2 , NH_3).

Влияние времени проведения реакции на содержание свободной кислоты в техническом продукте определяли при 195°C и соотношении реагентов 1 : 1:

$\tau, \text{ч}$	2	3	4	5	6
к. ч., мг КОН/1 г продукта	48	30	32	37	39

Увеличение времени реакции до 5—6 ч не приводит к возрастанию глубины превращения, напротив, значение к. ч. несколько повышается.

Изучено влияние избытка мочевины на глубину превращения стеариновой кислоты при 195°C и $\tau=3$ ч:

Молярное соотношение кислота : мочевина	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2	1 : 2,5
к. ч., мг КОН/1 г продукта	30	34	32	34

Использование некоторых соединений ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3) в качестве катализаторов не оказало существенного влияния ни на ход реакции, ни на качество технического продукта (табл. 1).

Очистку технического продукта производили перекристаллизацией с использованием различных растворителей (табл. 2). Технический амид стеариновой кислоты имеет следующие показатели: к. ч. = 31 мг КОН/1 г продукта, и. ч. = 4,5 г $\text{I}_2/100$ г продукта.

Влияние катализаторов на качество технического продукта
Соотношение реагентов 1 : 1, $t = 195^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч

Катализатор	к. ч., мг КОН/1 г продукта	и. ч., г I ₂ /100 г продукта
Отсутствует	30	4,5
(NH ₄) ₂ HPO ₄	31	6,8
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	49	3,8
H ₃ BO ₃	40	4,0

Таблица 2

Влияние растворителей, используемых для очистки,
на качество и выход продукта

Растворитель	к. ч., мг КОН/1 г продукта	и. ч., г I ₂ /100 г про- дукта	$t_{\text{пл}}$, °C	Выход, %
Изопропило- вый спирт	11,5	3,0	99—101,5	69
Толуол	9,0	1,8	102—103,5	65
Этанол	16,2	3,2	101—101,5	68
Бензол	7,0	3,0	100—100,5	60
<i>n</i> -Бутанол	5,8	1,5	102,5—103	65

С целью повышения выхода и качества продукта нами предложено проводить синтез амидов высших жирных кислот в среде формамида [13]. В этом случае глубина превращения кислоты увеличивается до 86%, содержание свободной кислоты в техническом продукте снижается до 14—19 мг КОН/1 г продукта, а содержание непредельных соединений — до 2,5 г I₂/100 г продукта.

Опыты по очистке технического амида стеариновой кислоты, синтезированного в среде формамида, показали, что применение для перекристаллизации толуола и *n*-бутанола наиболее предпочтительно (табл. 3).

Для получения амида кислоты с $t_{\text{пл}} = 98—103^\circ\text{C}$ нами исследована диаграмма состояния системы амид стеариновой кислоты—амид пальмитиновой кислоты (рисунок). Из диаграммы следует, что область существования амида с заданной $t_{\text{пл}}$ находится в интервале мольных долей амида пальмитиновой кислоты 0,24—0,89.

В табл. 4 приведены результаты синтеза амида из искусственных смесей стеариновой и пальмитиновой кислот при

Влияние растворителей на качество и выход продукта, синтезированного в среде формамида

Растворитель	к. ч., мг КОН/1 г про- дукта	н. ч., г I ₂ /100 г продукта	t _{пл.} , °C	Выход, %
Этанол	5,2	0,62	106,5—107	68
Изопропило- вый спирт	8,4	0,30	105,5—106	60
n-Бутанол	1,8	0,45	107—108	72
Толуол	2,7	0,50	107—107,5	80

Таблица

Влияние соотношения стеариновой кислоты: пальмитиновой кислоты на качество и выход целевого продукта

Мольное соотношение стеариновой и пальмитино- вой кислот	к. ч., мг КОН/1 г продукта	н. ч., г I ₂ /100 г продукта	t _{пл.} , °C	Выход, %
0,53 : 0,47	3,5	0,40	100,0—100,5	70,0
0,73 : 0,27	3,0	0,39	102,0—102,5	72,0
0,72 : 0,28	3,3	0,41	101,8—102,3	70,9
0,76 : 0,24	2,9	0,47	102,5—102,8	69,5
0,65 : 0,35	3,7	0,43	100,5—101,2	72,0

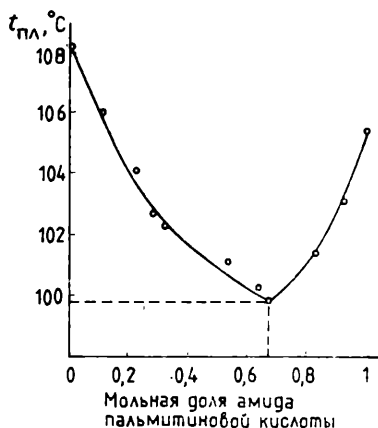


Диаграмма состояния системы амид стеариновой кислоты — амид пальмитиновой кислоты

соотношении кислота : мочеви-
на, равном 1:1, $t=195^{\circ}\text{C}$,
 $\tau=3$ ч и количестве формами-
да 30 мл на 0,1 моль суммар-
ных кислот.

*Синтез амида стеариновой
кислоты.* В трехгорлую колбу,
снабженную мешалкой, термо-
метром, отводом с ловушкой,
помещают 28,4 г (0,1 моль)
стеариновой кислоты, 6,0 г
(0,1 моль) мочевины, 3,0 г
активированного угля и 30 мл
(0,89 моль) формамида. Смесь
выдерживают при 195°C в те-
чение 3 ч. После окончания
выдержки реакционную массу
охлаждают до 120°C и выли-
вают в воду. Выпавший оса-
док отфильтровывают и про-

мывают водой. Сырой продукт помещают в колбу с насадкой Дина—Старка и перекристаллизовывают из 200 мл *n*-бутанола с одновременной азеотропной осушкой и последующей фильтрацией от угля. Выход амида стеариновой кислоты равен 20,3 г (72%), к. ч. = 3,44% мг КОН/1 г продукта, и. ч. = 0,41 г I₂/100 г продукта, *t*_{пл} = 107,2—107,7°C.

Синтез амида пальмитиновой кислоты. Синтез проводят аналогично синтезу амида стеариновой кислоты. Выход амида пальмитиновой кислоты 70%, к. ч. = 1,7 мг КОН/1 г продукта, и. ч. = 0,3 г I₂/100 г продукта, *t*_{пл} = 106—107°C.

Синтез смеси амидов стеариновой и пальмитиновой кислот. Синтез смеси амидов стеариновой и пальмитиновой кислот проводят аналогично синтезу амида стеариновой кислоты из 0,1 моль смеси стеариновой и пальмитиновой кислот (молекулярная масса смеси рассчитывалась как средняя молекулярная масса кислот в зависимости от соотношения стеариновой и пальмитиновой кислот). Выход продукта 69—72%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. McMaster L., Laugreck F. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1912. **39**. P. 103—104.
 2. Hennion G. F., Verhulst J. // Bull. Soc. chim. belges. 1930. **39**. P. 563—564.
 3. Schmitt R., Glutz Z. // Chem. Ber. 1368, 1. S. 66.
 4. Hauser Ch., Hoffenberg D. // J. Org. Chem. 1955. **20**, № 9—10. P. 1448.
 5. Пат. 71-21846 Японии, МКИ¹ С 07 С.
 6. Пат. 72-32964 Японии, МКИ¹ С 07 С.
 7. Shigehiko Sugasawa, Vajime Shigehara // J. Pharm. Soc. Japan. 1942. **62**. P. 532—534.
 8. Спасская Р. И., Зильберман Е. Н. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1974. **19**(5). С. 591—592.
 9. А. с. 141150 СССР, МКИ 120, 16.
 10. Paltin E., Biazzi F. // Rev. chim. (Bucharest). 1965. **16**(3). P. 153—158.
 11. Пат. 1989968 США, МКИ 260—404.
 12. Пат. 2606915 США, МКИ 260—404.
 13. А. с. 1081159 СССР, МКИ³ С 07 С 127/22.
-

УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ 4-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДА

*В. М. ДЗИОМКО, О. В. ИВАНОВ, И. А. КРАСАВИН,
И. Б. РОМАНОВА, Н. А. МУРАТОВА, Т. В. ЧЕРНЫШОВА,
Н. Н. ЕВДОКИМОВА*

4-Нитробензальдегид находит применение в синтезе органических соединений, красителей, медицинских препаратов.

В промышленности 4-нитробензальдегид получают окислением 4-нитротолуола хромовым ангидридом в смеси уксусного ангидрида и концентрированной H_2SO_4 . Образующийся диацетат 4-нитробензальдегида осаждают из реакционной массы большим количеством воды и гидролизуют водным изопропиловым спиртом [1]. Получают 4-нитробензальдегид ($t_{пл} = 105-106^\circ C$) с выходом 50% в расчете на 4-нитротолуол. Главный недостаток этого метода — низкие экологические характеристики. Отходом процесса являются кислые сточные воды с высоким (~ 10 г/л) содержанием токсичных соединений Cr^{III} (содержание $Cr^{VI} < 0,1$ мг/л).

С целью снижения токсичности отходов нами предложено выделять соединения Cr в твердом виде [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Cr^{III} определяли комплексометрическим [3] и оксидиметрическим [4], Cr^{VI} — иодометрическим титрованием [5].

Продукты окисления 4-нитротолуола анализировали методом ГЖХ на хроматографе Цвет-104 с пламенно-ионизационным детектором.

Установлено, что при добавлении к реакционной массе органического растворителя (бензол, этанол, хлороформ, этилацетат) большая часть соединений Cr выпадает в осадок. Растворителями, в которых хорошо растворим диацетат

4-нитробензальдегида и практически не растворимы образующиеся соединения Сг, оказались эфиры $\text{Сг} \cdot \text{СН}_3\text{СООН}$. При добавлении этилацетата к реакционной массе с одновременной нейтрализацией H_2SO_4 безводным ацетатом натрия удается осадить Сг на 96—97% в виде смеси ацетата и сульфата хрома (табл. 1).

Достаточно полное извлечение диацетата 4-нитробензальдегида достигается при перемешивании массы в течение 3 ч при 14—18°C с последующей декантацией раствора и повторной обработкой осадка тем же растворителем при 40—45°C.

Количество растворителя и температура практически не влияют на остаточное содержание Сг в растворе этилацетата (табл. 2).

Предлагаемый способ переработки реакционной массы позволяет не только значительно снизить содержание Сг в сточных водах (с 1,2 кг до 0,044 кг на 1 кг продукта), но и уменьшить вдвое количество сточных вод (со 110—120 до 56 л на 1 кг продукта), исключив при этом кислоту.

На качество 4-нитробензальдегида существенно влияет побочный продукт реакции окисления — 4-нитробензойная кислота. Для ее удаления диацетат 4-нитробензальдегида обычно промывают на фильтре охлажденным раствором Na_2CO_3 . Нами установлено, что 4-нитробензойная кислота удаляется более полно, если вместо промывки осадка диацетата обрабатывать карбонатом натрия его раствор в этилацетате. Удалить другие побочные продукты и непрореагировавший 4-нитротолуол можно обработкой сырого диацетата кипящим этанолом. Это позволяет получить диацетат с $t_{\text{пл}} = 125—126^\circ\text{C}$ (по данным [1], $121—124^\circ\text{C}$), при гидролизе которого по методике [6] образуется 4-нитробензальдегид ($t_{\text{пл}} = 105,5—106,5^\circ\text{C}$) 98%-ной чистоты с выходом 60%.

Синтез 4-нитробензальдегида. В трехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и

Таблица 1

Осаждение соединений Сг этилацетатом

Количество Сг, г		Осажденные Сг, %
Введено в реакцию	Выделено в осадке	
4,7640	4,5901	97,4
4,7759	4,6100	96,4
4,7152	4,5798	97,1
4,7896	4,6508	96,8

Таблица 2

Зависимость содержания Сг в растворе этилацетата от количества растворителя и температуры экстракции

Количество этилацетата, мл	Температура экстракции, °C	Количество Сг в растворе, г
150	14—18	0,22
150	40—45	0,21
250	40—45	0,21

капельной воронкой, растворяют 7,15 г (0,052 моль) 4-нитротолуола в 32 г (0,31 моль) уксусного ангидрида. К раствору при 21—25°C медленно приливают 18,7 г (0,19 моль) 96%-ной H_2SO_4 , массу охлаждают до 14—18°C и при перемешивании медленно прибавляют к ней раствор 9,54 г (0,095 моль) Cr_2O_3 в 48 г (0,47 моль) уксусного ангидрида с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась >18°C. Перемешивание при 14—18°C продолжают еще 2 ч, затем к реакционной смеси прибавляют 250 мл этилацетата, нейтрализуют H_2SO_4 добавлением 15 г безводного ацетата натрия при температуре $\leq 18^\circ C$ и перемешивают еще 3 ч для более полного извлечения диацетата 4-нитробензальдегида. После этого верхний слой осторожно декантируют на воронку Бюхнера. К оставшемуся в колбе осадку добавляют еще 100 мл этилацетата, смесь перемешивают в течение 30 мин при 40°C, охлаждают до $\sim 20^\circ C$, осадок отфильтровывают и промывают на фильтре 50 мл этилацетата — получают ~ 40 г соединений Cr. Объединенные этилацетатные растворы упаривают досуха при пониженном давлении. Остаток вновь растворяют в 150 мл этилацетата и отфильтровывают от незначительного осадка соединений Cr. Прозрачный раствор промывают дважды охлажденным до 6—10°C 2%-ным раствором Na_2SO_3 (90 и 50 мл), затем холодной водой (2×50 мл) и упаривают досуха при пониженном давлении. К остатку прибавляют 30 мл этанола и кипятят в течение 5 мин, затем охлаждают до 5°C, через 1 ч осадок отфильтровывают и промывают охлажденным этанолом. Получают 8,5 г (64,5%) диацетата 4-нитробензальдегида ($t_{пл} = 125—126^\circ C$), который помещают в круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником. Добавляют по 19 мл этанола и воды и 1,9 мл 96%-ной H_2SO_4 . Смесь кипятят при перемешивании в течение 40 мин, а затем охлаждают льдом ≥ 2 ч. Выпавшие бледно-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают охлажденной водой до отсутствия в промывных водах SO_4^{2-} , высушивают и получают 4,7 г (60%) 4-нитробензальдегида с $t_{пл} = 105,5—106,5^\circ C$.

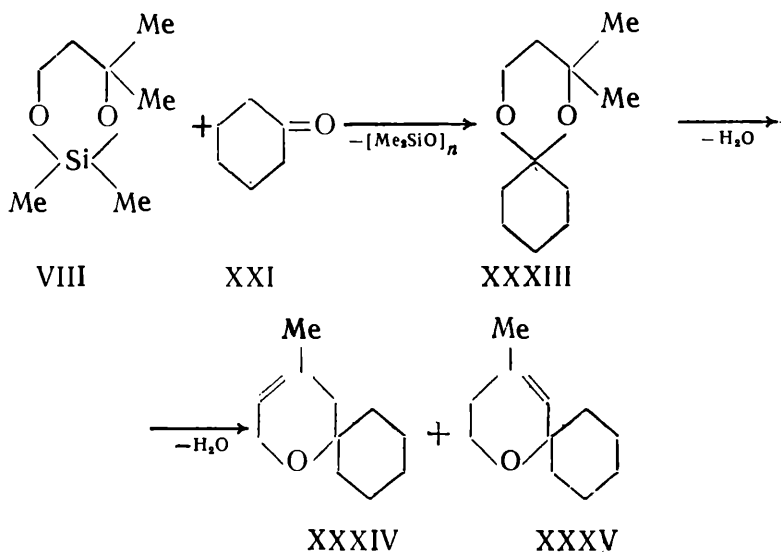
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Нишимура Т. // Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. Сб. 8. С. 36.
2. А. с. 1135740 СССР, МКИ⁴ С 07 С 79/36.
3. Ассортимент реактивов на хром. М.: НИИТЭХИМ, 1974. С. 27.
4. ГОСТ 4472—78. Хром(III) серноокислый, 6-водный. М.: Изд-во стандартов, 1979.
5. ГОСТ 3776—78. Хром(VI) окись. М.: Изд-во стандартов, 1979.
6. Либерман С., Коннер Р. // Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Сб. 2. С. 366.

Анализ реакционной смеси проводили методом ГЖХ (хроматограф ЛХМ-8МД, 5% SE-30 на хроматоне N-AW, колонка 3 м × 3 мм, катарометр, программа 50→179°C, скорость подъема 6°C/мин, газ-носитель He).

Реакция протекает в течение 30—40 мин в присутствии протонных или апротонных кислот (H₂SO₄, *n*-толуолсульфокислота (*n*-ТСК), BF₃·OEt₂) при 20—80°C (табл. 1).

Природа применяемого катализатора практически не влияет на конверсию (56—61%) силана (IX) при селективности образования 1,3-диоксана (XXXVII) 90—94%, однако в присутствии H₂SO₄ селективность образования XXXVII значительно ниже (70%). Кроме того, в присутствии H₂SO₄ не удастся получить спиродиоксан (XXXIII), который в этих условиях элюминирует молекулу воды и превращается в дигидропираны (XXXIV, XXXV) [9, 12] с выходом 20 и 22% соответственно



В целом конверсия исходных силанов (I—XI) несколько выше, чем карбонильных соединений (XII—XV), что свидетельствует об их участии в побочных реакциях. Лучшим температурным интервалом для реакции является 20—80°C, с повышением температуры возрастает вклад побочных реакций [13, 14].

Из 7- и 5-членных 1,3-диокса-2-силациклоалканов (XII—XVI) соответствующие 1,3-диоксепаны и 1,3-диоксоланы образуются с меньшим по сравнению с 1,3-диоксанами выходом, что, по-видимому, связано с протеканием побочных реакций.

Выход 1,3-диоксанов (XXII—XXXIII, XXXVI—XXXIX)
в реакции 1,3-диокси-2-силациклоалканов (I—XVII) с карбонильными соединениями (XVIII—XXI)

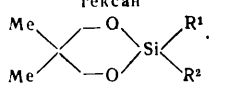
Растворитель гептан, молярное соотношение реагентов 1 : 1, $c_0 = 1$ моль/л,
катализатор *n*-ТСК, $c_{кат} = 0,01$ моль/л, $t = 60^\circ \text{C}$, $\tau = 0,5$ ч

Исходный реагент	Альдегид	Конверсия, %		Селективность образования 1,3-диоксана, % (в расчете на альдегид)
		силана	альдегида	
$\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_3 \text{OSiMe}_2$ (I)	MeCHO (XVII)	89	41	25 (XXII)
	<i>iso</i> -Pr (XIX)	90	43	31 (XXIV)
	Me ₂ CO (XX)	89	39	34 (XXVIII)
	C ₅ H ₁₀ CO (XXI)	98	40	— (XXXI) ^a
$\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{CH}(\text{Me}) \text{OSiMe}_2$ (II)	<i>iso</i> -PrCHO (XIX)	49	45	87 (XXV)
	<i>iso</i> -PrCHO (XIX)	86	52	42 (XXXII) ^б
$\text{O} \left(\text{CH} \right)_2 \text{C}(\text{Me})_2 \text{OSiMe}_2$ (III)	<i>iso</i> -PrCHO (XIX)	83	80	93 (XXVI)
	Me ₂ CO (XX)	81	76	91 (XXIX)
	C ₅ H ₁₀ CO (XXI)	83	81	95 (XXXIII)
$\text{OCH}(\text{Me}) \text{CH}_2 \text{C}(\text{Me})_2 \text{OSiMe}_2$ (IV)	C ₅ H ₁₀ CO (XXI)	82	80	90 (XXXIII) ^в
	C ₅ H ₁₀ CO (XXI)	42	40	80 (XXXVI)

Исходный реагент		Конверсия, %		Селективность образования 1,3-диоксана, % (в расчете на альдегид)
Силан	Альдегид	силана	альдегида	
$\text{OCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2$ (V)	MeCHO (XVIII) изо-PrCHO (XIX) Me_2CO (XX)	44 49 47	43 46 44	82 (XXIII) 81 (XXVII) 80 (XXX)
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSiEt}_2$ (VI)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$ (XXI)	93	89	98 (XXXI)
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiEt}_2$ (VII)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$ (XXI)	86	84	94 (XXXII)
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OSiEt}_2$ (VIII)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$ (XXI)	88	85	93 (XXXIII)
$\text{OCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{OSiEt}_2$ (IX)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$ (XXI) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$ (XXI)	60 61	55 54	92 (XXXV/II) 94 (XXXVII)г
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMePh}$ (X)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$ (XXI)	46	39	97 (XXXII)
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OSiMePh}$ (XI)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$ (XXI)	94	90	98 (XXXIII)
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_2$ (XII)	MeCHO (XVIII)	51	48	10 (XXXIX)
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OSiEt}_2$ (XIII)	MeCHO (XVIII)	61	57	12 (XXXIX)
$\text{OC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OSiMe}_2$ (XIV)	MeCHO (XVIII)	45	40	8 (XXXVIII)
$\text{OC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OSiEt}_2$ (XV)	MeCHO (XVIII)	46	39	9 (XXXVIII)
$\text{OC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OSiMePh}$ (XVI)	MeCHO (XVIII)	90	87	10 (XXXVIII)

21 Катализатор: H_2SO_4 (а), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (г); температура реакции: 80°C (б), 20°C (в).

Влияние природы заместителей (R¹, R²) при атоме Si на относительную активность 1,3-диокса-2-силациклоалканов (V, IX, XVII) в реакции с циклогексаном (XXI)

1,3-Диокса-2-силациклогексан			Относительная активность*
			
Номер соединения	R ¹	R ²	
V	Me	Me	1,00
IX	Et	Et	1,15
XVII	Me	Ph	1,55

* Определена по формуле

$$V_y/V_x = \lg \frac{[y]_0}{[y]} / \lg \frac{[x]_0}{[x]}, \text{ где}$$

[y]₀, [x]₀ и [y], [x] — начальная и конечная концентрации V, IX, XVII, моль/л.

Для оценки реакционной способности 2,2-диэтил- и 2-метил-2-фенил-1,3-диокса-2-силациклоалканов (IX, XVII) определены отношения скоростей расщепления 1,3-диокса-2-силациклоалканов на начальной стадии реакции (конверсия исходных соединений 15—20%) в гептане при эквимольном соотношении реагентов (по 0,3 моль/л), [SnCl₄]=0,1 моль/л, t=60°C, τ=0,5 ч. В качестве объекта сравнения использована 2,2,5,5-тетраметил-1,3-диокса-2-силациклоалкан (V) (табл. 2).

Полученные результаты показывают, что увеличение размера алкильного заместителя при атоме Si не оказывает существенного влияния на активность IX, тогда как введение C₆H₅-группы несколько увеличивает активность XVII в реакции с циклогексаном (XXI).

В результате обменного взаимодействия 1,3-диокса-2-силациклогексанов с диолами образуется новая пара соединений. Реакция равновесна, протекает за несколько минут в среде диоксана при эквимольном соотношении реагентов (по 1 моль/л), в отсутствие катализатора, при 16—20°C. Конверсия исходных соединений достигает 45% (табл. 3).

Взаимодействие силанов (I—V) с пропандиолом-1,2 (XLVIII) не приводит к 2,2,4-триметил-1,3-диокса-2-силациклопентану (XLVII), что согласуется с данными [7], в то же время о протекании реакции свидетельствует образование соответствующих диолов (XLI, XLII).

Повышение температуры до 80—100°C увеличивает конверсию исходных реагентов (IV, XLI) на 20—26%, но приводит к уменьшению равновесной концентрации конечных продуктов, по-видимому, из-за повышения роли процессов полимеризации.

Применение катализаторов кислотного типа не оказывает существенного влияния на конверсию исходных соединений.

Увеличение числа заместителей в 4-положении цикла исходного кремнийорганического ацетала приводит к увеличе-

Условия и результаты взаимодействия 1,3-диоксиа-2-силициклоалканов с диолами

Исходное соединение			Полученный 1,3-диоксиа-2-силициклоалкан		
1,3-Диоксиа-2-силициклоалкан	Кон-версия, %	Диол	Кон-версия, %	Формула	Выход, %
$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2$ (I)	37	$\text{HOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$ (XLVIII)	40	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (XLVII)	—
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	41	$\text{HOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$ (XLVIII)	45	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (XLVII)	—
_____	25	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me}_2)\text{OH}$ (XL)	20	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me}_2)\text{OSiMe}_2$ (III)	17
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{OSiMe}_2$ (III)	45	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$ (XLI)	50	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	43
$\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}_2)\text{OSiMe}_2$ (IV)	30	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$ (XLI)	20	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	20
_____	51 ^a	$\text{HO}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{Me})\text{CH}$ (XLI)	49	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	12
_____	56 ^b	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}$ (XLI)	52	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	10
_____	38 ^a	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$ (XLVIII)	25	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	16
_____	32 ^г	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$ (XLVIII)	21	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	18
_____	34 ^ж	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$ (XLVIII)	20	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_2$ (II)	21
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_2$ (XII)	82 ^e	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (XLII)	76	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2$ (I)	75
$\text{OC}(\text{Me}_2)_2\text{C}(\text{Me}_2)\text{OSiMe}_2$ (XIV)	69	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (XLII)	65	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2$ (I)	63

Температура: 80°С (а), 100°С (б); катализатор: H_2SO_4 (в), KV-2 (г), $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (д) (концентрация 0.02 моль/л); реакцию проводят в неравновесных условиях (е).

нию выхода соответствующего 1,3-диокса-2-силациклоалкана. Так, конверсия 2,2,4,4-тетраметил-1,3-диокса-2-силациклогексана (III) достигает 45% и выход 2,2,4-триметил-1,3-диокса-2-силациклогексана (II) равен 43% (см. табл. 3), тогда как конверсия 2,2,4,4,6-пентаметил-1,3-диокса-2-силациклогексана (IV) составляет 30%, а выход соответствующего 2,2,4-триметил-1,3-диокса-2-силациклогексана (II) 20%.

При выводе легкокипящего силана (I) из зоны реакции удается провести реакцию с конверсией исходных соединений 69—82% (см. табл. 3).

Перечень химических реактивов, полученных обменным взаимодействием 1,3-диокса-2-силациклоалканов с карбонильными соединениями и диолами, приведен в табл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманкулов Д. Л. и др. // Итоги науки и техники: Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. М.: ВИНТИ, 1979. 5. С. 264—265.
2. Charbi R. E., Delmas M., Gaset A. // *Synthesis*. 1981. № 5. P. 361—362.
3. Рахманкулов Д. Л., Мусавиров Р. С., Кантор В. А. // ХГС. 1976. № 9. С. 856—857.
4. Имашев У. В., Калашников С. М., Гордеева Т. Н. // Там же. 1983. № 4. С. 459—463.
5. Романов Н. А. и др. // ЖОХ. 1979. 15, вып. 5. С. 1059—1064.
6. Зеликман З. И. и др. // ХГС. 1978. № 9. С. 1172—1179.
7. Воронков М. Г., Ромадан Ю. П. // Там же. 1966. № 6. С. 879—891.
8. Pihlaja K. // *Suomen kem.* 1970. 1, № 4. S. 143—146.
9. Рахманкулов Д. Л. и др. // ДАН СССР. 1977. 233, № 2. С. 383—385.
10. Рахманкулов Д. Л. и др. Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. М.: Химия, 1980.
11. Мусавиров Р. С. и др. // ЖОХ. 1982. 52, вып. 6. С. 1394—1400.
12. Рахманкулов Д. Л. и др. // ДАН СССР. 1977. 236, № 6. С. 1383—1385.
13. Gragg R. H., Lane R. D. // *J. Organometal. Chem.* 1984. 267, № 1, P. 1—71.
14. Мусавиров Р. С. и др. // ДАН СССР. 1983. 270, № 3. С. 616—621.

**Перечень
1,3-диокса-2-силациклоалканов — новых химических реактивов**

Наименование	ТУ	Номенклатурный номер	Цена, руб/кг
2,2-Диметил-5,5-бис(хлорметил)-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-0035-83	052517	500
2,2-Диметил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-50-2413-83	052473	325
4,4-Диметил-2,2-диэтил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-1426-86	—	500 (договорная)
5,5-Диметил-2,2-диэтил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-1012-85	052656	200
2,4-Диметил-2-фенил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-1494-86	—	4700 (договорная)
2,2-Диэтил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-1726-86	052729	570
2,2-Диэтил-1,3-диокса-2-силациклопентан	6-09-40-1499-86	052749	500
4-Метил-2,2-диэтил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-1727-86	121672	400
2,2,4,4,6-Пентаметил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-50-2423-83	150825	430
2,2,5,5-Тетраметил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-50-2414-83	181573	800
2,2,4,4-Тетраметил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-50-2412-85	181583	1000
2,2,4-Триметил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-50-2411-83	181574	600
4,4,6-Триметил-2,2-диэтил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-1496-86	181746	370
2,5,5-Триметил-2-фенил-1,3-диокса-2-силациклогексан	6-09-40-1500-86	181782	470

УДК 546-482.07 : 66.023
66.023 : 532.517.4

**ДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОТОЧНЫХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА
ОСОБО ЧИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

*В. З. КОМПАНИЕЦ, А. А. ЕФРЕМОВ, Е. Е. ГРИНБЕРГ,
А. А. КОНОПЛЕВ, Е. В. ПОТАПОВА*

Синтез различных неорганических продуктов (порошков металлов, их оксидов, карбидов, нитридов и др.) из элементоорганических соединений (ЭОС) в проточных химических реакторах в настоящее время приобретает все более широкое распространение. Этому способствуют, в частности, низкие температуры кипения ЭОС (330—600 К), позволяющие технически сравнительно просто осуществлять ввод газообразного реагента в реактор, и возможность эффективной очистки ЭОС.

Особенностью химических процессов в проточном реакторе является турбулентный характер течения и, как следствие, наличие пространственных и временных неоднородностей полей скоростей, давлений, концентраций, температуры.

Химические превращения в турбулентной среде представляют собой сложные нелинейные, разветвленные процессы, которые сами оказывают влияние на параметры и свойства турбулентных потоков. Описание химических реакций в условиях турбулентности является чрезвычайно трудной задачей, содержащей еще очень много нерешенных проблем [1, 2], однако уже сегодня при исследованиях и разработках современных химико-технологических процессов необходимо в той или иной степени учитывать взаимодействие химических, динамических процессов и процессов тепломассопереноса [1—4].

Синтез неорганических веществ из ЭОС обычно осуществляется термоллизом подаваемого в реактор газообразного исходного сырья. Нагревание реакционной смеси может производиться путем отдельной подачи и последующего сме-

шения реагента и теплоносителя, в качестве которого используется как инертный газ, так и другой реагент [5]. При обычных в этом случае высоких температурах (≥ 1000 К) характерные времена химических реакций τ_x становятся сравнимыми (или меньше) с характерными временами процессов переноса τ_n и уже на стадии смешения происходят значительные химические превращения. Экспериментальные и расчетные данные подтверждают этот факт [5—7]. Поэтому в процессах синтеза с отдельным вводом реагента и теплоносителя смешение зачастую играет определяющую роль. Наличие в объеме химического реактора больших градиентов температуры и концентраций осложняет протекание химических процессов и приводит, как правило, к ухудшению качества получаемого продукта.

В настоящее время предложены технологические процессы, в которых нагревание предварительно перемешанной реакционной смеси (пары ЭОС, разбавленные инертным газом) осуществляется через стенку реактора. В этом случае, казалось бы, проблема смешения отсутствует, однако проблема теплопереноса по-прежнему остается актуальной, так как в зоне реакции возникают значительные градиенты температуры и концентраций.

Экспериментальные и расчетные данные [7, 8] показывают, что в трубчатом реакторе большие температурные градиенты располагаются в узкой зоне вблизи стенки реактора и поэтому нагрев через стенку малоэффективен. Например, экспериментально установлено, что в быстрых процессах изменение температуры стенки практически не оказывает влияния на температуру в зоне реакции и параметры химического процесса [8]. Использование при этом длинного, в несколько десятков калибров, реактора также не позволяет решить проблему. В этом случае за счет увеличения времени пребывания реагента удастся добиться прогревания объема реактора и приемлемых значений конверсии, однако вследствие малоэффективного теплопереноса большие градиенты температуры (и концентрации) в зоне реакции сохраняются.

В целом протекание химических процессов в турбулентных потоках определяется соотношением скорости химической реакции и скорости эффективной турбулентной диффузии массы и тепла. Последняя является характеристикой течения (скорости потока, степени турбулизации, геометрических размеров и формы реактора и т. п.). При изучении химических процессов в условиях турбулентности выделяют два предельных случая. В случае медленных процессов ($\tau_x \gg \tau_n$) влияние смешения на химическую реакцию незначительно. В случае быстрых процессов ($\tau_x \ll \tau_n$) химическая реакция практически полностью определяется явлениями переноса. Реаль-

ные технологические процессы обычно занимают промежуточное положение.

Оптимизация химико-технологических процессов (улучшение их характеристик и свойств получаемого продукта) фактически сводится к уменьшению соотношения скоростей химической реакции и эффективной диффузии, т. е. к замедлению химической реакции. Традиционными способами замедления химической реакции являются снижение скорости реакции за счет уменьшения начальных концентраций [8], а также увеличение скорости эффективной диффузии с помощью различного рода механических перемешивающих устройств [9]. Однако уменьшение начальных концентраций часто оказывается малоприемлемым, так как снижает экономическую эффективность технологического процесса, а применение механических устройств далеко не всегда возможно или нетехнологично.

Существенного увеличения скорости эффективной турбулентной диффузии можно достичь при правильном выборе гидродинамических характеристик процесса. Одним из эффектов, проявляющихся при турбулентных течениях в химическом реакторе, позволяющем существенно интенсифицировать процессы смешения, является образование при некоторых условиях рециркуляционных зон. Экспериментальные исследования показали, что при наличии рециркуляции турбулентная структура течения заметно усиливается, профили осредненных скоростей становятся более плоскими, а турбулентные напряжения существенно выше [10]. В этом случае интенсификация процессов смешения может приводить не только к более полному протеканию химической реакции, но и к подавлению отдельных каналов реакции (например, каналов, приводящих к образованию примеси [4, 11]), что имеет немаловажное значение для процессов синтеза веществ повышенной степени чистоты.

Рециркуляционные течения отличаются сложной структурой, сильным искривлением линии тока и высокой интенсивностью турбулентности. Сложность течения вблизи и внутри зоны рециркуляции в значительной степени затрудняет экспериментальные и теоретические исследования. Поэтому большое значение приобретает моделирование исследуемых процессов с использованием математических моделей, основанных на представлениях механики сплошной среды [2], таких моделей, для которых наличие рециркуляции не является существенным препятствием. Отметим также, что применение фундаментальной системы уравнений гидродинамики, включающей уравнения переноса массы, количества движения и энергии реагирующей смеси, а также массы отдельных ее компонентов, позволяет избежать сложностей, обычно связанных с масштабированием исследуемого процесса.

Разработанную в ИРЕА математическую модель нелинейных стохастических процессов с учетом турбулентности и пульсаций температуры и концентраций и пакет прикладных программ, позволяющий с единых позиций проводить моделирование процессов химической технологии, использовали при разработке высокотемпературных процессов синтеза особо чистых SiO_2 , TiO_2 и Si_3N_4 , а также неизотермических процессов синтеза полиизобутилена и алкилирования изопарафинов изоолефинами. В двух последних процессах применен новый химический реактор с рециркуляционными зонами.

Рассмотрим в качестве иллюстрации некоторые результаты, полученные при применении упомянутой выше математической модели к исследованию процессов неизотермического турбулентного смешения химически реагирующих потоков, на примере модельной экзотермической реакции $A + B \rightarrow$ продукт, протекающей в среде инертного разбавителя в цилиндрических реакторах со спутным и радиальным (внешним) вводами и в реакторе конической формы со спутным вводом, описанным в [6]. В последнем случае наличие положительного продольного градиента давления вызывает перестройку течения и образование рециркуляционных зон. Кроме геометрической формы реактора и способа ввода потоков, все прочие условия в рассматриваемых случаях идентичны.

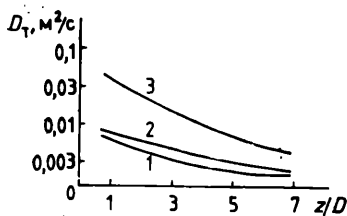


Рис. 1. Распределение среднего по сечению значения коэффициента турбулентной диффузии D_T по длине спутного (1), радиального (2) и конического (3) реакторов $D = 160$ мм, $v_0 = 5$ м/с

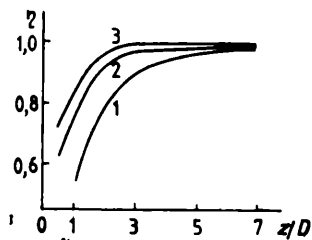


Рис. 2. Распределение среднего по сечению значения η по длине реактора
Обозначение кривых то же, что на рис. 1

Полученные результаты показывают, что в случае конического реактора (при наличии рециркуляционных зон) коэффициент эффективной турбулентной диффузии существенно возрастает (рис. 1), что приводит к интенсификации процессов химических превращений и увеличению конверсии η (рис. 2).

Температура в объеме реактора определяется количеством выделившегося тепла и его переносом на стенку реактора,

температура которой поддерживается постоянной $T_{ст}$. Для всех рассматриваемых реакторов на больших расстояниях ($z/D \geq 3-4$ калибра) конверсия близка к единице (см. рис. 2) и количество выделившегося тепла можно считать приблизительно одинаковым, более низкие температуры в объеме конического реактора объясняются более эффективным теплопереносом на стенку реактора (рис. 3). При увеличении эффективной диффузии уменьшаются также градиенты температуры вблизи стенки реактора (рис. 4).

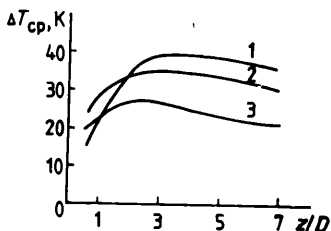


Рис. 3. Распределение среднего по сечению значения температуры по длине реактора при $T_0 = T_{ст} = 300$ К. Обозначение кривых то же, что на рис. 1

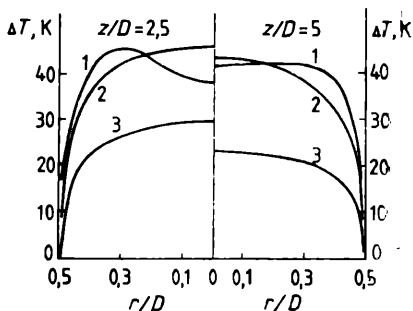


Рис. 4. Радиальные профили температуры в разных сечениях реактора. Обозначение кривых то же, что на рис. 1

На рис. 5 приведены значения коэффициента смешения γ_A реагента А, который можно определить как

$$\gamma_A = 1 - \frac{1}{2S} \int_S |x_A - \bar{x}_A| dS,$$

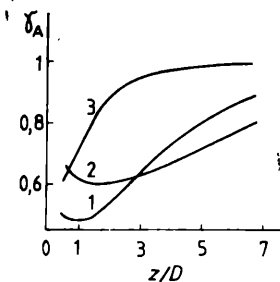


Рис. 5. Распределение коэффициента смешения по длине реактора. Обозначение кривых то же, что на рис. 1

где S — площадь поперечного сечения; x_A — массовая доля реагента А; $\bar{x}_A = \frac{1}{S} \int_S x_A dS$ — среднее по сечению значение x_A .

С помощью этой величины, изменяющейся в пределах от нуля до единицы, можно оценить степень выравнивания профиля концентрации в некотором сечении и таким образом охарактеризовать эффективность смешения. Результаты расчетов показывают, что в реакторах со спутным и

радиальным вводами протекание химической реакции может уменьшать коэффициент смещения, в то время как в коническом реакторе высокие скорости массопереноса полностью покрывают «выгорание» реагента в результате реакции.

Приведенные выше результаты показывают существенное влияние зон рециркуляции на протекание химических процессов в проточных химических реакторах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Турбулентные течения реагирующих газов / Под ред. П. Либби, Ф. Вильямса. М.: Мир, 1983.
 2. Компаниец В. З., Овсянников А. А., Полак Л. С. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М.: Наука, 1979.
 3. Гришин А. М., Фомин В. М. Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред. Новосибирск: Наука, 1984.
 4. Протодьяконов И. О., Марцулевич Н. А., Марков А. В. Явления переноса в процессах химической технологии. Л.: Химия, 1981.
 5. Иванов М. Я. и др. // Экспериментальные исследования плазмохимических процессов. М.: Наука, 1984. С. 6—17.
 6. Компаниец В. З. и др. // Там же. С. 18—38.
 7. Коноплев А. А. и др. // Высококист. в-ва, 1987. № 4. С. 156—161.
 8. Берлин А. А. и др. // Высокомолекул. соединения, 1980, А22. С. 566—574.
 9. Брагинский Л. Н., Бегачев В. И., Барабаш В. М. Перемешивание в жидких средах. Л.: Химия, 1984.
 10. Шец Дж. Турбулентное течение: Процессы вдува и перемешивания. М.: Мир, 1984.
 11. Коноплев А. А., Компаниец В. З., Потапова Е. В. // Высококист. в-ва. 1987. № 4. С. 149—155.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ ЗОЛЕЙ

*Р. И. ГЛУХАН, А. М. БЕССАРАБОВ, В. С. ШИМИЧЕВ,
Е. А. РЯБЕНКО, Б. З. ШАЛУМОВ*

Получение новых материалов с заданными физико-химическими свойствами часто невозможно или трудно выполнимо традиционными методами, что приводит к поиску новых методов. Термообработка электромагнитным полем сверхвысокой частоты (СВЧ) является одним из новых методов [1, 2], позволяющих решить поставленную задачу. Этот метод имеет преимущества перед обычными методами термообработки: избирательный нагрев, отсутствие градиента температуры и другие, благодаря чему получают более чистый и, что очень важно в производстве поликомпонентных силикатных материалов (ПСМ), более однородный продукт. При этом практически не происходит синерезиса образующегося геля [2].

Интенсивность поглощения СВЧ-энергии, а также глубина проникновения электромагнитного поля в продукт определяются его диэлектрическими свойствами [3]. Знание диэлектрических свойств веществ необходимо при расчете процесса нагрева и геометрии СВЧ-аппаратуры. В литературе приведены диэлектрические параметры лишь для некоторых составляющих исследуемых композиций, а также для водных и неводных растворов нескольких солей [4, 5]. Однако экспериментальные данные из различных литературных источников значительно различаются между собой в основном из-за неодинаковых условий проведения эксперимента, которые к тому же не всегда приведены в публикациях.

Цель работы — исследовать качественную зависимость диэлектрических дисперсионных параметров от концентрации легирующей добавки на примере бинарных зольей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические свойства зольей ПСМ определяли на частоте 2375 МГц, которая является разрешенной для промышленных установок в СССР [6]. Следует отметить, что сведения об экспериментальных значениях диэлектрических дисперсионных параметров для этой частоты в литературе практически отсутствуют.

Для определения диэлектрической проницаемости среды ϵ' и коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' использовали метод вариации толщины слоя [5]. В этом методе коэффици-

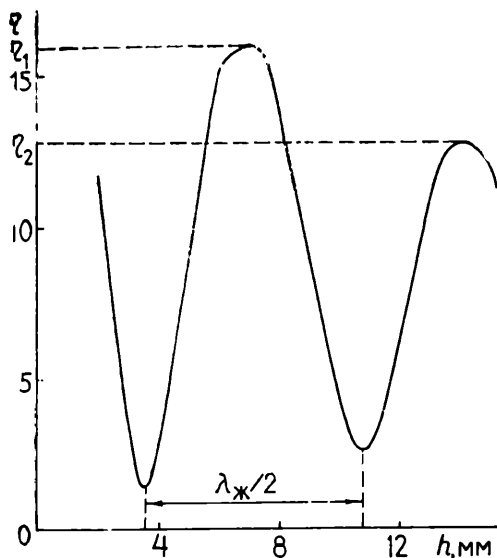


Рис. 1. Зависимость коэффициента стоячей волны от толщины слоя жидкости

ент стоячей волны η измеряется в зависимости от толщины слоя жидкости h . Расстояние между любыми двумя соседними минимумами полученной осциллирующей кривой (рис. 1) принимается равным половине длины электромагнитной волны в исследуемой жидкости $\lambda_{ж}$, а отношение значений η в m - и n -максимуме определяется выражением

$$\frac{\eta_m}{\eta_n} = \frac{\text{th}(n\pi \text{tg}(\Delta/2))}{\text{th}(m\pi \text{tg}(\Delta/2))},$$

где $\eta = E_{\max}/E_{\min}$; Δ — глубина скин-слоя, м; E_{\max} , E_{\min} — напряженность электрического поля в точках максимума и минимума, В/м.

Значения диэлектрических дисперсионных параметров ϵ' и ϵ'' определяются по уравнениям

$$\epsilon' = \left(\frac{\lambda}{\lambda_k}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ж}}\right)^2 \left(1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\Delta}{2}\right);$$

$$\epsilon'' = 2 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ж}}\right)^2 \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2},$$

где λ — длина волны в воздухе, м; λ_k — критическая длина волны резонатора, м.

Метод позволяет измерить ϵ' и ϵ'' с погрешностью 2—3%. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

Поликомпонентные золи получали в результате реакции гидролиза особо чистых эфиратов Si и Ti подкисленным вод-

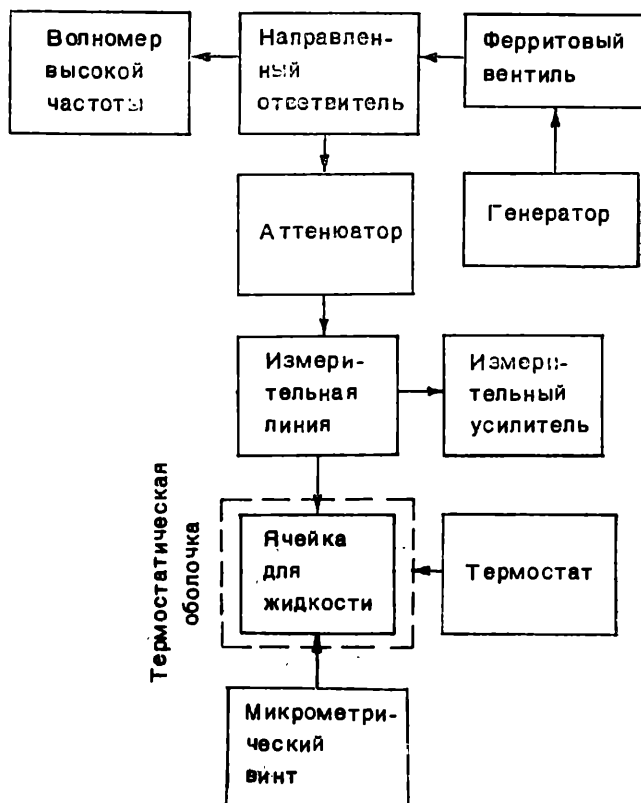


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для определения диэлектрических свойств жидкости

ным раствором солей (нитратов K, Na, Al, Pb, Nd, Ce) и борной кислоты [7]. Гидролизаты представляли собой сложные поликомпонентные жидкофазные системы, содержащие продукты неполного омыления этоксильных и неполной конденсации гидроксильных групп, продукты диссоциации солей легирующих элементов, не вступивших в реакцию взаимодействия с промежуточными продуктами гидролиза $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, этиловый и бутиловый спирты, воду.

Диэлектрические свойства золя зависят от состава золя и температуры. При нагревании происходят изменения в составе золя (испарение спирта и воды, дальнейшее омыление этоксильных и конденсация гидроксильных групп), а также его гелирование, поэтому из-за значительной продолжительности проведения эксперимента влияние температуры на дисперсионные параметры не исследовали. Для семи исследуемых ПСМ определены диэлектрические дисперсионные параметры в соответствии с вышеизложенной методикой (табл. 1). Все эксперименты проводили при 20°C.

Таблица 1

Диэлектрические свойства поликомпонентных силикатных зольей

Номер золя	Состав золя	Массовая доля твердой фазы*, %	ϵ'	ϵ''
1	Si, B, Na, Al	10,5	53,0	43,9
2	Si, B, K, Na, Al, Ca	9,6	53,9	44,8
3	Si, B, K, Pb	14,0	51,2	40,5
4	Si, B, Na, K, Pb	13,9	48,7	39,1
5	Si, B, Na, Ti	12,0	23,4	30,0
6	Si, B, Na, K, Ti	8,9	31,6	36,5
7	Si, Na, Al, Nd, Ce	7,4	47,9	42,7

* Массовая доля твердой фазы есть отношение суммарной массы продуктов гидролиза и легирующих добавок (в пересчете на оксиды) к общей массе золя.

Из анализа полученных данных следует, что для поликомпонентных зольевых систем, близких по химическому составу (1 и 2, 3 и 4, 5 и 6), значения ϵ' и ϵ'' незначительно различаются между собой. Следовательно, добавление NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{B}(\text{OH})_3$ не оказывает значительного влияния на диэлектрические свойства зольей. Массовая доля каждого из этих соединений в поликомпонентных золях не превышает 2—5%. Резкое уменьшение ϵ' и ϵ'' происходит в случае добав-

ления Ti , который на этапе синтеза вводится в виде $Ti(OBu)_4$. В поликомпонентной системе, содержащей Ti , находится до 2% бутанола. В процессе согидролиза $Si(OEt)_4$ и $Ti(OBu)_4$ образуются химические связи между продуктами гидролиза (TiO_2 и SiO_2) и получаемый золь качественно отличается от других исследованных систем.

Результаты анализа экспериментальных значений ϵ' и ϵ'' для поликомпонентных систем подтверждаются данными, полученными для бинарных золевых систем (табл. 2). Дисперсионные параметры практически одинаковы для равных концентраций различных легирующих добавок и коррелируются с изменением концентрации твердой фазы. Следует учитывать, что на значения ϵ' и ϵ'' оказывают влияние спирты, находящиеся в золе, концентрация которых неизвестна в силу незавершенности процесса гидролиза.

Диэлектрические свойства золя SiO_2-TiO_2 значительно отличаются от свойств других исследованных систем. Если процесс гидролиза проводят при стехиометрическом количестве воды для систем SiO_2-TiO_2 и чистого TiO_2 , то значения ϵ' и ϵ'' получаемых золь практически одинаковы и на порядок меньше, чем ϵ' и ϵ'' для других бинарных систем и золь поликремневой кислоты, полученных в результате кислого и щелочного гидролиза. При разбавлении бинарных золь SiO_2-TiO_2 водой изменение диэлектрических свойств подчиняется закону аддитивности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шимичев В. С. и др. // ЖПХ. 1986. 59, № 1. С. 994—996.
2. Шимичев В. С. и др. // Там же. 1987. 60, № 1. С. 1065—1069.
3. Рогов И. А., Некрутман С. В., Лысов Г. В. Техника сверхвысокочастотного нагрева пищевых продуктов. М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1981. С. 199.
4. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд-во стандартов, 1972. С. 412.
5. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. С. 399.
6. Пчельников Ю. П., Свиридов В. Т. Электроника сверхвысоких частот. М.: Радио и связь, 1981. С. 95.
7. Шалумов Б. З. и др. // Процессы и аппараты производств химических реактивов и особо чистых веществ: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1984. С. 148—151.

Диэлектрические свойства бинарных силикатных систем

Золи	Легирующая добавка	Массовая доля, %		ϵ'	ϵ''	Примечание		
		легирующей добавки*	твердой фазы					
1	$B(OH)_3$	5,0	14,3	53,6	44,2	Упаренные золи 1—4		
2		10,0	14,8	54,4	43,4			
3		20,0	16,4	54,9	41,2			
4		30,0	17,5	55,4	40,1			
5		5,0	17,3	57,1	39,8			
6		10,0	17,8	57,4	39,4			
7		20,0	19,1	58,2	38,4			
8		30,0	19,4	58,3	38,1			
9		5,0	20,1	59,8	37,6		Вторично упаренные золи 1—4	
10		10,0	20,0	60,4	37,4			
11		20,0	23,1	62,7	36,2			
12		30,0	23,6	62,9	35,9			
13	$NaNO_3$	5,0	7,8	50,6	48,1	Упаренные золи 13—16		
14		10,0	8,2	51,3	47,7			
15		20,0	8,8	51,6	47,4			
16		30,0	9,7	52,8	46,3			
17		5,0	9,2	51,7	47,0			
18		10,0	9,1	51,4	47,2			
19		20,0	9,3	51,8	46,9			
20		30,0	10,8	52,6	45,4			
21	$Pb(NO_3)_2$	10,0	7,8	49,4	47,8		Упаренные золи 21—23	
22		20,0	8,2	49,8	46,9			
23		40,0	10,5	52,4	45,3			
24		10,0	9,1	50,3	46,0			
25		20,0	9,4	50,8	45,8			
26		40,0	11,7	53,5	44,3			
27	$Ti(OBu)_4$	10,0	13,6	6,0	6,3			Разбавленные водой золи 27, 28
28		20,0	14,9	6,2	6,3			
29	$Si(OEt)_4$	10,0	9,2	23,2	24,9			
30		20,0	9,9	22,5	24,5			
31	$Si(OEt)_4$ (чистый)	100,0	12,8	54,4	45,4	Кислый золь поликремневой кислоты		
32		100,0	25,0	53,2	35,8	Упаренный щелочной золь поликремневой кислоты		
33	$Ti(OBu)_4$ (чистый)	100,0	6,4	5,9	6,8	Кислый золь полититановой кислоты		
34		100,0	8,5	5,7	6,4			

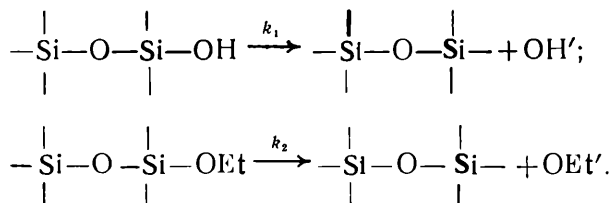
* Массовая доля легирующей добавки есть соотношение массовых долей Si и легирующего элемента (в пересчете на оксиды), выраженное в процентах.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЭТОКСИЛЬНЫХ И ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КРЕМНЕЗЕМА И КОМПОЗИЦИИ НА ЕГО ОСНОВЕ

В. А. СЕМЕНОВ, Б. З. ШАЛУМОВ, Р. И. ГЛУХАН

Физические, в частности оптические, свойства синтетического SiO_2 зависят от примеси в нем С в результате неполного омыления алкоксидных групп — OEt алкоксисилана и примеси групп — OH .

Цель работы — найти условия полного превращения этих примесей, а также определить скорость их удаления из продукта в процессе его термораспада, протекающего в соответствии со схемой



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе радикального механизма дезтоксирования и дегидроксилирования [1, 2] произведен теоретический расчет состава газовой фазы при термообработке SiO_2 и свинецслюксановой композиции на его основе, результаты которого сопоставлены с данными хроматографического анализа продуктов пиролиза, и проанализирована 341 вероятная химическая реакция с известными значениями кинетических параметров [3]: предэкспоненциального множителя k_0 , энергии актива-

ции E и порядка реакции n , входящих в константу скорости k газовой реакции

$$k = k_0 T^n \exp \left(-\frac{E}{RT} \right). \quad (1)$$

В состав газовой фазы в выбранных реакциях входит 32 компонента: O_2 , O , H_2 , H , OH , HO_2 , H_2O , H_2O_2 , CO , CO_2 , C_2H_6 , CH_3CHO , C_2H_4 , C_2H_5OH , C_2H_5 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , CH_4 , CH_3 , CH_2O , CH , CHO , CH_2O , CH_3O , CH_3OH , C_2H_3O , C_2H_5O , $C_2H_5O_2$, C_2 , C , C_2H_2O , для каждого из которых составлено свое дифференциальное уравнение — всего получено 34 дифференциальных уравнения.

В результате проведенного предварительного моделирования на ЭВМ БЭСМ-6 установлено, что при разных температурах образуется и вступает в реакцию лишь часть из 32 газообразных веществ, каждое из которых имеет различный выход. Проанализирована доля каждой реакции по каждому компоненту и из дальнейшего рассмотрения исключены те реакции, вклад которых в общий выход составляет $< 1\%$.

Установлено, что с ростом температуры уменьшается число протекающих реакций и количество образующихся веществ:

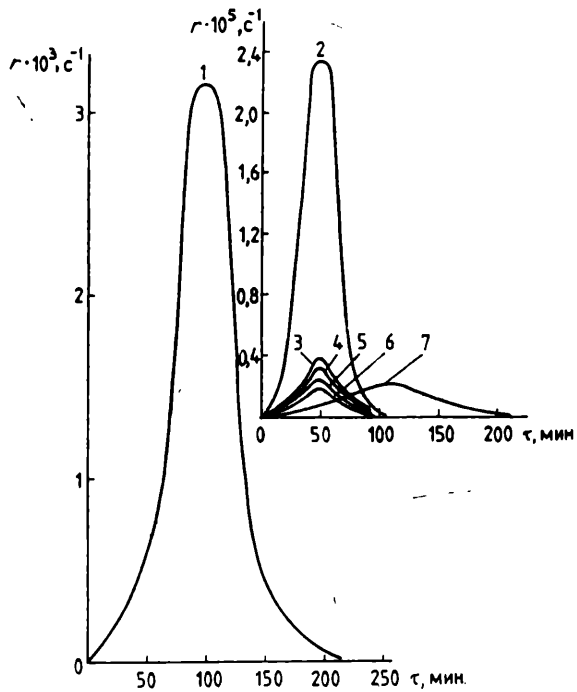
Температура, К	573	873	1173
Число реакций	62	46	17
Число компонентов	28	22	11

Значения скорости термораспада $r = \partial x^0 / \partial \tau$, $\frac{r \cdot c^{-1}}{r}$, где x^0 — экспериментальное значение концентрации компонента, получены при 878 К методом газовой хроматографии, описанным в [4]. Полученные этим методом для образцов чистого SiO_2 и свинецилоксановой композиции кинетические зависимости (рис. 1, а) показывают, что содержание в продуктах пиролиза H_2O и CO_2 на порядок выше содержания других компонентов.

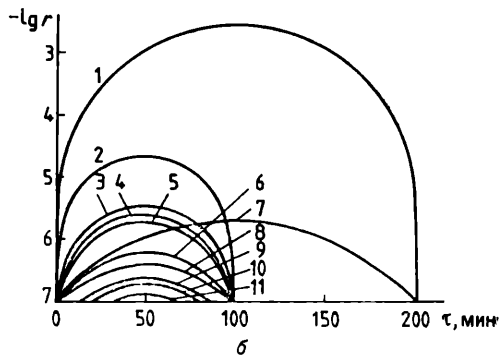
По экспериментальным данным на основании кинетической модели проведен поиск значений констант скоростей реакций дегидроксилирования и дезоксилирования k_1 и k_2 , определяемых из уравнений (таблица)

$$\frac{dx_{SiOH}}{d\tau} = k_1 x_{SiOH}; \quad (2)$$

$$\frac{dx_{SiOEt}}{d\tau} = k_2 x_{SiOEt}. \quad (3)$$



а



б

Рис. 1. Экспериментальные (а) и расчетные (б) кинетические зависимости плотности распределения концентрации H_2O (1), CO_2 (2), CH_4 (3), C_2H_4 (4), CO (5), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6), O_2 (7), H_2 (8), C_2H_6 (9), CH_2O (10), CH_3OH (11)

**Кинетические константы процессов дегидроксилирования
и дестоксилирования**

Продукт	T, K	$k_1 \cdot 10^6, c^{-1}$	$E, кДж \cdot моль^{-1}$	k_0, c^{-1}	$k_2 \cdot 10^6, c^{-1}$	$E, кДж \cdot моль^{-1}$	k_0, c^{-1}
SiO ₂	488	2,8	48,37	0,50	8,9	36,10	0,63
	688	106,7			114,2		
	878	662,3			446,3		
SiO ₂ —PbO— K ₂ O—B ₂ O ₃ — Na ₂ O	688	128,0	51,55	1,05	56,4	39,68	0,58
	878	900,0			253,0		

Критерием поиска является минимум s_r расчетных и экспериментальных данных

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij}^p - x_{ij}^e}{x_{ij}^e} \right)^2}{n \sum_{i=1}^n (m-1)}}, \quad (4)$$

где n — число контролируемых компонентов; m — число экспериментальных точек для i -го компонента; x_{ij}^p, x_{ij}^e — расчетное и экспериментальное значения молярной концентрации i -го компонента в j -й точке.

Относительное стандартное отклонение расчетных и экспериментальных данных не превышает 12%.

При фиксированных значениях k_1 и k_2 решена прямая изотермическая кинетическая задача интегрированием с автоматическим вычислением якобиана при решении задачи Коши для произвольных жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений [5].

Полученные в результате моделирования для $T=878 K$ кинетические зависимости плотности распределения концентраций учитываемых компонентов реакции показывают (см. рис. 1, б), что неучтенные в эксперименте компоненты практически не вносят реального вклада в протекающий процесс (<0,1%). Из анализируемых компонентов преобладают два: H₂O и CO₂, количество которых в рабочем диапазоне температур (573—1173 K) в десятки раз превосходит количество остальных регистрируемых хроматографически компонентов (C₂H₅OH, CO, O₂, C₂H₄, CH₄). Эти данные подтверждены составленным по экспериментальным данным материальным балансом по углероду.

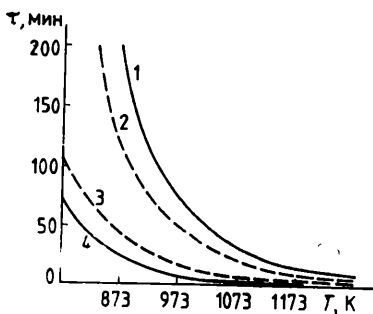


Рис. 2. Зависимость длительности процессов деэтоксирования (3, 4) и дегидроксилирования (1, 2) от температуры для чистого (—) и легированного (---) SiO_2

По уравнениям (2) и (3) рассчитаны зависимости длительности процессов дегидроксилирования и деэтоксирования от температуры (рис. 2) (процесс считали законченным при степени удаления из продукта групп $-\text{OH}$ и $-\text{OEt}$ 0,999).

Из приведенных в таблице и на рис. 2 данных видно, что скорость процесса деэтоксирования примерно на порядок выше скорости дегидроксилирования, причем аналогичная степень превращения для последнего процесса наступает на $150\text{--}300^\circ\text{C}$ позднее.

Сравнение данных, полученных для чистого SiO_2 и для свинецсилоксановой композиции, показывает, что введение легирующей добавки приводит к увеличению скорости процесса дегидроксилирования в 1,4 раза и уменьшению скорости процесса деэтоксирования приблизительно в 2 раза. Следовательно, процесс дегидроксилирования лимитирует кинетику совместного процесса дегидроксилирования и деэтоксирования при термообработке как чистого SiO_2 , так и поликомпонентной системы на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко А. В., Киселев В. Ф., Красильников К. Г. // ДАН СССР, 1961. 136, № 5. С. 1133—1136.
2. Киселев А. В. и др. // Коллоидн. ж. 1976. 38, № 2, С. 347—351.
3. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозофазовых реакций: Справочник. М.: Наука, 1971.
4. Семенов В. А. и др. Экспресс-метод определения продуктов пиролиза кремнеземных композиций. М., 1986. Деп. в ВИНТИ 19.05.86, № 3614—В86.
5. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.

ПОВЕДЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА БАРИЯ

Г. М. СЕРЕБРЕННИКОВА, Н. П. ТАРАНЕНКО

На качество оптических стекол, одним из компонентов которых является $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, оказывает влияние ряд примесей, в том числе SO_4^{2-} . Присутствие SO_4^{2-} в стекле ведет к потере прозрачности, так как этот ион может служить центром кристаллизации стекла.

Цель работы — изучение характера соосаждения SO_4^{2-} при кристаллизации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ получали взаимодействием BaCO_3 х. ч. с 3-кратным избытком H_3PO_4 х. ч. с последующей кристаллизацией соли [1, 2].

Исследование соосаждения проводили радиохимическим методом с изотопом ^{35}S , вводимым в форме H_2SO_4 . Регистрацию β -излучения изотопа осуществляли с помощью сцинтилляционных гранул. Ошибка определения составляла 10—12%.

Поведение примеси сульфат-иона в процессе фильтрации раствора. Результаты очистки раствора $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в процессе фильтрации через фильтр «синяя лента» (табл. 1) показывают, что ее эффективность увеличивается с ростом исходной концентрации SO_4^{2-} . Это хорошо согласуется с данными о малой растворимости BaSO_4 и возможности образования им самостоятельной фазы. Следует отметить, что термообработка раствора, способствующая лучшему выделению осадка и коагуляции коллоидного раствора, повышает эффективность очистки фильтрацией.

Распределение примеси SO_4^{2-} в процессах фильтрации и кристаллизации

Процесс	Массовая доля примеси в растворе, %		Эффективность очистки
	исходном	очищенном	
Фильтрация с предварительной термообработкой раствора в течение 2 ч при 70°C	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$K_{\text{ср}} = 5,14$
То же	$1 \cdot 10^{-4}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$	$K_{\text{ср}} = 1,95$
»	$5,51 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$K_{\text{ср}} = 1,05$
без предварительной термообработки	$1 \cdot 10^{-4}$	$9,26 \cdot 10^{-5}$	$K_{\text{ср}} = 1,08$
Кристаллизация	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$D = 0,189$
	$5,13 \cdot 10^{-4}$	—	$D = 0,36$
	$5,25 \cdot 10^{-5}$	—	$D = 1,33$

$K_{\text{ср}}$ — кратность очистки раствора фильтрацией. Определяется соотношением концентрации примеси в исходном и очищенном растворе; D — практический коэффициент сокристаллизации.

Изучение растворимости BaSO_4 в 30—60%-ной H_3PO_4 , насыщенной $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, показало, что она составляет $2,51 \cdot 10^{-4}\%$, следовательно, при концентрации SO_4^{2-} ниже этого значения самостоятельной фазы BaSO_4 не образуется и эффективность очистки фильтрацией равна ~ 1 .

Изменение массовой доли $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и H_3PO_4 в интервалах 5—20 и 30—60% соответственно практически не сказывается на растворимости BaSO_4 .

Рентгенофазовое исследование твердых фаз в системе BaSO_4 — $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O , проведенное через 24 ч, 45 и 150 сут, показало, что компоненты образуют механическую смесь. Эти данные свидетельствуют об эвтоническом типе системы.

Соосаждение сульфат-иона при кристаллизации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При изучении соосаждения SO_4^{2-} его массовая доля в системе составляла $5,51 \cdot 10^{-5}\%$, что исключало образование самостоятельной фазы BaSO_4 .

Данные по кинетике установления равновесия в процессе кристаллизации методом изотермического снятия пересыщения (ИСП) (рис. 1) показывают, что первоначально осадок захватывает избыточное количество SO_4^{2-} , который через 4—5 ч выводится из твердой фазы за счет ее перекристаллизации. Равновесное распределение устанавливается через

4—5 ч, что подтверждено экспериментальными данными, полученными методом достижения равновесия «снизу» (табл. 2).

Данные рис. 1 хорошо согласуются с проведенными исследованиями кинетики снятия пересыщения и изменения гранулометрического состава осадка при кристаллизации, что свидетельствует об окончании перекристаллизации осадка через 4—5 ч и стабилизации к этому времени его гранулометрического состава.

Быстрое достижение равновесия методом «снизу» позволило предположить адсорбционный характер соосаждения. Исследование адсорбции SO_4^{2-} поверхностью кристаллов $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, стабилизированных при перемешивании в течение 2 сут в насыщенном растворе (рис. 2), подтвердило это предположение. Равновесие адсорбции устанавливается за 10—15 мин. За время опыта гранулометрический состав осадка не изменялся, что подтверждалось анализом осадка в начале опыта и после его окончания.

Адсорбционный характер соосаждения позволяет объяснить поведение примеси при установлении равновесия в процессе снятия пересыщения. Выделяющийся осадок в первые 30—90 мин состоит преимущественно из мелких частиц (<20 мкм). По мере протекания перекристаллизации происходит укрупнение кристаллов ($r_{\text{ср}} = 20—60$ мкм). Увеличение

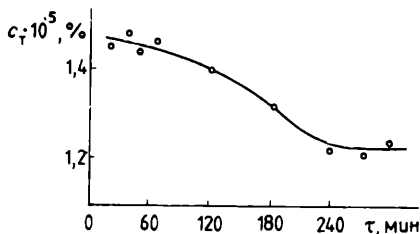


Рис. 1. Кинетика установления равновесия при соосаждении SO_4^{2-} с $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ методом изотермического снятия пересыщения

Т а б л и ц а 2

Равновесное распределение примеси в системе SO_4^{2-} — $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ —40%-ная H_3PO_4 — H_2O

Метод	Массовая доля примеси в твердой фазе $c_T \cdot 10^6$, % через время τ после начала опыта, ч				
	5	24	48	144	288
ИСП	1,27 ± 0,10	—	—	—	—
ИСП с последующим диспергированием твердой фазы	1,28 ± 0,10	1,30 ± 0,18	1,22 ± 0,13	1,26 ± 0,20	1,25 ± 0,14
Метод «снизу»	1,43 ± 0,15	1,23 ± 0,13	1,60 ± 0,12	1,23 ± 0,10	1,28 ± 0,18

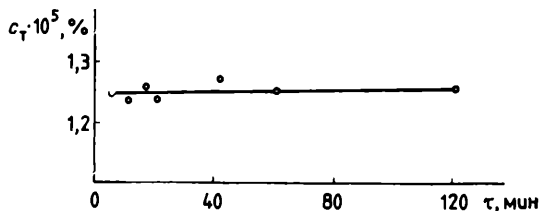


Рис. 2. Адсорбция SO_4^{2-} стабильной поверхностью $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 $m/V = 0,16$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,51 \cdot 10^{-5}\%$

размера кристаллов ведет к уменьшению общей поверхности и соответственно уменьшению числа адсорбционных позиций для SO_4^{2-} . Это приводит к уменьшению соосаждения (см рис. 1) по мере созревания осадка.

Факт адсорбции SO_4^{2-} подтвержден близкими значениями количественных характеристик адсорбции и соосаждения (табл. 3) для поликристаллических осадков при одинаковом соотношении массы кристаллов m и объема раствора V . Об адсорбционном характере соосаждения свидетельствует также увеличение адсорбции с уменьшением среднего размера кристаллов.

Таблица 3

Результаты адсорбции SO_4^{2-} кристаллами $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-5}\%$, $m/V = 0,16$

Метод	D	$c_T \cdot 10^6, \%$
Адсорбция на поликристаллах	$1,33 \pm 0,03$	4,07
ИСП	$1,37 \pm 0,03$	4,15
Адсорбция на кристаллах		
фракции с $r_{\text{ср}}$, мкм: < 30	$2,20 \pm 0,02$	5,29
30—60	$1,32 \pm 0,03$	4,03
100	$0,49 \pm 0,05$	1,98

ЛИТЕРАТУРА

- Шварц М. М. и др. // Массовая кристаллизация. М.: ИРЕА, 1977. Вып. 3. С. 108—114.
- Бессарабов А. М., Тараненко Н. П., Фалин В. А. // Реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА, 1980. Вып. 42. С. 6—8.

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ СООСАЖДЕНИЕМ ИХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМ КОЛЛЕКТОРОМ

*И. Б. КОРОТКЕВИЧ, В. Л. ТАРТАКОВСКИЙ,
А. М. БЕССАРАБОВ, В. Е. БОМШТЕЙН*

Соосаждение различных элементов с неорганическими соосаждителями широко используется для концентрирования и разделения элементов и для очистки основного вещества от примесей [1—4]. Решение разнообразных аналитических задач способствовало систематическому и глубокому исследованию процессов соосаждения, в частности, сорбции катионов и анионов на различного рода коллекторах.

Механизм соосаждения примесей с коллектором может иметь самый разнообразный характер. Возможно изоморфное соосаждение или вторичная потенциалобразующая адсорбция примеси заряженной поверхностью коллектора [2].

В данной работе исследованы кинетика и равновесие при соосаждении микропримеси Fe на коллекторе (свежеприготовленном $Al(OH)_3$). Примесь Fe выбрана в качестве реперной, так как удаление ее из растворов является наиболее сложной проблемой в технологии очистки. Экспериментальные данные обработаны с помощью математического аппарата адсорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соосаждение микропримеси проводили с использованием радиоактивного индикатора ^{59}Fe . Ошибка радиохимического анализа [5] не превышала $\pm 5\%$. Регистрацию γ -излучения осуществляли с помощью прибора ПСД-2еМ. Содержание Al

в пробах рассчитывали по массе его 8-оксихинолината [6] (доверительный интервал $\pm 3 \cdot 10^{-4}\%$).

Процесс исследовали в изотермических условиях при 25, 50 и 75°C в термостатированной ячейке при постоянном перемешивании. В качестве основного вещества использовали раствор NaNO_3 . Массовую долю микропримеси Fe варьировали от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}\%$. Коллектор готовили введением в исходный раствор 20%-ного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1% массы основного вещества) и 10%-ного раствора NaOH до pH 8.

Отбор проб проводили стеклянными пипетками, суспензию разделяли на центрифуге и раствор анализировали на содержание Fe и Al.

Равновесие считалось достигнутым, если концентрация реперной примеси не менялась в течение длительного отстоя (от 12 ч до 2 сут). Поскольку процесс идет в области микроконцентраций и адсорбция невелика по сравнению с емкостью сорбента, можно полагать, что равновесие в системе подчиняется уравнению изотермы Лэнгмюра [7]

$$q^* = \frac{QKc^*}{1 + Kc^*}, \quad (1)$$

где q^* — массовая доля адсорбированной примеси; c^* — равновесная с q^* массовая доля примеси в растворе; Q — емкость сорбента; K — параметр изотермы.

В результате обработки экспериментальных данных по уравнению (1) получены расчетные значения Q и K (табл. 1).

Таблица 1

Равновесные характеристики процесса адсорбции примеси Fe на осадке $\text{Al}(\text{OH})_3$

Т, К	Массовая доля Fe, %				Q	K
	c_0	c^*	$q_{\text{эксп}}^*$	$q_{\text{расч}}^*$		
298	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$0,99 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	236,9	0,098
	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$5,16 \cdot 10^{-4}$		
	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$		
323	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	274,5	0,335
	$5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-4}$		
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,99 \cdot 10^{-4}$		
348	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	238,3	0,822
	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,87 \cdot 10^{-4}$		
	$1 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$		

Зависимость K от T описывается квадратичным полиномом

$$\ln K = \sum_{i=0}^2 a_i T^i. \quad (2)$$

По данным табл. 1 определены коэффициенты: $a_0=42,002$, $a_1=0,20914$, $a_2=-2,5776 \cdot 10^{-4}$.

Параметр изотермы Лэнгмюра K входит в выражения, позволяющие рассчитывать изменение термодинамических функций на поверхности осадка в процессе адсорбции [8]

$$\Delta G = -RT \ln K; \quad (3)$$

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}, \quad (5)$$

где ΔG , ΔH , ΔS — изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответственно.

С учетом выражения (2) уравнения (3)—(5) преобразуются к виду

$$\Delta G = RT(a_0 + a_1 T + a_2 T^2); \quad (6)$$

$$\Delta H = RT^2(a_1 + 2 a_2 T); \quad (7)$$

$$\Delta S = R(a_2 T^2 - a_0). \quad (8)$$

Рассчитанные по уравнениям (6)—(8) термодинамические функции сведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение поверхностных термодинамических функций процесса адсорбции от температуры

T , К	K	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)
298	$9,822 \cdot 10^{-2}$	5,749	41,868	0,1212
323	$3,334 \cdot 10^{-1}$	2,950	38,094	0,1088
348	$8,222 \cdot 10^{-1}$	0,567	31,345	0,0884

Для описания кинетики процесса используется дифференциальное уравнение диффузии, записанное в сферических координатах [8].

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right), \quad (9)$$

граничными условиями: $r = R$, $q = q^*$ и $r = 0$, $\partial q / \partial r = 0$, где D_s — эффективный коэффициент диффузии; r — радиальная координата; τ — время; q — средняя концентрация примеси в сорбенте (адсорбция).

При моделировании применимы следующие виды упрощенных решений уравнения (7) [9]

$$\frac{dq}{d\tau} = \beta_1 (q^* - q); \quad (10)$$

$$\frac{dq}{d\tau} = \beta_2 \left(\frac{(q^*)^2 - q^2}{2q} \right), \quad (11)$$

где β_i — коэффициент массопереноса.

Интегрирование уравнений (10) и (11) дает следующие расчетные формулы

$$q = q^* - \Delta q_{01} \exp(-\beta_1 \tau); \quad (12)$$

$$q = [(q^*)^2 - \Delta q_{02} \exp(-\beta_2 \tau)]^{0.5}, \quad (13)$$

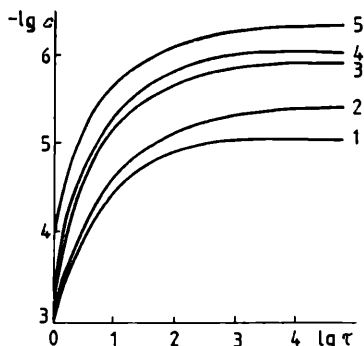
где Δq_{01} , Δq_{02} — линейная и квадратичная формы движущей силы в начальный момент времени соответственно.

Таблица 3

Кинетические параметры процесса адсорбции

$$c_0 = 1 \cdot 10^{-3} \%$$

T, K	$\Delta q_{01} \cdot 10^3, \%$	$\Delta q_{02} \cdot 10^3, \%$	$\beta_1, 1/c$	$\beta_2, 1/c$
298	1,721	3,014	$6,585 \cdot 10^{-3}$	$6,314 \cdot 10^{-3}$
323	2,370	4,109	$1,304 \cdot 10^{-2}$	$1,247 \cdot 10^{-2}$
348	2,517	4,363	$1,365 \cdot 10^{-2}$	$1,311 \cdot 10^{-2}$



В табл. 3 приведены значения кинетических параметров уравнений (10) и (11), рассчитанные по методу наименьших квадратов [10] из результатов исследования кинетики сорбции микропримеси Fe на $Al(OH)_3$ (рисунки).

Кинетика сорбции микропримеси Fe при 25 (1), 50 (3), 70°С (4) и начальной концентрации Fe при 25°С $1 \cdot 10^{-3}$ (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), $1 \cdot 10^{-4} \%$ (5)

Относительное стандартное отклонение s_r расчетных данных от экспериментальных не превышает 0,0398.

Зависимость коэффициента массопереноса от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$\beta_i = \beta_{i_0} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right), \quad (14)$$

где E_i — энергия активации.

Из данных табл. 3 определено значение $E_1 = E_2 = 2,61$ кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

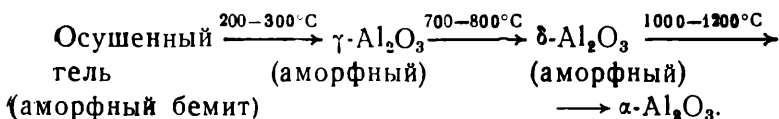
1. Степин Б. Д. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. М.—Л.: Химия, 1964.
2. Мелихов И. В., Меркулова М. С. Сокристаллизация. М.: Химия, 1975.
3. Короткевич И. Б. и др. // III Всесоюзное совещание по перспективам развития научно-исследовательских работ и производства особо чистых веществ для обеспечения важнейших отраслей народного хозяйства: Тез. докл., Ереван, 20—22 апр. 1982 г. М.: ИРЕА, 1982. С. 43.
4. Факеев А. А. и др. // Всесоюзная конференция по материалам особой чистоты для волоконной оптики: Тез. докл., Горький, 31 мая — 3 июня 1978 г. Горький: Изд-во Горьковск. ун-та, 1978. С. 38.
5. Лукьянов В. Б. и др. // Радиоактивные индикаторы в химии: Основы метода. М.: Высш. школа, 1975.
6. Уилланд Ф., Янсен А., Гириг Д. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
7. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
8. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
9. Peel R. G., Benedek A. // *Can. J. Chem. Eng.* 1981. 59, № 6. P. 688.
10. Гутер Р. С., Овчинский Б. В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М.: Наука, 1970.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА втор-БУТИЛАТА АЛЮМИНИЯ

А. И. КУЗНЕЦОВ, Л. А. ЖУКОВА, С. С. ДЬЯКОНОВ,
Ю. В. ОБОЗНЕНКО, А. А. ЕФРЕМОВ, Е. В. ФАДЕЕВА,
А. Ф. ЛОГИНОВ

Гидролиз подвергнутых глубокой очистке алкоксисоединений алюминия и дальнейшая термообработка гелей (золь—гель метод) приводят к получению Al_2O_3 ос. ч. [1—3].

Из анализа литературных данных [4—6] о свойствах гидроксидов алюминия, полученных гидролизом алкоксисоединений, следует, что в зависимости от условий проведения процесса гидролиза образуются гидроксиды различного состава. При гидролизе алкоксида алюминия горячей водой ($t > 80^\circ C$) образуется кристаллический бемит, в то время как гидролиз при $20—22^\circ C$ приводит к образованию аморфного гидроксида, переходящего в присутствии воды в тригидроксид со структурой байерита [4]. На ход превращений метастабильных структур гидроксидов и оксидов алюминия в $\alpha-Al_2O_3$ существенное влияние оказывает также соотношение алкоксид : вода [4]. Наиболее полно фазовые превращения, происходящие при термообработке $Al(OH)_3$, полученного гидролизом втор-бутоксид алюминия при молярном соотношении алкоксид : вода, равном 1 : 100, изучены в работе [5], где предложена следующая схема



В настоящей работе представлены результаты исследования термостойкости продуктов гидролиза втор-бутилата алюминия в интервале температур $100—1200^\circ C$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз *втор*-бутилата алюминия проводили холодной водой при мольном соотношении алкоксид:вода, равном 1:3. Образцы исследовали методами ИК-спектроскопического, рентгенофазового и дериватографического анализа. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 400—1300 см⁻¹. Для съемки ИК-спектров образцы прессовали в таблетки с КВг под давлением 300 ГПа. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновской установке Дрон-2,0 (CuK_α-излучение, с использованием камеры монохроматор Гинье де Вольфа), а дериватографический — на дериватографе ОД-103 (ВНР) на воздухе при атмосферных давлении и влажности в интервале температур 20—1000°C и скорости нагрева 10°C/мин.

На рис. 1 представлена дериватограмма образца, предварительно высушенного при 100°C до постоянной массы. На кривой ДТГ наблюдается три пика с максимумами при 150 (1), 290 (2) и 490°C (3). Пик 1 имеет асимметрию со стороны высоких температур. На кривой ДТА наблюдается четыре эндотермических эффекта с максимумами при 170, 190, 320 и 490°C.

Литературные данные по термогравиметрическому исследованию образцов, полученных гидролизом алкоксидов алюминия [5, 7], свидетельствуют о том, что выделяющиеся газы содержат в основном пары воды и небольшое количество органических соединений. Основные потери массы наблюдаются в интервале температур 375—475°C, по данным [7], и в интервале 150—500°C, по данным [5].

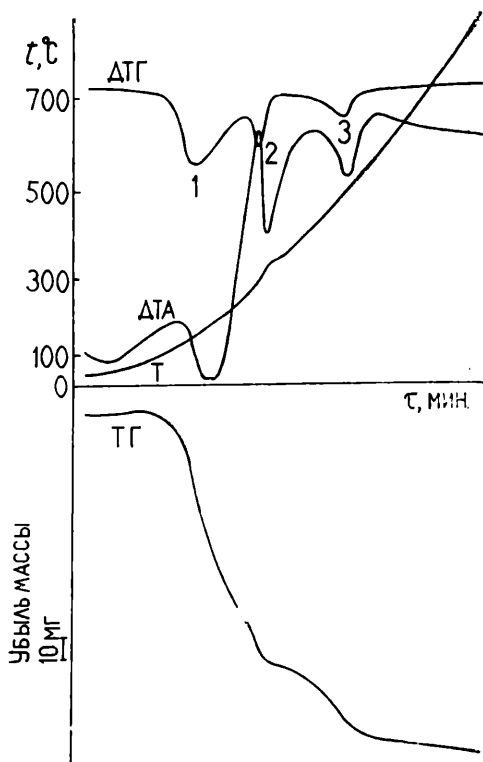
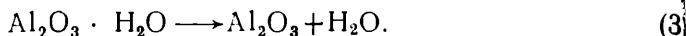
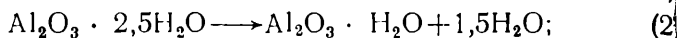
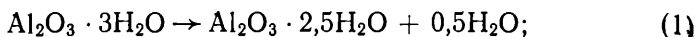


Рис. 1. Дериватограмма образца, полученного гидролизом *втор*-бутоксид алюминия и высушенного при 100°C

Общая потеря массы образцом составляет ~35% его первоначальной массы. В [8] при исследовании гидроксидов, полученных из солей, приводится следующая схема их дегидратации:



Первому процессу соответствует эндотермический эффект при ~200°C, второму — эндотермический эффект в области 300—400°C. При этом наряду с образованием бемита появляется небольшое количество высокодисперсного Al_2O_3 . Третий эндотермический эффект проявляется при ~600°C, по данным [8], и в области 490—550°C, по данным [9], что объясняется разрушением бемита по уравнению (3).

Суммарная потеря массы анализируемым образцом составляет ~40% его первоначальной массы. Полагая, что осушенный при 100°C продукт гидролиза является тригидроксидом алюминия, по уравнениям (1)—(3) рассчитаны потери массы гидратированного оксида алюминия, соответствующие каждой стадии дегидратации. Сопоставление расчетных значений массы с реальными потерями ее образцом, полученными из дериватограммы, позволило заключить, что потеря массы образцом в интервале температур 100—350°C обусловлена удалением 2 моль H_2O по реакциям (1) и (2) и пиролизом органических соединений. В этом интервале температур наблюдается две ступени потери массы с максимумами скоростей процесса, проявляющимися на кривой ДТГ при 150 и 290°C. Первые 0,5 моль H_2O удаляются до 145°C. Таким образом, первая ступень потери массы образцом соответствует прохождению процесса дегидратации по уравнению (1). Асимметрия максимума при 150°C на кривой ДТГ объясняется наложением на процесс, проходящий по уравнению (1), процесса удаления следующих 1,5 моль H_2O . Вторая ступень — потеря массы с максимумом скорости при 290°C, по-видимому, обусловлена пиролизом органических соединений. Процессу соответствует экзотермический эффект при этой же температуре. Эндотермические эффекты на кривой ДТА с максимумами при 170—190 и 320°C соответствуют процессам удаления воды, что согласуется с данными [8, 9]. Потеря гидратированным оксидом алюминия третьего моля H_2O происходит в интервале температур 350—650°C. Максимальная скорость процесса наблюдается при 490°C и ему соответствует эндотермический эффект с максимумом при этой температуре.

Данные о фазовом составе продуктов гидролиза, полученные методом рентгенофазового анализа образцов:

аморфный при 100, 200°C;

аморфный и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 350, 550, 700°C;

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1000°C ;

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1200°C .

По данным рентгенофазового анализа содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ минимально в образце, обработанном при 350°C , с повышением температуры оно увеличивается. Следует отметить, что кристаллизация гидроксидов в процессе термообработки не происходит.

В ИК-спектрах исследуемых образцов (рис. 2) наблюдаются изменения, соответствующие процессам дегидратации и фазовым превращениям, проходящим по схемам (1)—(3). Так, полоса деформационных колебаний δ ОН-групп $1050\text{—}1120\text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в спектре гидраргиллита [10], четко проявляется и в спектре образцов, обработанных при 100 и 200°C (кривые 1 и 2). По мере увеличения температуры обработки интенсивность этой полосы уменьшается и она полностью исчезает в спектре образца, имеющего структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кривая 7). В спектре образца, обработанного при 1000°C , полоса δ ОН-групп $1050\text{—}1120\text{ см}^{-1}$ еще наблюдается, что свидетельствует о наличии в образце, наряду с фазами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, некоторого количества аморфной фазы Al_2O_3 . Положение полосы δ ОН-групп при увеличении тем-

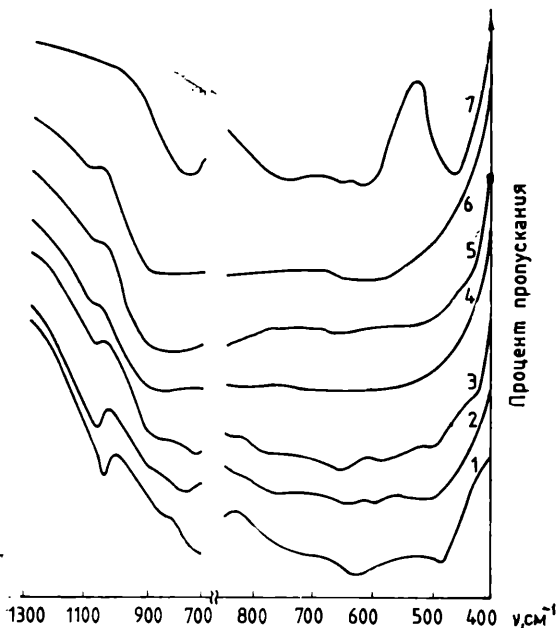


Рис. 2. ИК-спектры образцов, полученных гидролизом втор-бутоксида алюминия при температуре обработки, $^\circ\text{C}$:
1—100; 2—200; 3—350; 4—550; 5—700;
6—1000; 7—1200

ОБ АКТИВИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ ПРИ АЦЕТОЛИЗЕ ДИМЕТИЛФОСФИТА

Г. Я. ГОРДОН, И. О. ПЕРЕВАЛОВА

Препаративной реакцией диалкилфосфитов с карбоновыми кислотами [1] получают с высоким выходом соответствующие сложные эфиры без образования побочных продуктов дегидратации или осмоления исходных веществ. При этом согласно уравнению



образуется эквивалентное количество фосфористой кислоты (ФК), представляющей интерес для синтеза фосфорорганических комплексонов [2]. После отгонки сложного эфира ФК остается в кубовой части вместе с избытком карбоновой кислоты, взятой для синтеза.

Цель работы — изучение реакции диметилфосфита (ДМФ) с уксусной кислотой (УК) с образованием ФК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе синтеза, осуществляемого в условиях постепенного равномерного (в течение 60 мин) дозирования ДМФ к нагретой до 108—111°C УК, образуется легко отгоняющийся низкокипящий метилацетат. Однако существует индукционный период начала образования метилацетата, по окончании которого отгонка происходит достаточно интенсивно при практически количественном завершении процесса за ~2 ч. С целью изучения предполагаемого каталитического влияния активной кислотности среды на процесс ацетолиза ДМФ проведены опыты с добавлением в реакционную массу различных количеств ФК (таблица).

Активирующее действие ФК
при этерификации УК
диметилфосфитом

Исходное молярное соотношение
ДМФ : УК = 1 : 3

Добавка ФК, %	Продолжительность, мин		Сокращение индукционного периода, %
	индукционного периода	процесса этерификации	
0	51	130	—
4	36	110	29,4
10	18	90	35,3

Как следует из приведенных в таблице данных с увеличением количества добавляемой ФК наблюдается сокращение индукционного периода, что, вероятно, можно объяснить ускоряющим влиянием ФК на медленно протекающую начальную стадию процесса: превращение соединений, содержащих группу

>P(O)H , в высокоактивную

форму по таутомерному равновесию фосфонат \rightleftharpoons фосфит [3]. Содержание активной формы в обычных условиях находится на уровне $10^{-4}\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hoffman K. W., Weiss H. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. 79. P. 475.
2. Темкина В. Я., Цирульникова Н. В., Ластовский Р. П. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1984. 29, № 3. С. 53.
3. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. С. 31.

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТИЛАЦЕТАТА-СЫРЦА — ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА ОЭДФ

*Л. А. МАКАРЕВИЧ, Ю. П. РЕШЕТНИКОВ,
И. Л. ГЛАЗУНОВА, С. И. САМОЛЮК*

При получении гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) взаимодействием диметилфосфита с уксусной кислотой и уксусным ангидридом образуется большое количество побочного продукта — метилацетата, содержащего ряд примесей. Основными из них являются CH_3COOH (5—7%) и вода (1—2%).

Для получения товарных продуктов метилацетата и CH_3COOH необходимо было разработать способ разделения их смеси. Предположив, что разделение смеси может быть осуществлено ректификацией, мы исследовали фазовые равновесия жидкость—пар в этой системе во всей области концентраций при атмосферном давлении. Литературные данные о фазовых равновесиях жидкость—пар в системе CH_3COOH —метилацетат немногочисленны, особенно в области разбавленных растворов [1].

На основе полученных данных нами разработан метод разделения смеси на лабораторной ректификационной колонне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследованиях использовали CH_3COOH ледяную, х. ч. с массовой долей основного вещества 99,8% и метилацетат ч. д. а. с массовой долей основного вещества 99,5%.

Исходные растворы готовили по массе с погрешностью $\pm 0,1\%$.

Исследования проводили известным методом [2] на эбулиометре нашей конструкции (рис. 1). В куб 1 вместимостью

100 см³ загружали исследуемую смесь, включали нагреватель и через 15—20 мин отбирали через кран 2 1 см³ конденсата на анализ.

Массовые доли CH_3COOH ($5 \cdot 10^{-3}$ —1,00%) и метилацетата ($1 \cdot 10^{-2}$ —30%) в области разбавленных растворов определяли методом газовой хроматографии, при больших концентрациях компонентов — объемным титрованием. Погрешность анализов составляла: для хроматографических ± 10 , для объемных $\pm 1,0\%$.

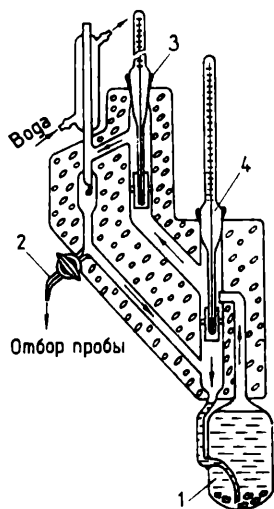


Рис. 1. Схема эбулиометра:
1—куб; 2—кран для отбора пробы; 3, 4—термометры

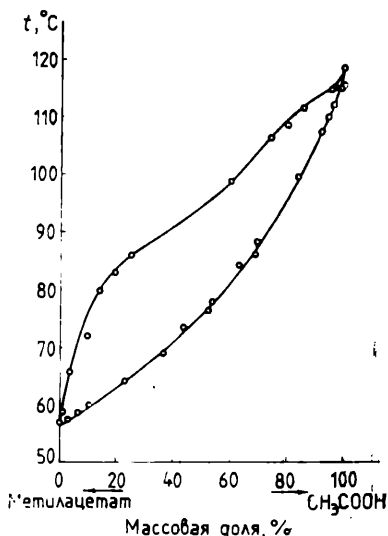


Рис. 2. Диаграмма равновесия жидкость—пар для системы CH_3COOH —метилацетат

Газохроматографический анализ выполняли на хроматографе Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором. Разделение метилацетата и CH_3COOH проводили на полисорбе-1 при следующих условиях: температура колонки 150, испарителя 180°C, расход N_2 (газ-носитель) 60 см³/мин. Количественное содержание компонентов определяли методом внутреннего стандарта по пропилацетату. Предел обнаружения компонентов $5 \cdot 10^{-3}\%$.

По полученным данным построена диаграмма фазового равновесия жидкость—пар в координатах температура—состав для двойной системы CH_3COOH —метилацетат (рис. 2).

Анализ данных показал, что изученная система характеризуется полной взаимной растворимостью. Получение метил-

ацетата (массовая доля $\text{CH}_3\text{COOH} \leq 0,02\%$) возможно при разделении исходной смеси на ректификационной колонне с ~ 15 т. т.

Для отработки процесса ректификации использовали обычную лабораторную стеклянную ректификационную колонну периодического действия. Длина насадочной части 450 мм, внутренний диаметр колонны 12 мм. Насадка — спираль из нихромовой проволоки толщиной 0,2 мм, диаметр насадки 3 мм, длина 4 мм. Эффективность подобной насадки при данном диаметре колонны обычно оценивается в 1 т. т. на 1—3 см длины насадки в зависимости от свойств системы и конструктивных особенностей колонны. По нашим данным, эффективность примененной колонны для исследуемой системы составила 15—20 т. т.

Ректификацию проводили по методике [2], принятой при работе с колоннами подобного типа.

Для исследования применяли смеси следующего состава, %: метилацетат 92,5, CH_3COOH 7,0, CH_3OH 0,5, вода 0—1,5.

При разгонке отделены фракции, %: головной погон 5 (от загрузки), основная фракция 80, конечная фракция 10, кубовый остаток 5.

Головная и конечная фракции отличались по температуре кипения всего лишь на 0,2—0,5°C. В кубовом остатке содержалась 98,5—99%-ная CH_3COOH .

Основную фракцию отгоняли при 56,2°C. Состав основной фракции, %: метилацетат 98,2—99,6 (в зависимости от содержания воды в сырье), $\text{CH}_3\text{COOH} < 0,02$.

Нами разработана также методика получения метилацетата более высокой степени чистоты. Основную примесь в очищенном метилацетате — воду удаляли, выдерживая метилацетат в течение 1 сут над прокаленным Na_2SO_4 . Затем отделяли метилацетат от взвеси Na_2SO_4 и перегоняли на той же колонне. Таким способом получен метилацетат с массовой долей примесей, %: вода $< 0,1$ и $\text{CH}_3\text{COOH} < 5 \cdot 10^{-3}$.

На основе полученных данных рассчитана промышленная ректификационная колонна производительностью по исходной смеси 1064 кг/ч. Массовая доля метилацетата в исходной смеси 93%. При расчете принято, что массовая доля CH_3COOH в дистиллате (метилацетат) $\leq 0,05\%$, а метилацетата в кубовом остатке (CH_3COOH) $\leq 0,05\%$.

Число теоретических тарелок определяли графическим построением ступеней разделения между рабочей и равновесной линиями. Для построения ступеней в области малых и больших концентраций компонентов ($x < 1\%$ и $x > 99\%$) использовали логарифмические координаты $\lg y - \lg x$ и $\lg(1-y) - \lg(1-x)$ соответственно. Рассчитанное число теоретических тарелок 12, из них 3 в укрепляющей и 9 в ис-

черпывающей части колонны, КПД тарелки принят равным 0,35. Диаметр колонны 0,5 м, рабочее флегмовое число 0,4. На основе этих расчетов спроектирован цех по производству ОЭДФ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966. Кн. I, II.
 2. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ БИСФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ КАЛЬЦИФИКАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ТКАНИ

Т. А. МАТКОВСКАЯ, В. В. ЗАЙЦЕВ, Б. П. МИЩЕНКО, Л. В. ЗАЙЦЕВ,
Н. М. ДЯТЛОВА

Разработка теоретических основ действия различных комплексонов открывает пути их широкого применения в различных областях науки и техники, в том числе в важнейшей для человека — медицине [1]. Среди многих комплексонов особый интерес представляют бисфосфоновые кислоты — структурные аналоги пирофосфата, являющегося природным регулятором кальциевого обмена в живых организмах. Накоплен опыт по применению бисфосфоновых кислот в качестве ингибиторов минерализации мягких тканей, в частности для предотвращения образования камней в почках [2]. В настоящее время серьезной проблемой является профилактика кальцификации биопротезов клапанов сердца. Процессы кальцификации, наиболее интенсивные у пациентов младшего возраста и у больных с различными нарушениями кальциевого обмена, могут привести к дисфункции биопротеза, в результате чего возникает необходимость хирургического вмешательства.

В нормально функционирующем организме в мягких тканях присутствуют естественные ингибиторы образования и роста кристаллов малорастворимых соединений, такие, как пирофосфат, фосфоцитрат и различные высокомолекулярные вещества [3]. Они также присутствуют и в тканях, используемых для формирования протезов, но их количество значительно уменьшается при обработке ткани глутаровым альдегидом для стабилизации структуры клапана. К тому же в процессе формирования клапана в коллагеновых волокнах возникают поперечные сшивки и образуются структуры, ана-

логичные соединительной ткани кости, являющейся матриксом для последующей кальцификации [4, 5].

Одним из методов достижения длительной и полноценной функции имплантированных биоклапанов является фармакологическая профилактика процессов их кальцификации. В [6, 7] описано применение этидрона, являющегося аналогом отечественного препарата ксидифон, диспергированием его различные полимерные материалы искусственных клапанов, однако при длительной эксплуатации протезов существует возможность вымывания ингибитора из ткани протеза.

Механизм нормальной и патологической кальцификации изучен недостаточно, однако несомненно, что процессы комплексообразования Са с различными биолигандами играют большую роль в патогенезе кальциноза тканей [8]. В связи с этим представляет интерес проследить, как комплексообразующие свойства бисфосфоновых кислот в растворах с высоким содержанием ионов Na, характерным для биологических систем, влияют на эффективность ингибирования кальцификации биотканей *in vivo*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись гидроксиэтилиденбисфосфоновая кислота (ОЭДФ) и 3-диметиламино-1-гидроксипропилиденбисфосфоновая кислота (МАПД).

Исследование термодинамики комплексообразования бисфосфоновых кислот с ионами

Логарифмы констант образования комплексных ионов

Комплекс	log β комплексов	
	ОЭДФ	МАПД
CaL	5,04	6,11
CaHL	12,09	17,59
CaH ₂ L	—	25,56
CaH ₃ L	—	29,81
Ca ₂ L	8,67	11,05
Ca ₂ HL	—	21,38
Ca ₂ H ₂ L	—	25,98
Ca ₂ H ₃ L	—	30,18
CaL ₂	8,74	—
Ca ₃ L ₂	18,06	19,25
Ca ₃ (HL) ₂	—	42,41
Ca ₃ (H ₂ L) ₂	—	53,30
Ca ₃ (H ₃ L) ₂	—	63,10
Ca ₄ L ₃	25,61	—
Ca ₇ L ₄	42,16	—

Са по ранее описанным методикам [9, 10] позволило определить константы образования β комплексонатов Са, значения которых (таблица) показывают, что изученные кислоты занимают промежуточное положение по устойчивости образуемых ими кальциевых комплексов среди других фосфорсодержащих кислот. Так, устойчивость комплексов CaL возрастает в ряду фосфат—гидроксиметиленфосфоновая кислота (ОМФ)—ОЭДФ—МАПД—пирофосфат. Результаты термодинамического анализа комплексообразования указанных бисфосфоновых кислот также и с ионами Na и K, содержащимися в биологических сре-

дах, позволяют рассчитать сложные равновесия в физиологическом растворе [11] и сравнительную степень связывания ионов Са различными лигандами: фосфатом 0,02, ОМФ 0,18, ОЭДФ 0,56, МАПД 0,77, пирофосфатом 0,85 (Са : L = 1 : 1, рН 7,4). Полученные данные показывают перспективность применения бисфосфоновых кислот различного строения для регуляции кальциевого обмена в живых организмах и предотвращения патологической кальцификации биоткани.

Для выяснения тонких механизмов влияния бисфосфонатов на биологическую систему проведены эксперименты на ламках кроликов породы шиншилла имплантацией им в подкожную клетчатку створок свиного аортального клапана (КС) и ксеноперикарда теленка (КП), обработанных глутаровым альдегидом, приготовленным на фосфатном буфере или на органическом буфере Нерес. Содержание Са в биоткани регистрировали с помощью флуориметра Corning-940 (США) и энергодисперсионного анализатора Tefa-3 (ФРГ) по стандартным методикам. Число животных в каждом эксперименте составляло от 3 до 6 особей, число проб биоткани — от 6 до 12. Среднестатистическая ошибка в определении Са в биоткани составляла 10—15% в каждой исследованной группе животных.

В первой серии экспериментов животным ежедневно в течение 30 сут вводили перорально с помощью зонда ксидифон (КNa-ОЭДФ) или МАПД в дозе 50 мг/кг массы в сутки. Контрольной группе животных исследуемые препараты не вводили. Полученные результаты (рис. 1, а) подтверждают, что ткань, стабилизированная глутаровым альдегидом, приготовленным на фосфатном буфере, подвержена кальцификации в большей степени, чем при использовании буфера Нерес.

Во второй серии экспериментов определяли эффективность внутримышечного способа введения, при этом дозы препаратов составляли 2, 5 и 10 мг/кг массы в сутки при той же продолжительности эксперимента. В этом случае изучали кальцификацию ткани КС, стабилизированной глутаровым альдегидом на буфере Нерес, контрольной группе животных препараты не вводили (рис. 1, б). При введении дозы МАПД 10 мг/кг массы наблюдался 100%-ный летальный исход.

Для подтверждения влияния бисфосфонатов на кальциевый обмен и определения степени этого влияния исследовали содержание общего и ионизированного Са в крови у животных после однократного введения ксидифона в дозе 0,5 и МАПД в дозе 0,1 мг/кг массы. Контрольной группе животных препараты не вводили (рис. 2).

Важное клиническое значение имеет изучение возможности рекальцификации биоткани протезов. Для определения эффективности действия бисфосфонатов на образовавшиеся кальцификаты в подкожную клетчатку кролика имплантиро-

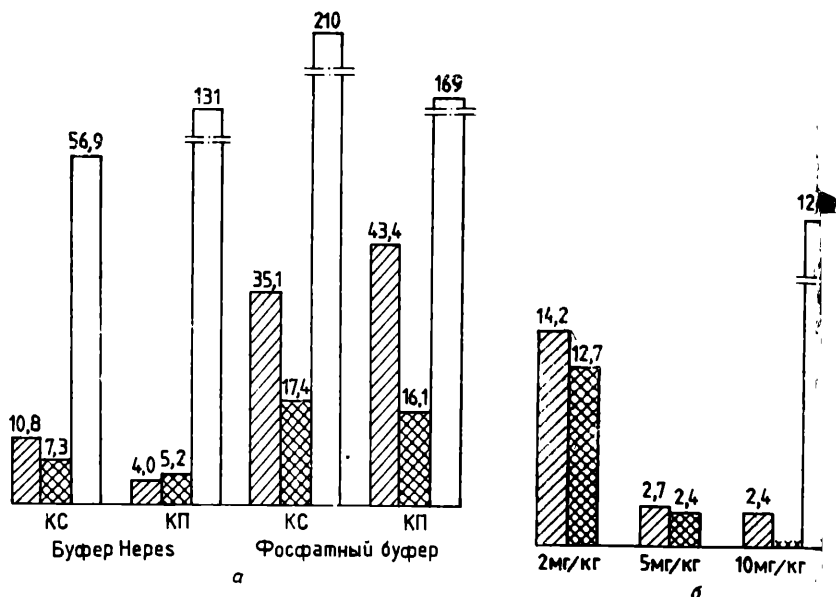
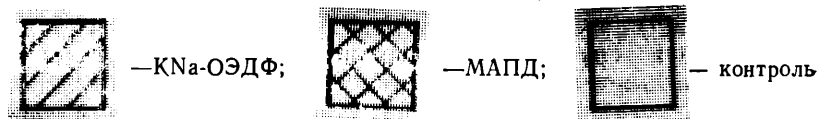


Рис. 1. Содержание* Са в биоткани при введении бисфосфонатов: а—перорально (50 мг/кг массы); б—внутримышечно (различные дозы препаратов, мг/кг массы)



вали биологическую ткань, стабилизированную глутаровым альдегидом на фосфатном буфере для получения максимальной степени кальцификации. Через 30 сут, не разрушая ткань, образцы исследовали рентгенофлуоресцентным методом на содержание Са и имплантировали их вторично лабораторным животным, которым в течение 30 сут внутримышечно вводили ксидифон и МАПД в дозах 1 и 5 мг/кг массы в сутки. Контрольной группе животных с имплантированной кальцифицированной биотканью препараты не вводили. После окончания эксперимента имплантированную биоткань анализировали на содержание Са рентгенофлуоресцентным методом (рис. 3).

На основании данных о включении в синтетическую полимерную матрицу препарата этидрон [6, 7] изучали влияние предварительной обработки ткани ксидифоном и МАПД на кальцификацию. Для этого биологическую ткань, обработанную глутаровым альдегидом на фосфатном буфере, помещали в 5%-ные растворы ксидифона и МАПД на 2 сут и затем имплантировали в подкожную клетчатку кроликов на 30 сут.

* Содержание Са на рис. 1, 3, 4 приведено в мкг/мг сухой ткани.

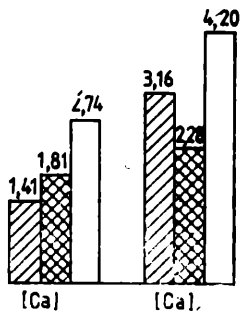


Рис. 2. Содержание общего ([Ca]) и ионизированного ([Ca]_i) кальция, ммоль/л, в сыворотке крови кроликов после однократного внутривенного введения препаратов. Условные обозначения те же, что и на рис. 1

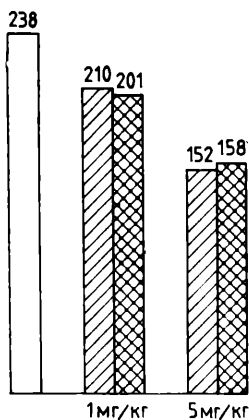


Рис. 3. Содержание Са в имплантированной биоткани в зависимости от дозы препаратов при их внутримышечном введении. Условные обозначения те же, что и на рис. 1

По окончании эксперимента определяли содержание Са в исследуемых образцах (рис. 4).

В целом представленные данные свидетельствуют о высокой эффективности бисфосфонатов при использовании их для предотвращения кальцификации биоткани. Сравнение действия двух бисфосфоновых кислот — ОЭДФ и МАПД показало его сходный характер при наиболее эффективной дозировке 5 мг/кг (см. рис. 1, б), дальнейшее увеличение дозы до 10 мг/кг в случае использования ОЭДФ не дает существенного эффекта, а при использовании МАПД приводит к гибели животных. Применение МАПД, обладающей более сильными комплексобразующими свойствами, резко снижает концентрацию Са в биоткани (см. рис. 1), однако действие этого комплекса сказывается в большей степени на содержании общего Са, находящегося в биологической системе, тогда как содержание ионизированного Са в такой сис-

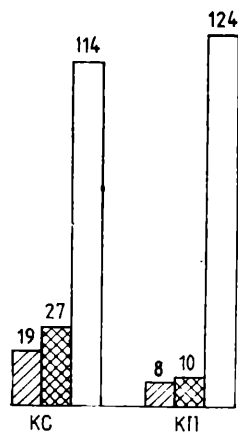


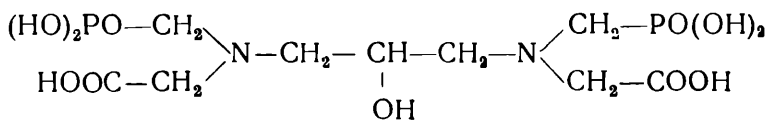
Рис. 4. Содержание Са в имплантированной биоткани, предварительно обработанной бисфосфонатами. Условные обозначения те же, что и на рис. 1

теме более эффективно снижается при применении ОЭДФ (см. рис. 2). По-видимому, с этим обстоятельством связан больший эффект воздействия ОЭДФ при предварительной обработке биоткани бисфосфонатами (см. рис. 4). Кроме того, ОЭДФ, занимая по комплексообразующим свойствам промежуточное положение в ряду фосфорсодержащих кислот, является более «мягким» и вместе с тем достаточно эффективным регулятором содержания Са в биоткани и позволяет варьировать это содержание в широких пределах в зависимости от дозировки препарата.

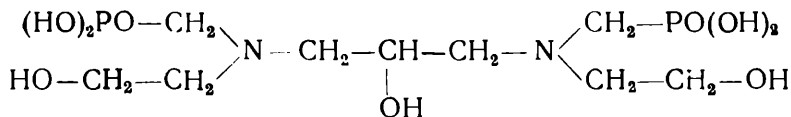
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дятлова Н. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. 29, № 3. С. 19.
 2. Fleisch H. // J. Cryst. Growth. 1981. 53. P. 120—134.
 3. Levy R. J., Shoen F. J., Golomb G. // Crit. Revs. Biocompatibility. 1986. 2, № 2. P. 147—187.
 4. Schoen F. J., Hobson C. E. // Hum. Pathol. 1985. 16. P. 549—559.
 5. Ксидифон — новое средство регуляции обмена кальция в организме при патологии: Деп. науч. работы. Естеств. и точные науки, техника, М.: ВИНТИ, 1986. № 1 (171).
 6. Levy R. J. // Science. 1985. 228, № 4696. P. 190—192.
 7. Golomb G. // ASAIO Trans. 1986. 32, № 1. P. 587—590.
 8. Hilderbrand H. The Role of Phosphonates in Living Systems. Ph. D., LCDR CRC Press Inc. Boca Raton Fla, 1983.
 9. Матковская Т. А., Дятлова Н. М. // Комплексоны и хелатообразующие сорбенты: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1982. С. 103—108.
 10. Кирьянов Ю. А., Николаева Л. С., Евсеев А. М. Автоматизированная система математического моделирования химических равновесий с учетом кинетики баланса масс. М., 1987. Деп. в ВИНТИ 17.04.87, № 2725—В.
 11. Матковская Т. А., Криницкая Л. В., Дятлова Н. М. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1987. Вып. 49. С. 83—90.
-

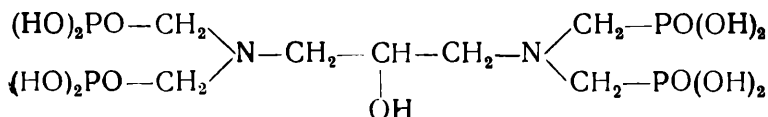
2-гидроксипропилен-1,3-диамино- N,N' -ди(карбоксиметил)- N,N' -ди(метилфосфоновая) кислота (ДПДУДФ)



2-гидроксипропилен-1,3-диамино- N,N' -ди(гидроксиэтил)- N,N' -ди(метилфосфоновая) кислота (ДПДЭДФ)



2-гидроксипропилен-1,3-диамино- N,N,N',N' -тетра(метилфосфоновая) кислота (ДПФ)



Пересыщенный раствор CaSO_4 получали смешением эквивалентных количеств Na_2SO_4 и CaCl_2 . Опыты проводили в кристаллизаторе периодического действия при температуре $(40 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ и концентрации раствора CaSO_4 6,5—8,5 г/л. Процесс кристаллизации контролировали тремя методами: комплексонометрическим, нефелометрическим и методом измерения электропроводности раствора. Комплексоны использовали в виде 0,1%-ных водных растворов. Ионную силу раствора поддерживали постоянной введением определенного количества NaCl .

Обработку экспериментальных данных, расчет кинетических параметров процесса зародышеобразования и роста кристаллов проводили по известным уравнениям

$$\ln \tau_{\text{инд}} = \ln A + \frac{16 \pi N_A \sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho^2} \frac{1}{\ln^2 c_0/c_p}; \quad (1)$$

$$k_3 = c_0^n \tau_{\text{инд}}; \quad (2)$$

$$r = \frac{2\sigma M}{RT\rho \ln c_0/c_p}; \quad (3)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = k(c - c_p)^2, \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; k_3 — константа скорости зародышеобразования; k — константа скорости кристаллизации; r — радиус критического зародыша; M — молекулярная масса; σ — удельная поверхностная энергия зародышеобразования; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; ρ — плотность; c_0, c, c_p — начальная, текущая и равновесная концентрации раствора CaSO_4 ; $\tau_{\text{инд}}$ — индукционный период кристаллизации CaSO_4 ; n — порядок реакции; N_A — число Авогадро.

Анализ кинетических кривых кристаллизации CaSO_4 ($c_0=8,0$ г/л) в присутствии добавок комплексонов (рисунок, а) показал, что эффективность ингибирования процесса солеотложения возрастает в ряду ДПУ \rightarrow ДПДУДФ \rightarrow \rightarrow ДПДЭДФ \rightarrow ДПФ (при добавлении комплексона концентрации 1 мг/л $\tau_{\text{инд}}$ увеличивается с 12 до 32, 36, 41 и >250 мин соответственно), причем концентрация добавки существенно влияет на значение $\tau_{\text{инд}}$:

концентрация ДПФ, мг/л	0,25	0,50	0,75	1,00
$\tau_{\text{инд}}$, мин	42 ± 1	56 ± 1	138 ± 2	>250

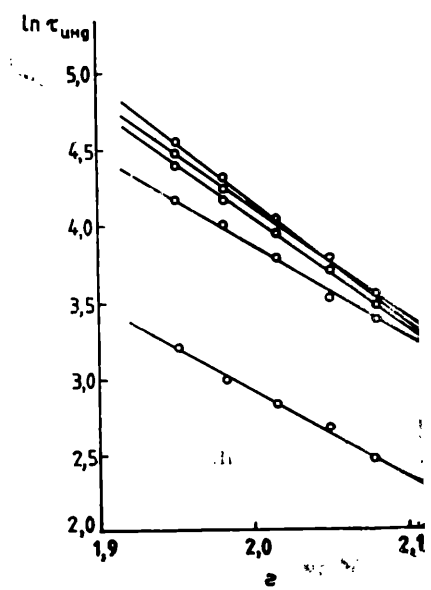
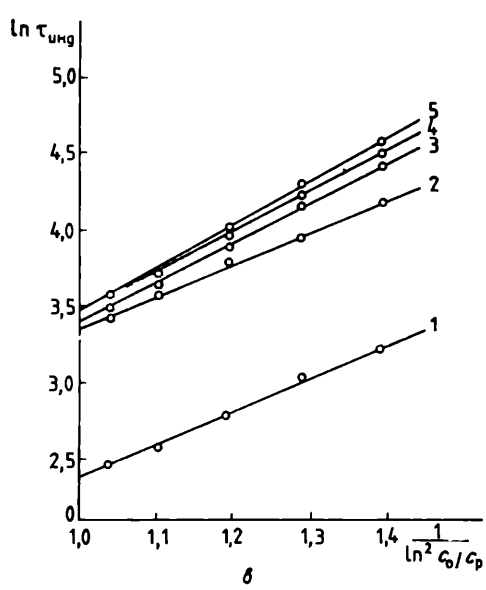
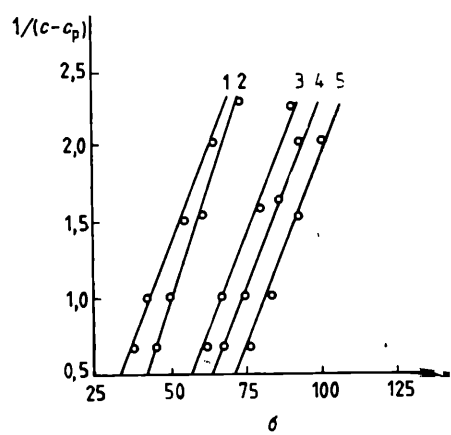
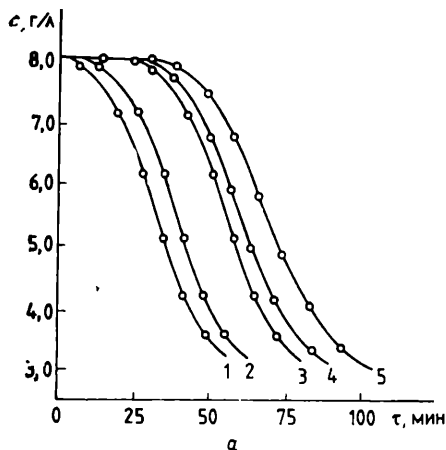
Значения k определены по тангенсу угла наклона прямых, представляющих собой зависимость величины, обратной текущему пересыщению, от τ , к оси абсцисс (см. рисунок, б).

Обнаружено, что изученные комплексоны не оказывают влияния на константу скорости кристаллизации CaSO_4 ($k \approx 7,0$). Эти данные хорошо согласуются с представлениями об адсорбционных процессах ингибирующих добавок на зародышах кристаллизующейся соли, препятствующих их дальнейшему росту [8], что неизбежно приводит к увеличению $\tau_{\text{инд}}$. Однако к моменту массовой кристаллизации добавка оказывается израсходованной и не влияет на скорость кристаллизации.

Исследованы зависимости $\ln \tau_{\text{инд}}$ от $\frac{1}{\ln^2 c_0/c_p}$ для определения по уравнению (1) σ (см. рисунок, в) и $\ln \tau_{\text{инд}}$ от $\ln c_0$ для определения по уравнению (2) n (см. рисунок, г). При этом использовали значения $\tau_{\text{инд}}$, полученные вышеупомянутыми методами при различных пересыщениях и постоянной концентрации комплексона.

Из анализа кинетических параметров зародышеобразования (таблица) следует, что значения σ , n и r возрастают с увеличением количества метилфосфоновых группировок, входящих в состав молекулы комплексона, а максимальной эффективностью (k_3 минимально) обладает ДПФ, содержащая четыре метилфосфоновые группировки.

Полученные данные использованы при разработке нового высокоэффективного ингибитора солеотложений ДПФ-1 (ТУ 6—09—4915—80) [9—10].



Кинетика кристаллизации CaSO_4 (а) и зависимости $\frac{1}{c-c_p}$ от τ (б), $\ln \tau_{\text{инд}}$ от $\frac{1}{\ln^2 c_0/c_p}$ (в) от $\ln c_0$ (з) без добавки комплексонов (1) и в присутствии добавок ДПУ (2), ДПДУДФ (3), ДПДЭДФ (4) по 1 мг/л и ДПФ (5) 0,25 мг/л

**Влияние добавки комплексонов концентрации 1 мг/л
на кинетические параметры зародышеобразования CaSO_4**

Добавка	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	n	r , нм	$k_3 \cdot r^{-n} \cdot l^{-n} \cdot c^{-1}$
Отсутствует	$7,3 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$	0,38—0,60	$(9,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
ДПУ	$8,6 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	0,50—0,58	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
ДПДУДФ	$9,4 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	0,55—0,64	$(8,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$
ДПДЭДФ	$8,9 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,1$	0,52—0,61	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
ДПФ*	$9,3 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$	0,54—0,63	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$

* Концентрация 0,25 мг/л.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дриккер Б. Н., Простаков С. М., Ремпель С. И. // Комплексное использование минерального сырья. 1981. № 12. С. 22—25.
2. Самакаев Р. Х. и др. // Комплексоны и хелатообразующие сорбенты: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1982. С. 98—102.
3. А. с. 724452 СССР, МКИ² С 02 В 5/06.
4. Дятлова Н. М. и др. // ЖОХ. 1964. 34, вып. 12. С. 4003—4007.
5. Барсуков А. В. и др. // Второе Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл. М.: ИРЕА, 1983. С. 10.
6. Барсуков А. В. и др. // ЖОХ. 1984. 54, вып. 4. С. 763—768.
7. Самакаев Р. Х. и др. // Там же. Вып. 3. С. 518—525.
8. McCartney E. R., Alexander A. E. // J. Colloid. Sci 1958. 13. P. 383—396.
9. А. с. 1231012 СССР, МКИ⁴ С 02 F 5/10.
10. А. с. 1227635 СССР, МКИ⁴ С 07 F 9/38.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛОТРИ(МЕТИЛФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТЫ, ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Е. И. ТУПИКИН, М. В. РУДОМИНО, Н. И. КРУТИКОВА

Ранее было показано, что некоторые фосфорорганические комплексоны замедляют коррозию как нефосфатированной [1], так и фосфатированной стали [2]. Представляется интересным изучение влияния комплексов *d*-элементов с нитрилотри(метилфосфоновой) кислотой (НТФ) на коррозионную стойкость фосфатированной стали в растворах NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовано влияние комплексных соединений НТФ с *d*-элементами I, II и VII групп периодической системы (комплексонат I, II и III соответственно) на коррозию нефосфатированных и фосфатированных сталей Ст. 3 и Ст. 10 в 3%-ных растворах NaCl при 20°C и pH 5, 7, 9 и 11 гравиметрическим и хроматографическим методами.

Скорость коррозии ρ , г/(м²·ч), и защитное действие Z , %, определяли гравиметрическим методом [1].

Для фосфатирования использовали 8- и 16%-ные растворы дигидрофосфата цинка (растворы ФI и ФII), в которые вводили комплексонат металла (массовая доля 5%). Фосфатирующий раствор наносили кистью на поверхность предварительно отшлифованного, обезжиренного и взвешенного образца стали. После фосфатирования образцы выдерживали на воздухе в течение 24 ч, после чего их еще раз взвешивали и помещали в агрессивные среды на 1000 ч, затем промывали водопроводной водой, обрабатывали черниль-

ной резинкой, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе в течение 24 ч и взвешивали.

Анализ результатов коррозионных испытаний (табл. 1) показывает, что введение в фосфатирующий раствор исследуемых комплексонов способствует формированию фосфатных пленок, обладающих более высокими защитными свойствами.

Наиболее эффективной добавкой является комплексонат II. Фосфатная пленка, содержащая это соединение, сохраняет защитные свойства в течение 900 ч, в то время как пленки, содержащие комплексонат II, теряют свои защитные свойства через 700 ч, а пленки, содержащие комплексонат I, — через 500 ч. Комплексоны II и III в изученных условиях являются достаточно эффективными ингибиторами коррозии и нефосфатированной стали.

Хроматографическим методом [3] изучено влияние комплексов НТФ на сплошность фосфатных покрытий (табл. 2). Результаты, приведенные в этой таблице, свидетельствуют об

Таблица 1

Влияние комплексов *d*-элементов с НТФ на коррозию фосфатированной и нефосфатированной стали Ст. 3* в водных растворах NaCl в зависимости от pH среды

Фосфатирующий раствор	pH							
	5		7		9		11	
	ρ , г/(м ² ·ч)	Z, %	ρ , г/(м ² ·ч)	Z, %	ρ , г/(м ² ·ч)	Z, %	ρ , г/(м ² ·ч)	Z, %
ФI	0,29	48	0,35	35	0,38	27	0,43	20
ФII	0,11	80	0,15	72	0,28	46	0,33	39
ФI+комплексонат I	0,04	93	0,05	91	0,05	90	0,06	89
ФII+комплексонат I	0,02	96	0,01	98	0,01	98	0,01	98
Комплексонат I	0,08	86	0,10	81	0,10	81	0,09	83
ФI+комплексонат II	0,00	100	0,03	94	0,00	100	0,00	100
ФII+комплексонат II	0,00	100	0,00	100	0,00	100	0,00	100
Комплексонат II	0,01	98	0,01	98	0,01	98	0,01	98
ФI+комплексонат III	0,01	98	0,01	98	0,02	96	0,01	98
ФII+комплексонат III	0,00	100	0,00	100	0,00	100	0,00	100
Комплексонат III	0,05	91	0,06	89	0,04	92	0,05	91

* Для стали Ст. 10 получены аналогичные результаты.

Влияние исследуемых комплексонов на сплошность фосфатных покрытий

Фосфатирующий раствор	Сплошность фосфатной пленки
ФI	Неудовлетворительная
ФII	Удовлетворительная
ФI+комплексопат I	То же
ФII+компплексопат I	»
ФI+комплексопат II	Хорошая
ФII+комплексопат II	Очень хорошая
ФI+комплексопат III	Удовлетворительная
ФII+комплексопат III	Хорошая

уменьшении изученными добавками пористости покрытий, что способствует усилению защитного действия образующихся фосфатных пленок.

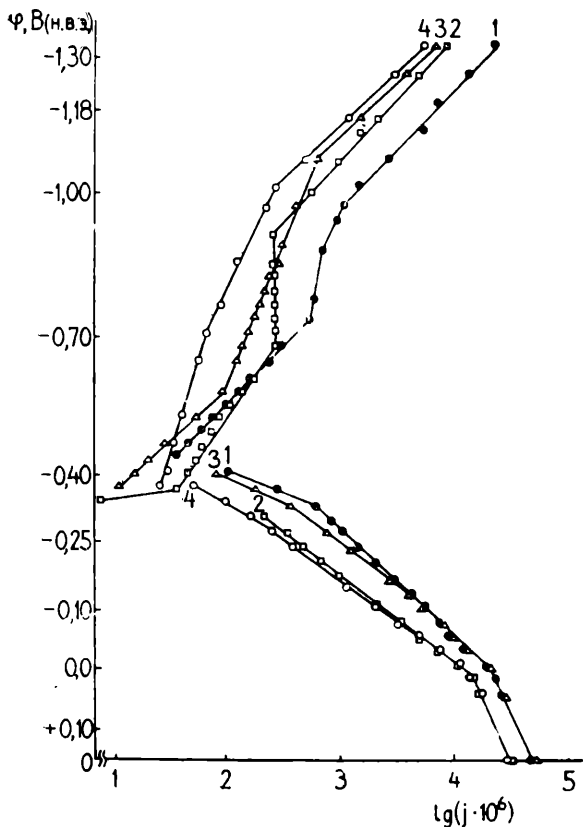
Потенциодинамически (скорость развертки 1 В/ч) снимали анодные и катодные поляризационные кривые для выяснения влияния комплексопата II как наиболее эффективного ингибитора на скорость анодных и катодных процессов на фосфатированной и нефосфатированной стали (рисунок). Анализ хода катодных и анодных поляризационных кривых показывает, что комплексопат II является ингибитором катодно-анодного действия, т. е. в его присутствии замедляется скорость и катодной, и анодной реакции как для фосфатированной, так и для нефосфатированной стали.

Механизм защитного действия изученных комплексонов, вероятно, объясняется их способностью образовывать на поверхности пленку, которая заполняет поры в фосфатной пленке и тем самым повышает ее устойчивость к коррозионному воздействию агрессивной среды. В случае нефосфатированной стали комплексопаты образуют с ней поверхностные соединения, блокирующие активные центры катодной и анодной реакций, что способствует значительному замедлению скоростей этих реакций и общему торможению коррозионного процесса стали в изученных условиях.

Таким образом, выявлены достаточно высокие защитные свойства комплексов НТФ с некоторыми *d*-элементами при коррозии нефосфатированной и фосфатированной стали в растворах NaCl при различных pH, что позволяет рекомендовать эти соединения как антикоррозионные добавки.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тупикин Е. И., Рудомино М. В., Крутикова Н. И. // Реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА, 1982. Вып. 44. С. 129—133.
2. Тупикин Е. И., Рудомино М. В., Крутикова Н. И. // Там же. 1984. Вып. 46. С. 103—107.
3. Хаин И. И. Теория и практика фосфатированных металлов. М.: Л.: Химия, 1973. С. 38.



Катодные (вверху) и анодные (внизу) поляризационные кривые для нефосфатированной стали Ст. 3 без добавок (1) и с добавкой комплексоната II (2); для фосфатированной стали без добавок (3) и с добавкой комплексоната II (4)
 Без перемешивания, рН 7

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ В ЗАМКНУТЫХ СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*А. М. АРИШКЕВИЧ, И. В. ВАСИЛЬЕВА, В. П. ТЫСЯЧНЫЙ,
А. В. БАРСУКОВ, И. С. ЩЕГЛОВА*

При многократном использовании в замкнутых системах водоснабжения оборотной воды, содержащей примеси, которые вызывают солеотложения и коррозию оборудования и трубопроводов, с целью сокращения подпитки химически очищенной водой и конденсатом необходима ее стабилизационная обработка.

До недавнего времени такая обработка заключалась в фосфатировании воды неорганическими полифосфатами и подкислении H_2SO_4 [1]. Существенные недостатки указанных традиционных способов (низкий уровень стабилизации, подверженность полифосфатов гидролизу, образование фосфатного шлама, большие расходы реагентов, возможность интенсификации коррозионных процессов при нарушении процесса подкисления и др.) [2] обусловили поиск более эффективных реагентов. Исследование фосфорорганических комплексонов показало, что они характеризуются высокой реакционной способностью, взаимодействуют с большим числом катионов в широком диапазоне рН, образуя прочные комплексы [3]. Применение их в оборотных водах замкнутых систем водоснабжения предотвращает солеотложения в трубопроводах и на оборудовании и ингибирует коррозионные процессы, вызываемые примесями в промышленных водах. Защитные свойства фосфорсодержащих соединений повышаются при введении в их структуру дополнительных функциональных групп. Такие реагенты способны связывать ионы защищаемого металла в комплексные соединения, чаще всего нераств-

воримые в агрессивной среде, при этом они обладают высокой поверхностной активностью, которая обеспечивает образование хелата непосредственно на поверхности металла.

Цель работы — изучение ряда фосфорсодержащих комплексонов в качестве реагентов для стабилизации оборотных вод и выбор условий их применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования осуществляли гравиметрическим [4], электрохимическим (потенциостатический с использованием вращающегося дискового электрода) и емкостным (измерение электрического сопротивления образующихся на поверхности металла пленок) методами и методом измерения поляризационного сопротивления [5, 6].

Испытывали образцы, изготовленные из конструкционной стали (Ст. 3, Ст. 10, Ст. 40Х, Ст. 08КП, Ст. 08ПС), медных и алюминиевых сплавов. Состав используемой воды соответствовал составу оборотных вод замкнутых систем водоснабжения металлургических предприятий, при этом учитывали, что основными факторами, влияющими на коррозию металла, являются жесткость воды и высокое содержание в ней соединений железа и анионов (табл. 1).

Таблица 1

Качественный состав оборотной воды, мг/л

Оборотная вода	Fe ²⁺	Fe _{общ}	Взвешенные вещества	Окисляемость	pH	Жесткость*	Сухой остаток	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Техническая	0,4	1,4	65	5,6	7,7	28,8	2819	1094	298
Промышочная	6,0	53,0	171	7,48	7,6	30,4	2987	1177	277

* мг-экв/л.

Исследовали ряд комплексонов, содержащих фосфоновые группировки — PO(OH)₂: гидроксипропилидендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилотри(метилфосфоновая) (НТФ) кислоты, композиции ИСБ-М, ДПФ-1Н, ДПФ-1.

Лучшие антикоррозионные свойства проявили ДПФ-1Н, ОЭДФ, НТФ (табл. 2). По эффективности предотвращения солеотложений и коррозии наиболее высокие показатели получены при использовании ДПФ-1Н в нейтральных и слабощелочных средах. Степень защиты медных и алюминиевых сплавов исследуемыми комплексонами также высока — 86—92%.

Защитные свойства комплексонов в оборотной воде
Для образца Ст. 3

Добавка		Длительность контакта $\tau_k, \text{ч}$	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч), при температуре, °С			Защитный эффект Z, %, при температуре, °С				
Наименование	с, мг/л		25	40	90	25	40	90		
Отсутствует	—	6	0,19	0,26	0,79	—	—	—		
		12	0,39	0,46	1,80	—	—	—		
		24	0,64	0,69	2,10	—	—	—		
		72	0,72	0,73	3,05	—	—	—		
		240	0,91	0,75	3,24	—	—	—		
ОЭДФ	3,0	6	0,01	0,01	0,02	97,18	97,87	97,87		
		12	0,01	0,02	0,64	98,01	98,37	98,01		
		24	0,30	0,31	1,01	95,31	96,40	95,88		
		72	0,34	0,31	1,31	96,10	96,80	96,80		
		240	0,37	0,31	1,38	95,60	97,30	97,87		
		6	0,01	0,01	0,03	95,60	95,88	96,40		
	5,0	12	0,02	0,02	0,75	95,88	95,40	95,94		
		24	0,30	0,34	0,98	95,31	95,28	96,01		
		72	0,36	0,36	1,41	95,00	95,20	95,88		
		240	0,40	0,36	1,52	96,80	95,31	96,40		
		ИСБ-М	1000,0	6	0,01	0,01	0,02	97,10	96,80	97,30
				12	0,02	0,14	0,56	97,18	98,40	98,80
24	0,25			0,30	0,94	98,00	98,00	98,56		
72	0,35			0,31	1,24	98,18	97,87	98,80		
240	0,38			0,31	1,24	97,87	97,30	99,01		
ДФФ	50,0			6	0,07	0,09	0,29	71,70	71,00	72,00
		12	0,14	0,13	0,87	72,00	70,90	71,70		
		24	0,32	0,33	1,11	71,70	71,40	72,30		
		72	0,43	0,43	1,54	72,80	71,80	71,70		
		240	0,51	0,50	1,63	73,00	72,40	73,00		
		ДФФ-1Н	10,0	6	0,01	0,01	0,02	97,10	97,01	97,30
12	0,01			0,01	0,49	98,00	98,00	99,01		
24	0,22			0,30	0,92	98,87	98,00	98,87		
72	0,32			0,30	1,21	98,18	97,87	99,08		
240	0,34			0,31	1,22	98,00	97,30	99,01		
25,0	6			0,01	0,01	0,02	98,00	97,87	98,80	
	12		0,01	0,01	0,73	98,00	99,01	97,22		
	24		0,22	0,20	0,86	98,87	99,30	98,80		
	72		0,32	0,31	1,30	99,01	98,87	99,01		
	240		0,36	0,36	1,40	98,87	99,01	98,80		
	НДФ		10,0	6	0,04	0,07	0,26	80,10	83,20	82,93
12				0,09	0,11	0,83	80,90	82,56	82,56	
24		0,30		0,31	0,97	82,30	82,18	83,12		
72		0,40		0,40	1,32	81,10	83,06	83,44		
240		0,49		0,45	1,52	82,00	82,18	82,90		
25,0		6		0,04	0,07	0,26	81,08	83,20	82,93	
		12	0,10	0,10	0,81	80,30	82,96	83,50		
		24	0,30	0,32	0,94	83,00	81,90	83,44		
		72	0,40	0,40	1,30	81,40	83,06	83,90		
		240	0,47	0,44	1,50	83,00	82,56	83,18		

Адсорбция поверхностью оборудования и трубопроводов органического аниона или его комплекса с ионами растворяющегося металла затрудняет протекание коррозионного процесса. Поэтому важным параметром применения комплексона для ингибирования коррозии является его концентрация c . Увеличение c сопровождается ростом скорости образования хелата, что может свести на нет ингибирующее действие за счет адсорбции, а в некоторых случаях стимулировать коррозию.

В нейтральных и слабощелочных средах (рН 7,0—8,5) коррозионный процесс идет с кислородной деполяризацией и контролируется диффузией кислорода к металлической поверхности [7]. Если при этом анодный процесс растворения металла контролируется стадией разряда, то $i_{кор} = \frac{\epsilon_a}{2,3R_n}$, где

ϵ_a — тафельский коэффициент анодного процесса, значение которого найдено измерением скорости коррозии (по потере массы образцами); R_n — поляризационное сопротивление.

Запись поляризационных кривых проводили со скоростью развертки потенциала 0,1 мВ/с на потенциостате П-5827М и потенциометре ПДП-01. Оптимальной концентрацией комплексона ДПФ-1Н, найденной экспериментально, является $c = 2,5$ мг/л (рис 1). Торможение коррозионного процесса на начальных стадиях объясняется, по-видимому, эффектом адсорбции комплексона на поверхности металла.

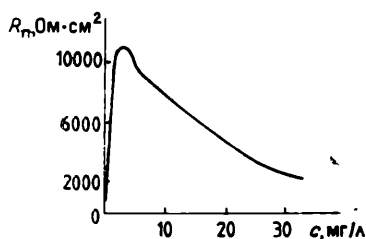


Рис. 1. Влияние концентрации комплексообразующей добавки ДПФ-1Н на значение R_n

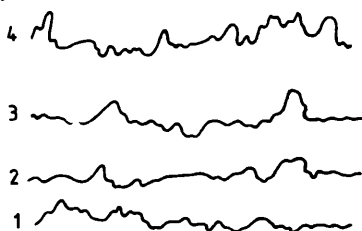


Рис. 2. Микрорельеф поверхности Ст. 3, обработанной в оборотной воде с добавкой, мг/л, ДПФ-1Н 5 (1), ОЭДФ 5 (2), ИСБ-М 1000 (3) и без добавки (4)
 $\tau_k = 240$ ч

Наличие и массу отложений (соли и оксиды Fe, соли Ca и Mg) на поверхности исследуемого образца определяли по изменению его массы до и после испытания в коррозионно-активной воде (состав моделировали) в течение 12—240 ч при скорости потока 1—2 м/с.

Состояние поверхности оценивали по изображению профиля поверхности на профилограммах, полученных на профлометре М-201 (рис. 2).

Как следует из полученных данных, поверхность образцов испытанных в оборотной воде с добавками комплексонов становится менее шероховатой по сравнению с поверхностью образцов, испытанных без применения стабилизирующих добавок (класс чистоты поверхности соответственно 6- и 5-й).

Определение содержания H_2 методом вакуум-нагрева показало, что введение комплексонов в промышленные оборотные воды снижает наводороживание стали на 1,1—0,5 мг на 100 г металла, что может повышать механическую устойчивость оборудования. По результатам исследований к промышленному использованию рекомендован комплекс ДПФ-1Н.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Крушель Г. Е. Образование и предотвращение отложений в системах водяного охлаждения. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1955.
 2. Held H. D. Chemische Verwertung Velekreisch a teplarnach. Praha 1973. — S. 139.
 3. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970.
 4. ГОСТ 9.502—82. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем: Методы коррозионных испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1983.
 5. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
 6. Sferl N., Geary H. // J. Electrochem. Soc. 1957. 104. P. 56—
 7. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984.
-

**О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА
ВТОРЫХ МОМЕНТОВ ЯМР ³¹P
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРА ПРОТОНИРОВАНИЯ
ФОСФОНОВЫХ ГРУПП
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНАХ**

К. И. ПОПОВ

При использовании рентгеноструктурных методов для определения характера протонирования фосфоновых групп фосфорсодержащих комплексонов [1—3] нередко встречаются трудности, связанные с рентгеноаморфностью некоторых лигандов и кислых комплексонатов, а также со сложностью подбора оптимальных условий выделения монокристаллов из поликристаллических образований. Поэтому представляло интерес оценить возможности метода ЯМР широких линий в качестве вспомогательного средства при изучении характера диссоциации фосфоновых групп в недоступных по тем или иным причинам для рентгеноструктурного анализа твердых комплексонах и кислых комплексонатах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

В качестве модельного соединения выбрана молекула нитрилотри(метилфосфоновой) кислоты (НТФ, H_6L), структура которой расшифрована и координаты всех атомов Н определены [4]. В молекуле НТФ имеется две недиссоциированные группы $-PO_3H_2$ и одна группа $-PO_3H^-$. Молекула НТФ имеет, таким образом, цвиттер-ионное строение.

* Автор признателен М. В. Рудомино и Е. К. Коловой за предоставленные ему образцы НТФ, ЭДДИФ и ИДУМФ, а также В. Е. Ларченко за образец бариевой соли НТФ.

Нами рассчитаны теоретические внутримолекулярные вклады, вносимые в значение второго момента линии ЯМР ^{31}P каждого из трех атомов Р протонами, а также магнитными моментами других атомов Р. Для этого использовали формулу Ван Флека с координатами атомов, имеющих магнитный момент [5]

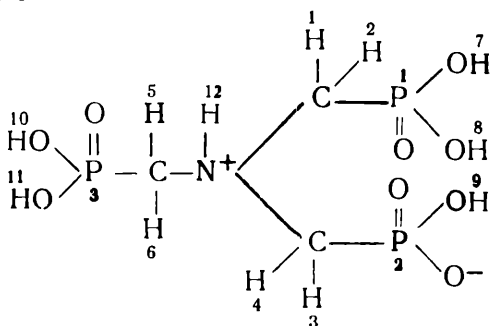
$$\overline{\Delta H}_{P_i-H_j}^2 = \frac{4}{15} I_H (I_H + 1) g_H^2 \mu_0^2 R_{P_i-H_j}^{-6}$$

и

$$\overline{\Delta H}_{P_i-P_j}^2 = \frac{3}{5} I_P (I_P + 1) g_P^2 \mu_0^2 R_{P_i-P_j}^{-6}$$

где $\overline{\Delta H}^2$ — второй момент ($j \neq i$); $g_{H(P)}$ — гиромагнитный фактор ядра H (P); R — расстояние между двумя атомами, имеющими ядерный магнитный момент; μ_0 — ядерный магнетон; $I_{H(P)}$ — спин ядра H (P).

При расчетах использована нумерация атомов, предложенная в [4]



Анализ полученных данных (табл. 1) позволяет сделать следующие выводы. Диполь-дипольное взаимодействие Р—Р весьма незначительно ($\overline{\Delta H}_{P-P}^2 = 0,01 \text{ э}^2$), соответствующее значение второго момента не превышает погрешности эксперимента. В дальнейшем этим вкладом можно пренебречь. Еще меньший вклад от взаимодействия ^{14}N — ^{31}P ($\overline{\Delta H}_{N-P}^2 \approx 0,007 \text{ э}^2$). Таким образом, для теоретической оценки значения $\overline{\Delta H}^2$ линии ЯМР ^{31}P в обсуждаемых объектах следует учитывать только вклады от взаимодействия с протонами.

Суммарные внутримолекулярные вклады в значение $\overline{\Delta H}^2$ линии ЯМР ^{31}P одного атома Р фосфоновой группы, обусловленные протонами трех CH_3 -групп, довольно значительно отличаются друг от друга и составляют в среднем $(2,6 \pm 0,4) \text{ э}^2$. Наибольшие вклады приходятся на долю двух ближайших протонов метиленового фрагмента

Межатомные расстояния и внутримолекулярные вклады
в значение ΔH^2 линий ЯМР ^{31}P поликристаллической НТФ

Атом	$R_{P_1-H_i}(P_j), \text{ \AA}$	$\overline{\Delta H^2}_{P_1-H_i}(P_j), \text{ \AA}^2$	$R_{P_2-H_i}(P_j), \text{ \AA}$	$\overline{\Delta H^2}_{P_2-H_i}(P_j), \text{ \AA}^2$	$R_{P_3-H_i}(P_j), \text{ \AA}$	$\overline{\Delta H^2}_{P_3-H_i}(P_j), \text{ \AA}^2$
H ₁	2,253	1,21	4,188	0,03	3,292	0,13
H ₂	2,375	0,88	4,348	0,02	2,660	0,45
H ₃	3,077	0,19	2,253	1,21	3,877	0,05
H ₄	4,156	0,03	2,375	0,88	2,886	0,28
H ₅	3,802	0,05	4,187	0,03	2,253	1,21
H ₆	4,365	0,02	2,765	0,36	2,375	0,88
H ₇	2,140	1,70	5,863	0,004	5,538	0,005
H ₈	2,140	1,70	6,717	0,002	6,063	0,003
H ₉	6,349	0,002	2,140	1,70	5,527	0,06
H ₁₀	4,485	0,02	6,097	0,003	2,140	1,70
H ₁₁	5,452	0,006	5,538	0,006	2,140	1,70
H ₁₂	2,687	0,42	2,967	0,23	3,497	0,09
P ₁	—	—	4,788	0,005	4,693	0,006
P ₂	4,788	0,005	—	—	4,412	0,008
P ₃	4,693	0,006	4,412	0,008	—	—

«своей» метилфосфонатной ветви. Вклад протонов соседних CH_2 -групп составляет $\sim 20\%$. По-видимому, значение $(2,6 \pm 0,4) \text{ э}^2$ следует принять как оценочное для полностью депротонированных фосфоновых групп в таких объектах, как нормальные твердые комплексоны, а также полностью замещенные соли комплексонов типа НТФ.

«Кислые» протоны группы $-\text{PO}_3\text{H}_2$ оказывают максимальное воздействие на значение $\overline{\Delta H}^2$. Вклад этих протонов в $\overline{\Delta H}^2$ «своей» фосфоновой группы составляет $1,7 \text{ э}^2$. Вместе с тем доля воздействия «кислых» протонов на соседние фосфоновые группы пренебрежимо мала ($\sim 0,006 \text{ э}^2$ для одного протона).

Вклад бетаинового протона является наименее стабильным. В зависимости от взаимной ориентации этого протона и фосфоновой группы он меняется от $0,09$ до $0,42 \text{ э}^2$, среднее его значение $(0,3 \pm 0,2) \text{ э}^2$. Таким образом, этот вклад может вносить значительную неопределенность при теоретической оценке возможных значений $\overline{\Delta H}^2$ при различных ступенях протонирования лиганда.

В целях более точной оценки ожидаемых значений $\overline{\Delta H}^2$ линий ЯМР ^{31}P фосфоновых групп в твердых комплексонах мы также попытались оценить вклад межмолекулярного взаимодействия. Ввиду быстрого убывания члена R^{-6} с увеличением расстояния целесообразно ограничиться сферой радиусом $3,5 \text{ \AA}$, что соответствует значению вклада $\sim 0,09 \text{ э}^2$ (для протона). При определении вклада $\overline{\Delta H}_m^2$ межмолекулярного взаимодействия использованы данные [4] о кратчайших межмолекулярных связях $-\text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{CH} \cdots \text{O}$



($2,33$ и $2,29$ соответственно). Допуская, что в пределах радиуса $3,5 \text{ \AA}$ расположено не более одного «кислого» протона и двух протонов групп CH_2 соседней молекулы НТФ, находим $\overline{\Delta H}_m^2 \approx 0,4 \text{ э}^2$.

Таким образом, мы получили три основных источника непостоянных вкладов: внутримолекулярное взаимодействие с CH_2 -группами ($0,4 \text{ э}^2$) и с бетаиновым протоном ($0,4 \text{ э}^2$) и межмолекулярное взаимодействие, вклад которого может меняться, по-видимому, от 0 до $0,4 \text{ э}^2$. Суммарный вклад достигает $1,2 \text{ э}^2$, однако для конкретных образцов точность оценок может быть повышена за счет исключения тех или иных источников непостоянного вклада на основании результатов вспомогательных экспериментов.

Учитывая вышесказанное, нами оценены ожидаемые значения $\overline{\Delta H}^2$ линий ЯМР ^{31}P для различных фрагментов комплексонов, имеющих в своем составе фосфоновые группы (табл. 2).

Ожидаемые и экспериментально полученные значения $\overline{\Delta H^2}$ линий ЯМР ^{31}P для различных фрагментов комплексонов и комплексонатов

Фрагмент комплексона (комплексоната)	$\overline{\Delta H^2}$ _{расч.} , э ²	$\overline{\Delta H^2}$ _{эксп.} , э ²
$\text{>NCH}_2\text{PO}_3^{2-}$	$2,6 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,3$ $\text{Ba}_3\text{L} \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$
$\text{>NCH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$ M	$4,3 \pm 0,4$	—
$\text{>NCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ M	$6,0 \pm 0,4$	—
$\text{>N}^+\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$ H	$2,9 \pm 0,6$	—
$\text{>N}^+\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$ H	$4,6 \pm 0,6$	$5,4 \pm 0,2$ $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$
$\text{>N}^+\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ H	$6,3 \pm 0,6$	—

При этом предполагалось, что вклады соседних ветвей метилфосфонатных, ацетатных и этилендиаминовых блоков, принадлежащих одной и той же молекуле комплексона, будут незначительно отличаться от таковых, найденных для НТФ (см. табл. 1).

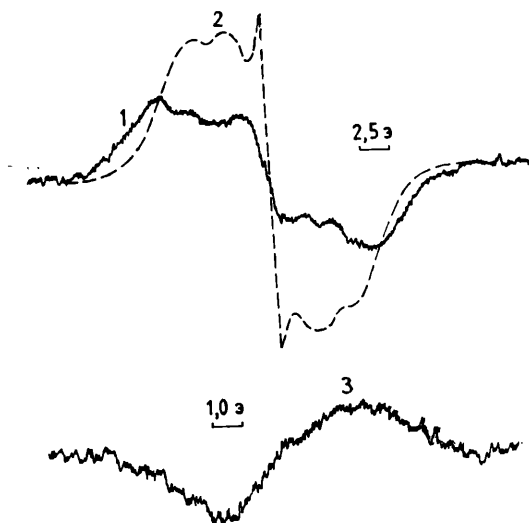
Для проверки правильности такого подхода в качестве модельных соединений использовали трехзамещенную бариевую соль НТФ ($\text{Ba}_3\text{-НТФ} \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$) и поликристаллический образец N,N-ди(карбоксиметил)-N-метилфосфоновой кислоты (ИДУМФ).

Спектры ЯМР записывали на спектрометре широких линий Varian WL-112 на рабочих частотах 17 МГц (^{31}P) и 22 МГц (^1H).

В первом случае метилфосфоновые фрагменты полностью депротонированы, во втором согласно рентгеноструктурному исследованию [2] фосфоновая группа монопротонирована: $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$. Вклады межмолекулярного взаимодействия не учитывались.

В случае $\text{Ba}_3\text{-НТФ} \cdot 4,2 \text{H}_2\text{O}$, в отличие от ИДУМФ, наблюдается хорошее соответствие предсказанного и экспериментально измеренного значения $\overline{\Delta H^2}$ (см. табл. 2). В целом оценка строения фосфоновых групп в комплексах и кислых комплексонатах может оказаться весьма полезной. Вместе с тем следует, что некоторые фрагменты, в частности $\text{>NHCH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$ и $\text{>NCH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$, практически неразличимы.

Нами исследована также этилендиамино- N,N' -ди(изопропилфосфоновая) кислота (фосфицин, ЭДДИФ, $\text{H}_4\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - твердый комплексон с неизвестной структурой (рисунок $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



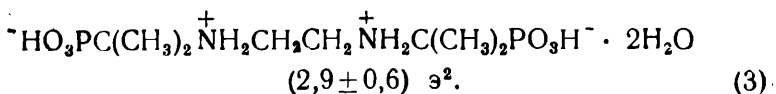
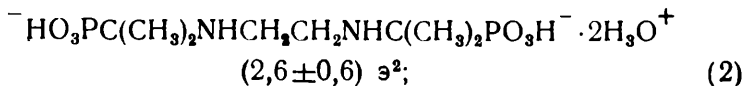
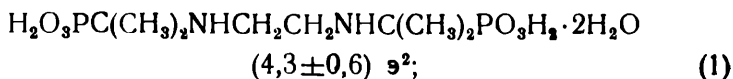
Первые производные спектра ЯМР ^1H (1, 2) и ^{31}P (3) ЭДДИФ, записанные при 77 (1) и 300 К (2, 3)

Спектр ЯМР ^{31}P при 77 К ввиду сильного насыщения и значительного сокращения полезного объема датчика при введении в него сосуда Дьюара зарегистрировать не удалось.

Спектр ПМР при переходе от температуры жидкого N_2 к $\sim 20^\circ\text{C}$ несколько сужается. Соответственно значение $\overline{\Delta H^2}$ уменьшается с (30 ± 3) до $(16,6 \pm 0,3)$ э². Это обусловлено появлением в процессе нагревания подвижности протонов метильных групп, которые в результате должны практически не

взаимодействовать с магнитными моментами ядер P при -20°C .

Вместе с тем «кислые» протоны, протоны воды и протоны, локализованные на атомах N, в целом сохраняют фиксированное состояние, за исключением пренебрежимо малой доли протонов, обладающих трансляционной подвижностью. Таким образом, для трех возможных структур комплексона можно ожидать, учитывая рассчитанные в табл. 1 инкременты, следующие значения $\overline{\Delta H^2}$ линий ЯМР ^{31}P :



Экспериментально полученное значение $3,3 \text{ э}^2$ позволяет отвергнуть структуру 1. Анализ формы и относительной интенсивности линий ПМР группировок H_3O^+ , CH_3 , CH_2 , H_2O , OH , NH , NH_2 позволяет исключить также и структуру 2. Таким образом, спектроскопией ЯМР широких линий для ЭДДИФ в твердом состоянии установлена структура 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А., Дятлова Н. М. Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1986. С. 32—87.
2. Школьникова Л. М. и др. // Ж. структурн. химии. 1982. 23, № 5. С. 98—107.
3. Школьникова Л. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1035—1041.
4. Daly J. J., Wheatley P. J. // J. Chem. Soc. 1967 A. P. 212.
5. Vleck J. H. van // Phys Rev. 1948. 74. P. 1168.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОПЕНТААЦЕТАТА КАДМИЯ

К. И. ПОПОВ

Диэтилентриаминопентауксусная кислота (ДТПА, H_5L) является потенциально октадентатным лигандом, в состав которого входят пять донорных атомов О карбоксильных групп и три атома N. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов большого катионов с комплексонами алифатического ряда: метилиминодиуксусной (МИДА), нитрилотриуксусной (НТА), этилендиаминотетрауксусной (ЭДТА) кислотами и ДТПА, как правило, свидетельствуют об отклонении от прямолинейной зависимости в координатах $\lg K_{\text{ML}}$ — потенциальная дентатность лиганда при переходе от комплексов ЭДТА к комплексам ДТПА. Такое отклонение наблюдается, в частности, у комплексов Cd [1]. Одной из причин подобного явления может быть неполная реализация дентатности ДТПА в комплексе с Cd. При этом, поскольку для Cd в его комплексах с комплексонами характерно координационное число 7, возможно несколько вариантов расположения молекулы ДТПА в координационной сфере рассматриваемого катиона.

На основании данных ПМР выдвинуто предположение, что наиболее вероятным является устранение от координации карбоксильной группы, связанной со средним атомом N молекулы ДТПА [2]. Однако рентгеноструктурные данные, полученные для комплекса ДТПА с Fe, свидетельствуют в пользу раскрытия глицинового цикла одной из крайних ацетатных ветвей [3]. При этом протонированию подвергается в первую очередь некоординированная карбоксильная группа.

Представляло интерес использовать для выяснения строения комплекса Cd с ДТПА в водном растворе метод ЯМР ^{13}C .

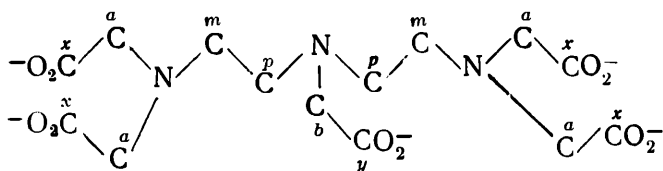
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДТПА с массовой долей основного вещества 98% получена от фирмы «Ventron GmbH», ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ от фирмы «Merck-Schuchardt»). Оба реактива использовали без дальнейшей очистки.

Комплексы Cd получали смешением растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и ДТПА, предварительно частично нейтрализованного раствором KOH, концентраций 1,0 моль/л. Дальнейшее добавление тяжелой воды для внутренней стабилизации сигнала ЯМР и HNO_3 или KOH для достижения необходимого значения pH снижало концентрацию комплексоната до 0,2—0,1 моль/л. В некоторые образцы вводили 2—5%-ный избыток лиганда для оценки степени межмолекулярного обмена.

Спектры ЯМР¹³C снимали при ~20°C при различных значениях pH (2—11) на спектрометре Brüker WM-250 (62,9 МГц). Химические сдвиги δ приведены относительно сигнала тетраметилсилана. Погрешность определения $\pm 0,1$ м. д.

Отнесение линий делалось на основании значений химических сдвигов линий чистого лиганда, молекула которого может быть представлена следующим образом



и кальциевого комплекса, приведенных в [2], а также на основании значений интегральной интенсивности и ширины отдельных компонентов спектра. Тонкой структуры за счет спин-спинового взаимодействия изотопов Cd с лигандом не наблюдалось. Спектры ЯМР ¹³C карбоксильных групп комплексоната Cd (рис. 1) содержат при pH 10—11 три сигнала с соотношением интенсивности 1 (y) : 2 (x) : 2 (x'), что свидетельствует о неэквивалентности концевых карбоксильных групп. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах атомов C метиленовых групп крайних ацетатных ветвей. Вместе с тем в области поглощения атомов C этилендиаминовых фрагментов наблюдается только два сигнала разной интенсивности. Следовательно, лиганд в комплексе имеет в шкале времени ЯМР ¹³C симметрию C₂, т. е. правая и левая части молекулы ДТПА равноценны.

При понижении pH линии атомов C карбоксильных групп x и x' коалесцируют в один усредненный сигнал. Однако со-

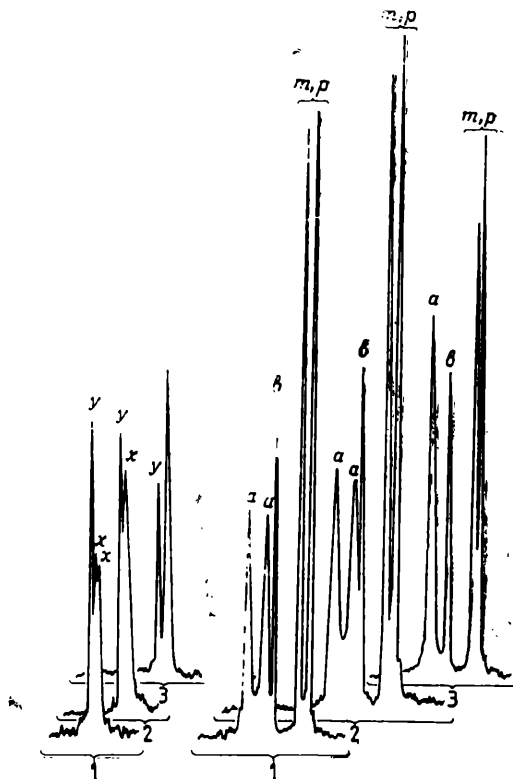


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C водных растворов комплекса $[\text{CdL}]^{2-}$ при различных значениях рН: 1—11; 2—6; 3—2

ответствующие сигналы атомов С метиленовых групп a и a'' вследствие большей разницы в значениях химических сдвигов усредняются при значительно меньших значениях рН.

Переход к кислым растворам (рН 2) сопровождается не только полным усреднением сигналов крайних карбоксильных групп, но и существенным изменением значения химического сдвига линий атомов С x и a (рис. 2). Между тем линии поглощения центральной ацетатной ветви смещаются при протонировании комплекса в значительно меньшей степени.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в щелочной области в комплексонате Cd, по-видимому, реализуется координационное число 7 за счет координации трех атомов N, центральной карбоксильной группы и трех концевых карбоксильных групп. При этом две крайние карбоксильные группы (по одной в правой и левой частях молекулы ДТПА) равноценно и нелабильно связаны с катионом. Две другие

допеременно занимают одно координационное место. Такая интерпретация подтверждается большей шириной сигналов крайних ацетатных ветвей по сравнению с сигналом центральной ветви.

Динамические эффекты и характер химического сдвига свидетельствуют о том, что протонированию в соответствии с данными потенциометрии [1] подвергаются «свободная» крайняя ацетатная ветвь и затем одна из координированных крайних ацетатных ветвей. Этот результат хорошо согласуется с рентгенструктурными данными [3].

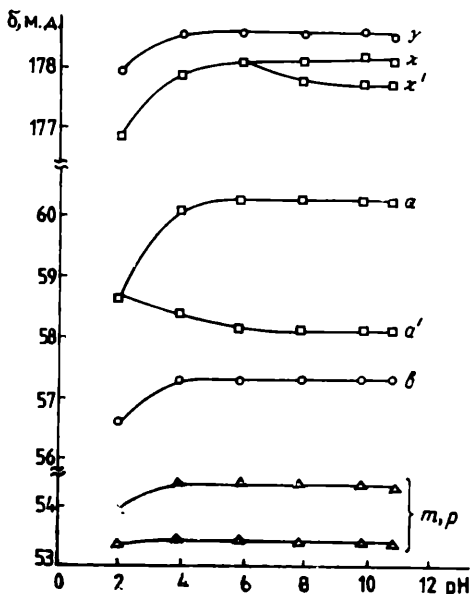
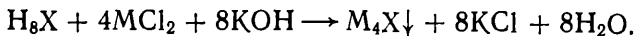


Рис. 2. Зависимость значений химического сдвига ЯМР ^{13}C различных атомов С комплекса $[\text{CdL}]^{2-}$ от рН

ЛИТЕРАТУРА

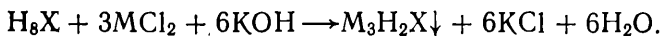
1. Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants. 1974. 1.
2. Choprin G. R., Baisden P. A., Khan S. A. // Inorg. Chem. 1979. 18, № 5. P. 1330.
3. Порай-Кошиц М. А., Полюнова Т. Н., Школьникова Л. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. 29, № 3. С. 43.

Депротонированные комплексы ДПФ получены по реакции



Осаждение вели при постоянном перемешивании из растворов хлоридов Mg, Sr, Ba концентрации 1 моль/л и из раствора CaCl₂ концентрации 0,5 моль/л концентрированным раствором K₈X. Полученные осадки комплексов M₄X · nH₂O фильтровали через фильтр Шотта № 4 (рН фильтратов 7—10), промывали смесью вода—метанол в соотношении 1 : 5 до полного отсутствия в промывной смеси Cl⁻ (проба с AgNO₃, предварительно подкисленная концентрированной HNO₃ во избежание образования нерастворимого комплекса лиганда) и высушивали в вакуумном эксикаторе над P₂O₅ до постоянной массы.

Протонированные комплексы состава M₃H₂X · nH₂O получены по реакции



Осаждение, выделение и сушку комплексов проводили так же, как для депротонированных комплексов. Фильтраты протонированных комплексов имели значения рН 3,6—6,5.

Синтезированные соединения исследовали с помощью элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопии.

ИК-спектры твердых комплексонатов Mg и ЦЗМ снимали на спектрофотометре UR-20 в области 400—4000 см⁻¹. Суспензии готовили в сухом боксе прибавлением 2—3 капель вазелинового масла или гексахлорбутадиена к 2—3 мг исследуемого образца, тщательно растертого в агатовой ступке. ИК-спектры суспензии в вазелиновом масле снимали в области 400—2000 см⁻¹, а в гексахлорбутадиене — в области 1300—1500 и 2000—4000 см⁻¹ при следующих условиях: скорость сканирования 64 см⁻¹/мин, щелевая программа и усиление — 8, масштаб развертки 10 мм/100 см⁻¹. В области 400—700 см⁻¹ спектры записывали с призмой KBr, в области 700—2000 см⁻¹ — с призмой NaCl, в области 2000—4000 см⁻¹ — с призмой LiF.

В ИК-спектрах гидратов депротонированных комплексов (табл. 2) обнаруживаются полосы, которые относятся к дважды вырожденным асимметричным валентным колебаниям группы PO₃²⁻ (~1080 см⁻¹) и симметричным валентным колебаниям группы PO₃²⁻ (980 см⁻¹), что указывает на полную депротонизацию лиганда и подтверждает состав этих соединений.

Широкие и интенсивные полосы в области валентных колебаний воды (3000—3800 см⁻¹) указывают на наличие большого числа межмолекулярных водородных связей. Как показано в [10, 11], критерием образования и прочности координа-

Выход комплексонатов Mg и ЩЗМ и данные их элементного анализа

Соединение	M _r	Выход, %	Результаты анализа, %*				
			С	Н	М	N	Р
Mg ₄ X·8H ₂ O	699,14	52	11,98	4,56	14,01	4,35	17,51
			12,03	4,29	13,90	4,00	17,72
Ca ₄ X·4H ₂ O	690,26	66	12,16	3,25	22,90	4,18	17,35
			12,18	3,19	23,23	4,06	17,95
Sr ₄ X·6H ₂ O	916,42	63	9,31	2,74	37,95	3,28	13,26
			9,17	2,84	38,24	3,06	13,52
Ba ₄ X·8H ₂ O	1151,26	66	7,41	2,45	47,63	2,63	10,66
			7,30	2,61	47,71	2,43	10,76
Mg ₃ H ₂ X·6H ₂ O	641,11	70	12,89	4,61	11,27	4,28	19,19
			13,11	4,40	11,37	4,37	19,32
Ca ₃ H ₂ X·5H ₂ O	670,42	92	12,31	3,77	17,88	4,09	18,28
			12,54	3,91	17,93	4,18	18,48
SrH ₂ X·4H ₂ O	795,03	51	10,56	2,94	32,88	3,52	15,60
			10,58	3,04	33,06	3,50	15,58
Ba ₃ H ₂ X·5H ₂ O	962,20	62	8,69	2,68	43,00	2,89	12,81
			8,74	2,72	42,82	2,91	12,88

* Над чертой приведены найденные значения, под чертой — вычисленные.

Таблица 2

Основные частоты колебаний в ИК-спектрах поглощения депротонированных комплексов Mg и ЩЗМ с ДПФ, см⁻¹

Mg ₄ X·8H ₂ O	Ca ₄ X·4H ₂ O	Sr ₄ X·6H ₂ O	Ba ₄ X·8H ₂ O	Отнесение
540 ср	500 ш. сл	500 ш. сл	500 ср	δ PO ₃
595 ср	585 ср	585 ср	585 с	
735 ср	725 ср	725 ср	725 ср	ν C—P
775 ср	775 пл	775 пл	775 пл	
1000 с	980 ср	980 с	970 с	ν _s PO ₃
1100 с	1080 с	1080 с	1080 с	ν _{as} PO ₃
1660 ср	1660 ср	1660 ср	1640 ср	δ H ₂ O
2860 сл	2870 сл	2865 сл	2860 сл	ν CH
2930 сл	2930 сл	2930 сл	2930 сл	
3000 —	3000 —	3000 —	3000 —	ν OH
3800 ш. с	3800 ш. с	3800 ш. с	3800 ш. с	

ионной связи $M \leftarrow N$ служит сдвиг частот валентных колебаний ν СН в область более высоких значений.

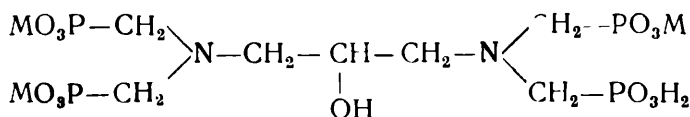
Таким образом, по ИК-спектрам депротонированных комплексов Mg и ЩЗМ с ДПФ можно сделать вывод о том, что в них существует хелатная структура, реализующаяся за счет образования слабой связи $M \leftarrow N$.

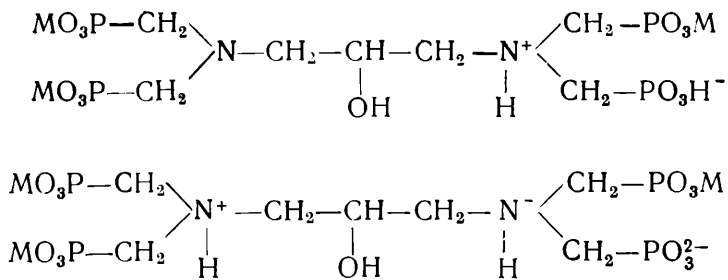
Таблица 3

Основные частоты колебаний в ИК-спектрах поглощения протонированных комплексов Mg и ЩЗМ с ДПФ, см^{-1}

$\text{Mg}_3\text{H}_2\text{X} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{H}_2\text{X} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}_3\text{H}_2\text{X} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}_3\text{H}_2\text{X} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
495 сл	510 сл	495 сл	500 ср	$\delta \text{PO}_3, \delta \text{PO}_2$
525 ш. сл		520 сл	565 сл	
565 пл. ср				
580 ср	575 ср	583 ср	583 ср	$\nu \text{C}-\text{P}$
725 ср	725 ср	725 ср	725 сл	
780 пл	780 пл	780 пл	775 пл	$\nu_s \text{PO}_3$
955 сл	935 сл	940 пл	920 пл	
995 с	985 с	980 с	980 с	$\nu_{as} \text{PO}_3,$ $\nu_s \text{PO}_2$
1095 с	1050 пл 1085 с	1085 с	1080 с	
1150 пл	1140 пл	1190 сл 1210 сл	1190 сл 1215 сл	$\nu_{as} \text{PO}_2$
1345 пл	1360 пл	1360 пл	1310 сл 1320 сл	δCH
1395 с	1395 с	1400 с 1440 пл	1400 сл 1430 сл	δNH
1660 ср	1660 ср	1660 ср	1660 ср	$\delta \text{H}_2\text{O}$
2280 сл	2280 сл	2350 сл	2280 сл	νOH от $\text{P}-\text{OH}$
2380 сл	2405 сл			
2870 сл	2870 сл	2860 сл	2815 сл	νCH
2935 сл	2940 сл	2935 сл	2875 сл	
2980 сл		2970 сл	2935 сл	
3000 —	3000 —	3000 —	3000 —	$\nu \text{OH}, \nu \text{NH}$
3700 ш. с	3700 ш. с	3700 ш. с	3700 ш. с	

При анализе ИК-спектров протонированных комплексов (табл. 3) следует учитывать возможность существования трех типов структур





Исходя из общих представлений о характере ИК-спектра поглощения, можно предположить, что при реализации структуры I в спектре должны наблюдаться как полосы поглощения групп PO_3^{2-} , так и полосы поглощения группы PO_3H . Атомы N в данном случае не протонированы и связь $\text{N} \rightarrow$ отсутствует. В таком случае в спектрах соединений должны наблюдаться полосы $\nu_s \text{PO}_3$ при $950-990 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} \text{PO}_3$ при $1080-1100 \text{ см}^{-1}$, интенсивные полосы $\nu \text{P}=\text{O}$ при $1150-1250 \text{ см}^{-1}$, а также полосы $\nu_s \text{P}(\text{OH})_2$ при $910-950 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as} \text{P}(\text{OH})_2$ при $970-1030 \text{ см}^{-1}$.

В случае реализации структуры II в спектре должны наблюдаться полосы $\nu_s \text{PO}_3$, $\nu_{as} \text{PO}_3$, а также полосы, соответствующие группе PO_3H^- , т. е. $\nu \text{P}-\text{OH}$ при $920-940 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s \text{PO}_2$ при $1000-1090 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as} \text{PO}_2$ при $1100-1200 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, в спектрах должны появиться полосы, соответствующие колебаниям группы NH. В области валентных колебаний эти полосы закрыты широкими интенсивными полосами поглощения воды, но в области частот $1390-1450 \text{ см}^{-1}$ должны отмечаться полосы деформационных колебаний NH.

ИК-спектры структуры III в области колебаний фосфоновой группы должны быть тождественны со спектрами депротонированных комплексов, т. е. в них должны наблюдаться только полосы, соответствующие колебаниям группы PO_3^{2-} . Помимо этого должны быть и полосы δNH .

Анализируя ИК-спектры протонированных комплексов, точки зрения этих позиций, следует полностью отвергнуть возможность существования структуры I. Характерной особенностью изученных спектров является наличие в них очень интенсивной полосы в области 1400 см^{-1} , которую можно отнести только к деформационным колебаниям групп δNH . Высокая интенсивность этой полосы вместо обычно средней может быть объяснена либо резонансом колебаний групп NH в спектрах протонированных комплексов ДПФ, что говорит в пользу образования структуры III, либо значительным нарушением симметрии в этих комплексах, что также должно повышать вероятность колебательных переходов

усиливать интенсивность поглощения соответствующих деформационных колебаний.

С другой стороны, в ИК-спектрах протонированных комплексов можно обнаружить слабые, но отчетливые полосы поглощения в области $2280\text{--}2380\text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям ОН-группы в PO_3H^- , а также явные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ группы PO_3H^- в области $1135\text{--}1160\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, можно прийти к выводу об одновременном существовании структур II и III указанных комплексов, когда протоны делокализованы между атомами N и O фосфоновых групп. Такое явление может иметь место в результате конкуренции основного атома N и сильно электроотрицательного атома O группы PO_3^{2-} . Возможно, такая делокализация имеет статистический характер при упаковке в кристаллической решетке.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кабачник М. И. и др. // Успехи химии. 1968. 37. С. 1161.
2. Кабачник М. И. и др. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1968. 13. С. 518.
3. А. с. 789434 СССР, МКИ³ С 02 F 5/14.
4. Самакаев Р. Х. и др. // ЖНХ. 1983. 28. С. 1607.
5. Самакаев Р. Х., Дятлова Н. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. 30. С. 118.
6. Самакаев Р. Х. и др. // ЖОХ. 1984. 54. С. 518.
7. Самакаев Р. Х. и др. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА, 1985. Вып. 47. С. 6.
8. Самакаев Р. Х. и др. // ЖОХ. 1985. 55, С. 680.
9. А. с. 876666 СССР, МКИ³ С 08 I 5/20.
10. Григорьев А. И., Никитина Л. В., Дятлова Н. М. // ЖНХ. 1974. 19. С. 1970.
11. Григорьев А. И. Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971. С. 117.

ИЗМЕРЕНИЕ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Б. В. ЖАДАНОВ, И. А. ПОЛЯКОВА, Г. М. ДОБРЯКОВА,
Е. А. АФАНАСЬЕВ*

Светопропускание в видимой и УФ-областях спектра является важнейшей характеристикой растворителей, используемых для УФ-спектроскопии и жидкостной хроматографии. В каталогах крупнейших зарубежных фирм, выпускающих химические реактивы («Mergsk», «Fischer» и др.), для подобных растворителей приводятся спектры пропускания и значения гарантированных пропусканий при определенных длинах волн. Спектры, приведенные в каталогах, получены для растворителей относительно дистиллированной воды при толщине слоя 1 см. При этом подразумевается, что дистиллированная вода всегда имеет один и тот же спектр пропускания. Однако это далеко не так. Как известно, вода является одним из универсальных растворителей и обладает достаточно высокой химической активностью. Сильно поглощающие примеси способны изменять светопропускание воды при толщине слоя 1 см на 1—2% даже при массовой доле 10^{-4} — 10^{-5} %. Содержание примесей, присутствующих в дистиллированной воде, зависит от многих факторов: качества исходной воды, взятой для дистилляции, эффективности очистки, материала дистиллятора и посуды, в которую собирается дистиллят, условий и времени хранения.

На рис. 1 приведены спектры пропускания образцов воды особой чистоты, полученной с использованием различных технологических процессов. Спектры заметно отличаются друг от друга, на некоторых длинах волн в области спектра 200—350 нм различие в светопропускании образцов превышает 5%.

Разумеется, результаты измерения светопропускания растворителей в этой области спектра зависят от качества воды,

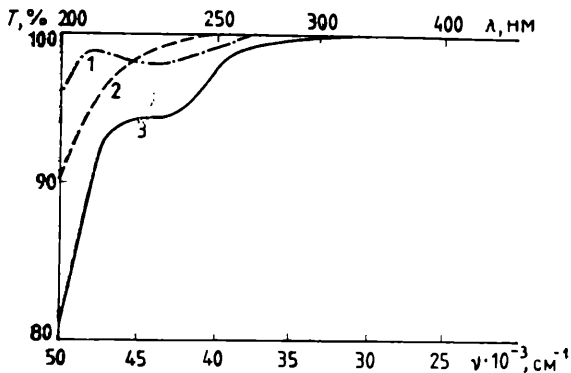


Рис. 1. Спектры пропускания воды, полученной во фторопластовой ректификационной колонне (1), на установке Elgastat Spectrum RO sistem I фирмы «Elga» (2) и в стандартном металлическом дистилляторе ДЭ-4—2 (3)

помещенной в канал сравнения спектрофотометра: чем ниже светопропускание воды, тем выше значение светопропускания растворителя.

В связи с этим нельзя не отметить некоторую неопределенность данных по светопропусканию растворителей, имеющих в каталогах зарубежных фирм, поскольку ни одна из них не приводит спектра пропускания воды, помещаемой при измерениях в канал сравнения.

Для устранения влияния качества воды на результаты измерения можно воспользоваться следующим приемом. В рабочий канал помещать растворитель толщиной слоя 2 см, а в канал сравнения — тот же растворитель толщиной слоя 1 см. В этом случае полученный спектр характеризует светопропускание растворителя толщиной слоя 1 см.

Известно, что погрешности спектрофотометрических измерений на двухлучевых спектрофотометрах тем меньше, чем меньше различия в оптических и спектральных характеристиках рабочего и референтного каналов, что достигается идентичностью оптических элементов, установленных в обоих каналах, в том числе и идентичностью оптических кювет.

При измерении светопропускания растворителей в УФ-области спектра погрешности, возникающие из-за различий в толщине кювет, помещаемых в рабочий и референтный каналы спектрофотометра, незначимы по сравнению с погрешностью, обусловленной нестабильностью спектральных характеристик воды. Это подтверждают данные рис. 2, на котором приведены спектры пропускания образцов этанола (ГОСТ 18300—72), полученные традиционным способом относитель-

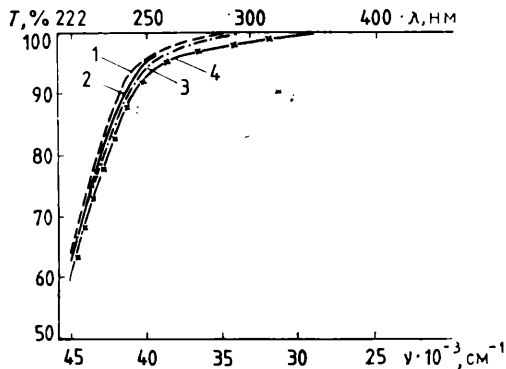


Рис. 2. Спектры пропускания этанола

но образцов воды 1—3 (их спектры приведены на рис. 1) и предлагаемым способом 4.

В области пропускания (350—600 нм) как воды, так и спирта все кривые сливаются, сходясь на линии 100%-ного пропускания, что является свидетельством того, что значимых погрешностей предлагаемый способ в измерения не вносит. Различия спектров в области 230—350 нм, полученных традиционным способом, обусловлены различием в светопропускании использованной воды, а отличие спектра, полученного предложенным способом, от всех остальных обусловлено устранением влияния на получаемый результат неполного пропускания воды в этой области спектра.

По нашему мнению, спектр, полученный новым способом, дает более достоверную информацию о светопропускании растворителя, так как в этом случае в разных каналах спектрофотометра помещено одно и то же вещество и отсутствуют погрешности, связанные с качеством использованной воды и с различным ходом зависимости коэффициента преломления от длины волны для воды и исследуемого растворителя.

Все описанные измерения проведены на спектрофотометре М-40 фирмы «Karl Zeiss» (ГДР) с использованием кварцевых кювет толщиной 1 и 2 см фирмы «Shimadzu» (Япония).

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОПОРИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА В Fe^{3+} -ФОРМЕ

Л. И. ПАНИНА, Н. Н. КУСТОВА, К. И. САКОДЫНСКИЙ

Пористые полимерные сорбенты и иониты на их основе находят широкое применение в газовой хроматографии благодаря своим сорбционным свойствам и возможности целенаправленного химического модифицирования их поверхности с помощью катионного обмена.

Введение в структуру ионита катионов переходных металлов позволяет создавать катиониты с комплексообразующими свойствами, отличающиеся высокой специфичностью и селективностью к полярным соединениям, ароматическим и олефиновым углеводородам. Такими сорбентами являются макропористые сульфокатиониты в Co-, Ni-, Zn- и Cu-форме. Применение их для газохроматографического анализа газов и органических соединений рассмотрено в [1—3].

Данная работа посвящена изучению газохроматографических свойств макропористого сульфокатионита КУ-23 на основе сополимера стирола и дивинилбензола, взятых в соотношении 80 : 20, в Fe^{3+} -форме, оценке его специфических и селективных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка катионита состояла в обработке исходного макропористого сульфокатионита КУ-23 в H^+ -форме 1 моль/л водным раствором $Fe(NO_3)_3$ с последующим промыванием дистиллированной водой.

Таблица 1

**Исправленные и относительные
времена удерживания
органических соединений**

Сорбат	Время удерживания	
	исправ- ленное, мин	относи- тельное
Пентан	0,27	1,00
Пентен-2	0,32	1,19
Гексан	0,50	1,85
Гексен	0,60	2,22
Октан	1,90	7,04
Октен	1,99	7,37
Нонан	3,03	11,22
Декан	5,85	21,67
Циклогексан	0,43	1,59
Циклогексен	0,60	2,22
Бензол	0,93	3,44
Толуол	1,93	7,15
Хлорбензол	2,75	10,19
Этилбензол	2,41	8,93
Пропилбензол	3,72	13,78
Псевдокумол	4,80	17,19
Кумол	3,81	14,11
<i>n</i> -Ксилол	2,83	10,48
Нитрометан	16,35	60,56
Ацетонитрил	26,85	99,44
Метилэтилкетон	3,05	11,29
Вода	41,85	155,60
Метанол	43,85	162,41
Формальдегид	2,35	8,70

Газохроматографическое исследование проводили на хроматографе Цвет-132 детектором по теплопроводности при расходе газа-носителя (He) 30 см³/мин. Использовали колонку размером 1 м × 3 мм, температура термостата колонки 150—300°C.

В табл. 1 приведены исправленные и относительные времена удерживания (стандарт *n*-пентан) соединений разных классов на исследуемом катионите при 150°C. Из этих данных следует, что на катионите в Fe³⁺-форме наблюдается следующая последовательность элюирования углеводородов: парафины, олефины и ароматические углеводороды с равным числом атомов углерода в молекулах. При этом чем больше молекулярная масса и число алкильных заместителей, тем больше время удерживания ароматических углеводородов.

На исследуемом катионите наблюдаются большие времена удерживания полярных соединений, что свидетельствует о высокой специфичности сорбента. Наиболее прочно удерживаются гидроксилсодержащие соединения, а также нитрилы и нитросоединения, тогда как карбонильные соединения, такие, как кетоны и альдегиды, удерживаются слабее. Эти данные свидетельствуют о различном характере межмолекулярного взаимодействия в системе сорбат—катионит.

В табл. 2 даны значения времени удерживания соединений при разных температурах. С повышением температуры от 150 до 200°C их значения меняются. Удерживание спиртов, очень прочное при 150°C, при 200°C резко уменьшается. Удерживание кетонов, напротив, возрастает. С изменением температуры изменяется порядок элюирования соединений, способных к донорно-акцепторным взаимодействиям. Это может быть связано с изменением типа комплексообразования в системе сорбат—катионит.

Влияние температуры на время удерживания соединений

Сорбат	Время удерживания, при			
	150°C		200°C	
	исправлен- ное, мин	относительное	исправлен- ное, мин	относительное
n-Пентан	0,27	1,00	0,13	1,00
Ацетоннитрил	26,85	99,44	13,95	107,30
Метилэтилкетон	3,05	11,29	8,35	64,23
Метанол	43,85	162,41	0,95	7,31
Вода	41,85	155,00	12,00	92,30

На рис. 1 представлена зависимость логарифма исправленного объема удерживания сорбатов V'_R от числа атомов n углерода в молекулах для гомологических рядов парафинов, спиртов, сложных эфиров, кетонов, нитрилов и органических кислот. Для нормальных парафинов эта зависимость линейна, для спиртов наблюдается отклонение от линейности для первого члена гомологического ряда — метанола, для молекул кислот, нитрилов и кетонов указанная зависимость имеет излом для соединений с числом атомов углерода в молекуле $n=3-5$. Для сложных эфиров (ацетатов) наблюдается уменьшение $\lg V'_R$ с увеличением n в их молекулах. Подобные зависимости газохроматографического удерживания, полученные при изучении свойств макропористых ионитов [4], объясняются, по-видимому, особенностями сорбции молекул разного размера в порах различного диаметра исследуемого сорбента.

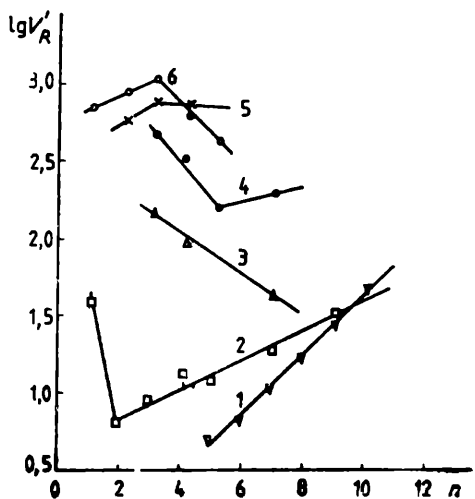


Рис. 1. Зависимость $\lg V'_R$ от n в молекулах различных классов соединений на катионите КУ-23 в Fe^{3+} -форме:

1—парафины; 2—n-спирты; 3—ацетаты; 4—кетоны; 5—нитрилы; 6—кислоты

Температура разделения 200°C

Следует отметить большие значения $\lg V'_R$ для молекул органических кислот, нитрилов, кетонов по сравнению с $\lg V'_R$ для молекул парафиновых углеводородов, что свидетельствует о высокой селективности данного катионита к указанным классам соединений.

При анализе времени удерживания хлорпроизводных углеводородов (табл. 3) обнаруживаются следующие особенности газохроматографического поведения исследуемого сорбента: порядок элюирования хлорзамещенных метана на катионите в Fe^{3+} -форме не соответствует увеличению молекулярных масс и температур кипения этих веществ и отличается от порядка элюирования их на соответствующем катионите в H^+ -форме, что обусловлено, по-видимому, различным типом комплексообразования в системах хлорзамещенные метана—катионит в H^+ - и Fe^{3+} -формах. Следует также отметить, что на катионите в Fe^{3+} -форме удерживание хлорбензола сильнее по сравнению с удерживанием этилбензола, что может быть связано с образованием более прочных комплексов хлорбензола с сорбентом.

К особенностям газохроматографических свойств исследуемого катионита относится также более раннее элюирование циклогексана по сравнению с *n*-гексаном. Аналогичный порядок элюирования циклических и соответствующих линейных соединений наблюдается и на других сульфокатионитах макропористой структуры.

В табл. 4 приведены значения исправленного времени удерживания некоторых газов на катионите в Fe^{3+} -форме,

Таблица 3

Относительное время удерживания хлорзамещенных метана (относительно *n*-пентана) при температуре колонки 150°С

Сорбат	$t'_{\text{кип}}$, °С	M_r	Относительное время удерживания на катионите	
			в H^+ -форме	Fe^{3+} -форме
CH_2Cl_2	40,1	84,9	6,9	3,0
CHCl_3	61,3	119,4	11,0	2,9
CCl_4	76,8	153,8	1,5	1,7
<i>n</i> - C_5H_{12}	36,1	72,1	1,0	1,0

Таблица 4

Время удерживания воздуха, CO_2 и SO_2 , мин

Температура колонки, °С	Воздух	CO_2	SO_2
25	0,4	3,6	180,0
50	0,3	2,0	54,0
75	0,25	1,0	16,7
100	0,25	0,25	8,0
125	0,2	0,2	2,4

измеренные в области температур 25—125°C. Из этих данных следует, что SO₂ удерживается значительно прочнее (CO₂: при 25°C более чем в 50 раз. Индекс удерживания SO₂ при 125°C равен 760. Благодаря указанной высокой селективности исследуемого катионита к SO₂ этот сорбент можно использовать для концентрирования примеси SO₂ из газовых сред. На данном сорбенте CO₂ удерживается в 9 раз прочнее воздуха при 25°C, в 7 раз — при 50°C, тогда как на полимерном сорбенте полисорбе-1 время удерживания CO₂ всего лишь в 2 раза превышает время удерживания воздуха, а соотношение времен удерживания SO₂ и CO₂ на полисорбе-1 равно 6 при 50°C.

Термостойкость исследуемого катионита по данным термогравиметрического анализа составляет 300°C. Это дает возможность использовать сорбент для проведения газохроматографического анализа при высоких температурах. Сочетание высокой термостойкости с высокой селективностью к воде и полярным соединениям позволяет применять катионит для определения высококипящих соединений в воде и органических растворителях. Так, при 250°C могут быть определены в воде (индекс удерживания воды при 250°C 1510) нафталин и его производные: диметилнафталин, декалин, тетралин (рис. 2).

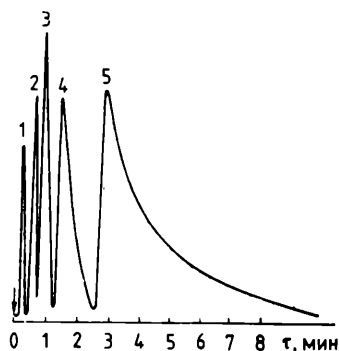


Рис. 2. Хроматограмма углеводородов в воде на катионите КУ-23 в Fe³⁺-форме:
1—декан; 2—декалин;
3—тетралин; 4—диметилнафталин; 5— вода
Температура разделения 250°C

ЛИТЕРАТУРА

1. Терехова Г. П., Панина Л. И. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1986. Вып. 48. С. 94.
2. Терехова Г. П. и др. // Сорбенты для газовой и жидкостной хроматографии. М.: НИИТЭХИМ, 1979. С. 53.
3. Panina L. I. et al. // J. Chromatogr. 1986. 365. P. 447—454.
4. Sakodinskii K. I. et al. // Chromatographia. 1978. 11. P. 693—696.

Физико-химические и химические методы анализа

УДК 543.426.08 : 54-482

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И РЕАКТИВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛУОРИМЕТРА КВАНТ

*О. А. ФАКЕЕВА, А. Г. СТЕПАНОВА, Е. А. СОЛОВЬЕВ,
Н. В. АБРОСИМОВА, Г. Н. ПАРХАЕВА, В. И. КОМЛЕВА*

Требования, предъявляемые к особо чистым веществам и реактивам, с каждым годом повышаются. Возникает необходимость в определении показателей качества по нормам, которые не могут быть реализованы традиционными методами.

К числу методов, с помощью которых возможно решить поставленные задачи, относится люминесцентный, обладающий высокой чувствительностью и экспрессностью. Однако широкое распространение его до последнего времени лимитировалось отсутствием отечественных промышленных образцов простой и дешевой приборной техники.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей флуориметра Квант, созданного при участии ИРЕА Барнаульским филиалом ОКБА, в анализе особо чистых веществ и реактивов.

Простой в обращении, компактный, обладающий достаточно высокой чувствительностью, этот прибор может быть незаменимым в заводских лабораториях для выполнения серийных анализов. Предусмотренные в приборе съемные держатели кюветного отделения расширяют возможности прибора и позволяют регистрировать люминесценцию как при 18—20°C, так и в замороженных растворах. В ряде случаев, когда требуется монохроматическое возбуждение или регистрация люминесценции, это возможно осуществить с помощью приложенных к прибору интерференционных светофильтров.

Задача работы заключалась в том, чтобы расширить область использования прибора в анализе большого круга объектов по различным показателям.

Таблица иллюстрирует возможности прибора при анализе конкретных объектов по различным показателям. Досто-

Результаты определения показателей качества реактивов и особо чистых веществ с использованием флуориметра Квант
 $P = 0,95, n = 5$

Определяемый показатель, зель,	Объект анализа	Применяемый реактив	Условия определения	Применяемые светофильтры	Предел обнаружения, мкг/мл	$\bar{x} \pm \frac{t_{p, n, s}}{\sqrt{n}}$, % по предлагаемой методу	\bar{x} , %, по другим методам	Литературный источник
Al	Na ₂ SO ₃	Салицилаль-о-аминофенол	pH 5,5—6,2 (ацетатный буферный раствор), 0,3 мл 0,01 %-ного раствора реактива	Первичный — СЭС-21+ФС-6, вторичный — ЖС-4+ЖС-17	0,0005	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$ Эмиссионно-спектральный	1
Zn	HCl	мезо-Тетра-(4-пиридил)-порфин (H ₂ ТПП)	0,05 моль/л HCl 2 · 10 ⁻⁵ моль/л H ₂ ТПП	Первичный — ПС-11+СЭС-20, вторичный — ОС-14+СЭС-25+ЖС-4	0,05	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$ Эмиссионно-спектральный	2
S	(CH ₃) ₃ Ga	Тетрагидроацетат-флуоресциин (ТРАФ)	1 %-ный раствор КОН, 0,1 мл (2 · 10 ⁻⁴ — 2 · 10 ⁻⁶) моль/л ТРАФ на 5 мл раствора	Первичный — СЭС-21+СС-4, вторичный — ЖС-4+ЖС-18	0,004	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	—	3
Чувствительность к аминам (анилин)	Флуорескамин, ч. л. а.	—	pH 8, 2 %-ный раствор флуорескамина в ацетоне, определение по градуировочному графику	Первичный — СЭС-21+ФС-6, вторичный — ЖС-4+ЖС-17	0,01	0,01 мкг/мл	—	—

Продолжение таблицы

Определяемый показатель	Объект анализа	Применяемый реактив	Условия определения	Применяемые светофильтры	Предел обнаружения, мкг/мл	$\bar{x} \pm \frac{tP, ns}{\sqrt{n}}$, % по предлагаемому методу	%, по другим методам	Литературный источник
Жировые загрязнения	Фреон-113, ос. ч.	—	Масло ВМ-4 использовано в качестве эталона сравнения, определение по градуировочному графику	Первичный — СЭС-21+ПС-13, вторичный — ЖС-4+ЖС-12	0,2	(4,5±0,2) мкг/мл	—	—
Кислотность	γ-Бутиролактон, ос. ч.	N,N-Диметил-1-нафтиламин-5-сульфокислота (ДНАС)	1·10 ⁻³ моль/л HCl в спирте, 2·10 ⁻⁴ моль/л раствор ДНАС в спирте	Первичный — интерференционный (280 нм), вторичный — УФС-8	1,0	(6±1,2)·10 ⁻⁴	—	4
Относительная интенсивность люминесценции	Люминор светложелтый (ЛСЖ) 530-564Т, ч.	Эталон, в качестве которого используется образец ЛСЖ. Интенсивность люминесценции ЛСЖ принята за 100%	—	Первичный — интерференционный (365 нм), вторичный — ЖС-4+ЖС-18	—	Удовлетворяет требованиям	—	—

Продолжение таблицы

Определяемый показатель	Объект анализа	Применяемый реактив	Условия определения	Применяемые светофильтры	Предел обнаружения, мкг/мл	$\bar{x} \pm \frac{t_{P, n^s}}{\sqrt{n}}$, % , по предлагаемой методу	\bar{x} , %, по другим методам	Литературный источник
Sb	Фтористоводородная кислота	HBr	Удаление основного вещества выпариванием, остаток смывают 0,2 мл 7 моль/л HBr	Первичный — УФС-2, вторичный — КС-11 $t = -196^\circ\text{C}$	0,1	$(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	—	5
	SiO ₂	—	Удаление основного вещества в виде фторидов	То же		$(5,9 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	5,3 · 10 ⁻⁶ Люминесцентный (ИСП-51)	
Te	NH ₄ OH	HCl	Удаление основного вещества выпариванием, остаток смывают 0,2 мл 4 моль/л HCl	»	1,0	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	—	6

верность приведенных результатов подтверждалась методом добавок, а в тех случаях, когда это было возможно, анализ проводили другим методом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1966. С. 278.
 2. Факеева О. А. и др. // ЖАХ. 1986. 41, вып. 6. С. 1035.
 3. А. с. 1247717 СССР, МКИ³ G 01 N 1/00.
 4. Степанова А. Г., Абросимова Н. В. // ЖАХ. 1983. 3 вып. 7. С. 1205.
 5. Соловьев Е. А., Софина Н. И. // Заводск. лаборатория. 1974, № 7. С. 773.
 6. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1966. С. 154.
-

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦИНКА С мезо-ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНОМ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

О. А. ФАКЕЕВА, А. Г. СТЕПАНОВА, Е. А. СОЛОВЬЕВ

Для определения в особо чистых веществах массовой доли Zn на уровне $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ % такие универсальные методы анализа, как химико-спектральный или атомно-абсорбционный, оказываются непригодными из-за недостаточной чувствительности. Наиболее подходящим является люминесцентный метод, причем самым чувствительным реагентом для определения Zn считается 8-тозиламинохинолин (8-TAX). Предел обнаружения Zn с помощью 8-TAX равен 0,02 мкг/мл, однако в условиях определения Zn также реагирует Cd, поэтому фактически определяется сумма этих элементов [1].

Для избирательного определения микроколичеств Zn целесообразно использовать порфирины, образующие с элементами люминесцирующие соединения, которые обладают характерными для каждого иона спектрами излучения. Однако в большинстве случаев реакции идут в среде органических растворителей [2, 3].

На примере мезо-тетра(4-пиридил)порфина мы показали возможность избирательного определения микроколичеств Zn в среде 0,05 моль/л HCl. Однако предел обнаружения составлял всего 0,05 мкг/мл [4].

Для разработки более чувствительного метода определения микропримеси Zn в особо чистых веществах нами изучены спектрально-люминесцентные свойства и условия комплексообразования Zn с мезо-тетра(4-сульфофенил)порфином в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли следующие реагенты: мезо-тетра(4-сульфофил)порфин* ($H_2TФПС$) в виде $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л водного раствора, буферные растворы с рН 1,87—6,8, приготовленные из универсальной буферной смеси [5], стандартный раствор Zn концентрации 1 мг/мл, приготовленный по ГОС 4212—78. Растворы меньших концентраций готовили в де-

применения разбавление стандартного раствора в дой.

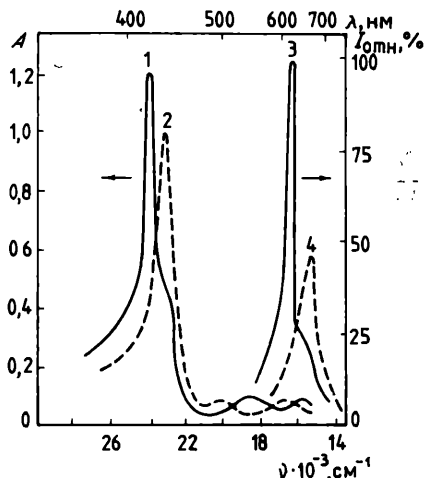


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3, 4) комплекса Zn с $H_2TФПС$ (1, 3) и $H_2TФПС$ (2, 4) при рН 4,2; $c_{Zn} = c_{H_2TФПС} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

ОС-14+ЖЗС-18+ЖС-4+НоВг₃ (01 моль/л раствор в кювете $l=1$ см). Для флуориметрирования растворов использовали кювету $l=0,5$ см.

На рис. 1 представлены спектры поглощения и люминесценции $H_2TФПС$ и его цинкового комплекса при рН 4,2. Спектры поглощения представляют собой ряд полос, из которых наиболее интенсивными являются полосы $Sore$, $\lambda_{max}=420$ и 434 нм для комплекса и лиганда соответственно. Спектры люминесценции расположены в красной области, $\lambda_{max}=606$ и 662 нм для комплекса и лиганда соответственно.

С увеличением рН раствора полоса люминесценции лиганда смещается в коротковолновую часть спектра с $\lambda_{max}=644$ нм.

На рис. 2 представлены изменения интенсивности люминесценции каждой из указанных полос $H_2TФПС$ (кривые 2) и изменение абсорбции полосы $Sore$ в спектрах поглощения $H_2TФПС$ в зависимости от рН раствора. При рН 1,8

Спектры и относительные интенсивности люминесценции записывали на спектрометре СДЛ или на спектрофлуориметре Fluoricord фирмы «Baird Atomik» (Англия). Кислотность растворов контролировали на потенциометре рН-340. Спектры поглощения записывали на спектрометре Spcord фирмы «Karl Zeiss (ГДР).

Для определения Zn особо чистых веществ использовали флуориметр Квант со светофильтрами: первичные — ФС-1, СЗС-21; вторичные —

* Синтезирован в Армянском филиале ИРЕА.

интенсивность полосы с $\lambda_{\text{max}}=644$ нм имеет минимальное, а с $\lambda_{\text{max}}=662$ нм — максимальное значения, которые сохраняются до рН 4,0. Затем интенсивность полосы с $\lambda_{\text{max}}=644$ нм возрастает, а с $\lambda_{\text{max}}=662$ нм падает вплоть до рН 6,0. При дальнейшем увеличении рН указанные полосы остаются неизменными: с максимальным значением — полоса с $\lambda_{\text{max}}=644$ нм и с минимальным — полоса с $\lambda_{\text{max}}=662$ нм.

Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Zn с $\text{H}_2\text{TФПС}$ от рН раствора показана на рис. 3.

Из анализа данных рис. 2 и 3 следует, что в кислой среде (рН 1,87—3,0), когда реагент находится преимущественно в протонированной форме (см. рис. 2, кривые 2, 3), способность ионов Zn к комплексообразованию минимальна. С увеличением рН до 4,0 доля связанного в комплекс Zn растет,

и при рН 4,2—5,4, когда происходит переход реагента в нейтральную форму, доля связанного в комплекс Zn максимальна. При рН 6,0, когда реагент находится преимущественно в нейтральной форме (см. рис. 2, кривые 1, 4), доля связанного в комплекс Zn вновь падает. Видимо, наряду с формой существования реагента на комплексообразование влияет и форма существования ионов Zn при различных значениях рН. Полученные результаты согласуются с представлениями о реакционной способности порфиринов, приведенными в [6, 7].

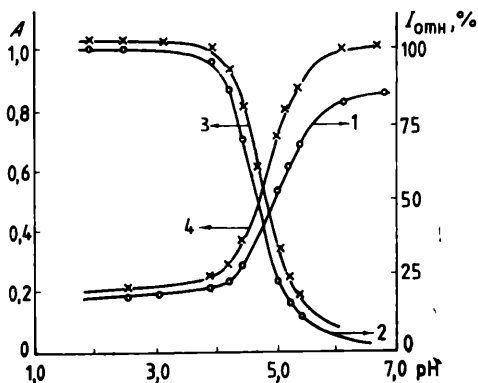


Рис. 2. Влияние рН на интенсивность максимумов полос люминесценции лиганда с $\lambda_{\text{п}}=644$ (1), 662 нм (2) и на абсорбцию полос Co с $\lambda_{\text{п}}=434$ (3) и 414 нм (4) при $c_{\text{H}_2\text{TФПС}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

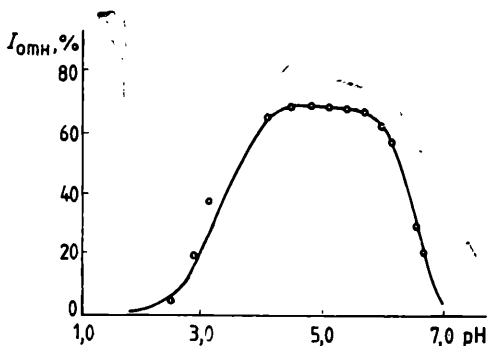


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Zn с $\text{H}_2\text{TФПС}$ от рН раствора при $c_{\text{Zn}} = c_{\text{H}_2\text{TФПС}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Ниже приведены данные о влиянии на люминесценцию комплекса Zn концентрации $H_2TФPS$ и температуры (рН 4,2, $c_{Zn} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $\tau = 15$ мин; $V = 5$ мл):

$c_{H_2TФPS}$, моль/л (95—98°C)	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.	10	41	66	78	63	32
t , °C ($c_{H_2TФPS} =$ $= 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л)	20	40	60	80	95	98
$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.	34	43	55	58	66	66

В оптимальных условиях реакции ($c_{H_2TФPS} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 95^\circ C$) предел обнаружения Zn составляет 0,004 мкг/мл. Линейная зависимость между интенсивностью люминесценции и концентрацией Zn сохраняется до 0,3 мкг/мл.

Комплексное соединение Cd с $H_2TФPS$ в условиях определения Zn не люминесцирует, что выгодно отличает $H_2TФPS$ от 8-TAX; 100-кратные количества Cd (по сравнению с Zn) не мешают определению Zn. Полученные результаты использованы для определения массовой доли Zn ($5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}\%$) в особо чистых веществах.

Ход анализа. В две фторопластовые чашки помещают по 10 мл анализируемого образца, добавляя во вторую чашку 0,1 мкг Zn, и испаряют досуха содержимое чашек. Остаток после выпаривания обрабатывают 4,6 мл буферного раствора (рН 4,2—5,4), переносят в пробирки, добавляют по 0,4 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л $H_2TФPS$ и нагревают на кипящей водяной бане 10—15 мин. После охлаждения измеряют интенсивность люминесценции растворов и рассчитывают массовую долю Zn x , %, по формуле

$$x = \frac{(I_1 - I_0) c \cdot 10^{-4}}{(I_2 - I_1) V \cdot \rho},$$

где I_1 , I_2 , I_0 — относительные интенсивности люминесценции анализируемого раствора, раствора с добавкой Zn и контрольной пробы соответственно; c — количество добавленного Zn, мкг; ρ — плотность анализируемого образца; V — объем раствора.

Результаты определения массовой доли Zn в особо чистых веществах подтверждены методом добавок и сопоставлены с результатами химико-спектрального анализа (таблица).

Таким образом, предложенный метод определения Zn отличается избирательностью, большей чувствительностью и позволяет определять $10^{-7} - 10^{-6}\%$ Zn в водных растворах с использованием отечественного флуориметра.

Результаты определения Zп в особо чистых веществах
 $P=0,95, n=3$

Объект анализа	Метод добавок				Химико-спектральный метод
	$x, \%$	$s, \%$	s_r	$\frac{t_{\alpha s}}{\sqrt{n}} \cdot \%$	$x, \%$
HF	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$	0,16	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
HCl	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$0,47 \cdot 10^{-7}$	0,05	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
NH ₄ OH	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$0,50 \cdot 10^{-7}$	0,22	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
изо-C ₃ H ₇ OH	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$0,60 \cdot 10^{-6}$	0,18	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1966. С. 265.
2. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. С. 349.
3. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. С. 18.
4. Факеева О. А. и др. // ЖАХ. 1986. 41, вып. 6. С. 1035:
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. С. 312.
6. Reid J. V., Hambright P. // Inorg. Chem. 1977. 16. P. 969.
7. Аскарлов К. А. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 7.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБОРА С ИНДУКЦИОННЫМ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОЧИСТКИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

*В. З. КРАСИЛЬЩИК, Е. Ю. ШЛЯКОВА, Г. А. ВОРОНИНА,
Е. И. ВОРОПАЕВ, А. Р. АРОНОВ, М. С. ЧУПАХИН*

При проведении аналитического контроля веществ высокой чистоты используется большое число реактивов, в частности кислот, для вскрытия (растворения) проб, промывки, обработки и др. При этом степень чистоты таких реактивов в значительной степени определяет саму возможность проведения аналитического контроля.

Во многих лабораториях для указанных целей используют коммерческие вещества высокой чистоты. Однако такой подход имеет определенные недостатки:

а) возможность неконтролируемого вбесения примесей в кислоту в процессе розлива, за счет десорбции со стенок посуды при длительном хранении и др.;

б) трудности регулярного обеспечения высокочистыми кислотами;

в) в ряде случаев недостаточная чистота кислот.

В связи с этим возникла концепция, согласно которой при проведении анализов веществ высокой чистоты необходимые реагенты, в частности кислоты, должны быть использованы немедленно после их очистки без длительного хранения даже в условиях хорошо оснащенной лаборатории, т. е. такие реагенты должны доочищаться в самой аналитической лаборатории. При этом появилась необходимость создания компактных лабораторных установок небольшой производительности, обеспечивающих получение кислот высокой чистоты и стабильного качества. Наиболее перспективным оказалось ис-

пользование для этих целей метода испарения без кипения*. Рациональный подвод тепла непосредственно к поверхности испарения позволил исключить такие факторы загрязнения, как брызго- и туманоунос.

Для реализации этого метода разработаны установки, изготовленные из кварца, полипропилена, фторопласта, которые использовали для очистки воды и кислот (HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HF) [1—6]. Все предложенные конструкции обеспечивают улучшение качества кислот по сравнению с выпускаемыми, однако данные по степени чистоты кислот существенно расходятся.

Целью настоящей работы является создание лабораторных аппаратов для очистки методом испарения без кипения наиболее распространенных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) и разработка надежной и экспрессной аналитической методики для контроля качества очищенных кислот на основе использования индукционного высокочастотного разряда (ИВЧР)**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемая аппаратура

Аппаратура для аналитического контроля. Для разработки аналитической методики использован многоканальный спектрометр Plasma Spectromet фирмы «BaIRD» (США). Прибор с вогнутой дифракционной решеткой имеет спектральный диапазон 1900—7670 Å, обратную линейную дисперсию 6,64 Å/мм (в 1-м порядке), 30 аналитических каналов, на которых возможно проводить анализ по 30 элементам.

Для получения ИВЧР в приборе имеется ВЧ-генератор мощностью 2,5 кВт, с рабочей частотой 27,12 МГц, снабженный устройством автоматического поддержания выходной мощности с погрешностью $\pm 0,05$, кварцевая горелка для Ag с тремя независимо регулируемыми газовыми потоками и трехвитковым водоохлаждаемым индуктором. Для подачи пробы применен стеклянный концентрический пневматический распылитель (типа Майнхарда).

Прибор снабжен контрольной измерительной системой, набором периферийных устройств (графический дисплей, блок матричной печати) и блоком памяти на гибких дисках. В комплект установки входит пакет специально разработанных для плазменной спектроскопии программ Plasma Comp III, модель PS-4, написанных на языке Паскаль. Программы ориентированы на пользователя в диалоговом режиме работы.

* В английской терминологии «subboiling».

**В английской литературе, а иногда и в отечественной ИСР — индукционно связанная плазма.

Получаемая информация выдается на дисплей в виде нормированных по времени интенсивностей аналитических линий фона или рассчитанных концентраций соответствующих элементов.

Аппаратура для очистки кислот. Выбранная в качестве прототипа установка [1] представляла собой горизонтальный расположенный кварцевый цилиндр, в торцевых пластинах которого выше диаметрального сечения размещены два герметичных кармана для нагревателей. В качестве нагревателей использованы кварцевые лампы. Между нагревателями находился наклонный холодильник пальчикового типа. Очищаемую кислоту непрерывно подавали в нижнюю часть аппарата и отводили через переливной патрубок, который поддерживал ее уровень в максимальном положении (диаметральном сечении). Испаряемая с поверхности кислота конденсировалась в холодильнике и через воронку выводилась из аппарата в приемную емкость.

Эксплуатация установки при непрерывном перетоке наряду с относительно малой поверхностью встроенного холодильника позволяла получить сравнительно небольшую производительность. Так, по данным [1], суточная производительность установки составляла, мл: по HCl 2000, HNO_3 600, H_2SO_4 300. Небольшая производительность по H_2SO_4 , по мнению авторов, вызвана малым углом наклона холодильника, вследствие чего значительная часть конденсата возвращалась в исходную жидкость, минуя отборную воронку.

Для оценки возможностей подобной аппаратуры сконструированы установки трех модификаций (рис. 1): с внешним холодильником шарикового типа (а), с внутренним холодильником пальчикового типа (б) (данная установка наиболее близка конструктивно к прототипу) и с внутренним холодильником уголкового типа и термоизоляцией (в).

Установки выполнены из кварца и имели длину 200 и $d = 100$ мм (см. рис. 1, а, б), $d = 100$ и высоту 150 мм.

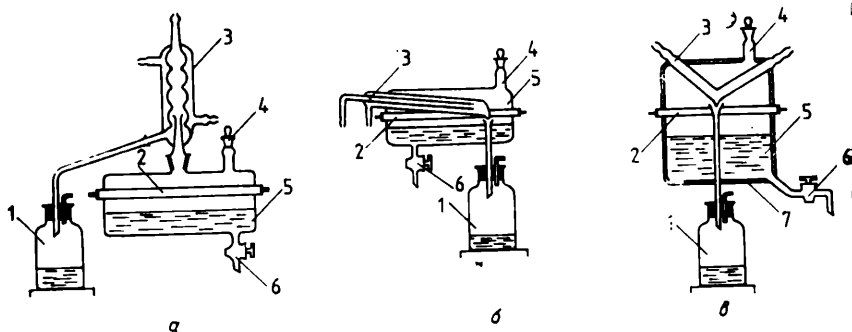


Рис. 1. Установки для очистки кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4)

(см. рис. 1, *в*). В качестве нагревателей использовали кварцевые галогенные лампы накаливания КГТ 220—1300 для модификаций *а* и *б* и КГ 220—500 — для модификации *в*. На установке *а* очистке подвергалась HCl, на *б* — HCl и HNO₃, установка *в* предназначалась исключительно для H₂SO₄. С учетом данных [1] для повышения производительности очистки H₂SO₄ был увеличен угол наклона холодильника до 45°. В установках всех трех модификаций очистку проводили в периодическом режиме, т. е. без перетока. Внутренний объем аппарата 5 заполняли очищаемой кислотой через патрубок 4, затем подавали охлаждающую воду на холодильник 3 и напряжение на лампы 2. Конденсат очищенной кислоты отводили в приемник 1. После отгонки 80% загрязненной кислоты установку отключали, а остаток сливали через кран 6. Для установки *в* использовали теплоизолирующий слой теплоткани 7.

Разработка методики анализа кислот

Изучение влияния основных операционных параметров на интенсивность аналитических линий и фона проводили на водных растворах примесей различных элементов.

Установлены следующие оптимальные условия возбуждения: мощность $W=1-1,25$ кВт; скорость охлаждающего газа 17 дм³/мин; скорость плазмообразующего газа 0,5 дм³/мин; скорость газа-носителя 0,7 дм³/мин; регистрация излучения всего плазменного факела, за исключением зоны, отстоящей от последнего витка индуктора на 15 мм.

Для исследования влияния природы кислоты и ее концентрации на аналитический сигнал готовили растворы с объемной долей кислоты от 5 до 50% и примеси на уровне 0,5 мкг/мл для каждого элемента $c_{эд}$. В качестве фоновых использовали эти же кислоты, но не содержащие примеси.

Установлено, что наличие в растворе 10% HCl или HNO₃ приводит к снижению интенсивности линий на 20—30%, для H₂SO₄ это падение достигает 50—60%, при дальнейшем увеличении концентрации кислот (>50%) снижения не наблюдается. Хотя влияние кислоты на интенсивность линий различных элементов в общем аналогично, значения снижения для отдельных элементов различны (рис. 2). Отличается и уровень фонового сигнала в разных кислотах, что может быть связано с появлением спектральных влияний при введении в плазму кислот. Присутствие кислоты в анализируемом растворе не приводит к существенному изменению погрешности измерения.

Анализ кислот с массовой долей примесей $>10^{-6}\%$ после их разбавления 1:1 может быть проведен при их непосред-

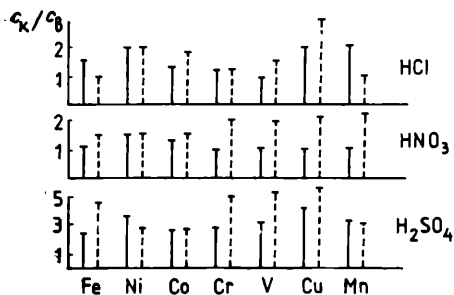


Рис. 2. Влияние природы кислоты на отношение c_k/c_b пределов обнаружения элементов в среде 50%-ной кислоты (c_k) и в водной среде (c_b)

Сплошные линии — $W=1,25$ кВт,
пунктирные — $W=1,75$ кВт

остатка при анализе кислот различной природы показала целесообразность использования 10%-ного раствора HCl. Исходя из того, что для проведения спектральных измерений необходим объем пробы $V \approx 0,6-0,7$ мл (проведение 3—5 измерений при времени интегрирования $\tau=2-3$ с), объем растворителя выбран равным 1 мл. При использовании навески пробы 20 г коэффициент концентрирования $K=20$.

Повышение значения K может быть достигнуто либо увеличением исходной навески (например, до 100 г путем порционного упаривания), либо уменьшением количества растворителя для смыва осадка.

Исследована возможность снижения объема анализируемого концентрата. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты определения Co, полученные при введении различных объемов анализируемого раствора с использованием стандартного распылителя, при варьировании τ (1—3 с) и числа интегрирования сигнала $n=1-2$. Установлено, что при небольших значениях τ и n для проведения измерения достаточно 0,2 мл раствора.

При анализе образцов в качестве градуировочных использовали 10%-ные растворы HCl, содержащие примеси различных элементов. В качестве исходных применяли стандартные растворы, содержащие 1 мг элемента в 1 мл, приготовленные по ГОСТ 4212—78. Поскольку эти растворы изготовлены на основе различных солей, введение нескольких элементов в градуировочный раствор в ряде случаев сопровождалось выпадением осадка. В связи с этим были подобраны группы элементов, введение которых в один раствор не вы-

ственном введении в плазму. Однако чувствительность такого способа недостаточна для анализа высокочистых кислот.

Для повышения чувствительности использована стадия предварительного концентрирования примесей. При этом анализируемую жидкость упаривали досуха, а сухой остаток растворяли небольшим количеством растворителя. В качестве растворителя испытывали 10—20%-ные растворы HCl и HNO₃. Оценка степени растворения сухого

Влияние режима детектирования на результаты опытов введено — найдено при анализе различных объемов пробы
Введено C_0 0,5 мг/мл

Режим детектирования		Найдено, мкг/мл, для V , мл			
τ , с	n	0,1	0,2	0,5	1
1	1	0,3	0,40	0,42	0,53
2	1	<0,2	0,44	0,48	0,55
3	1	<0,2	0,50	0,52	0,51
1	2	<0,2	0,46	0,53	0,52
2	2	<0,2	0,42	0,52	0,48

зывало осложнений. Возможности используемого спектрометра позволяли вводить данные, полученные для отдельных растворов, в единую аналитическую программу, сохраняемую в памяти ЭВМ. Последующий анализ образцов по такой программе проводили уже по элементам, входящим в состав всех градуировочных растворов. Сохраняемые в памяти ЭВМ градуировочные зависимости перед проведением анализа подвергали перерасчету введением соответствующего коэффициента, полученного при анализе раствора с известным количеством определяемого элемента.

Аналитические характеристики. Одной из важных характеристик метода ИВЧР является предел обнаружения c_{\min} . Имеющаяся в спектрометре компьютерная программа предусматривает определение этого показателя по 2σ -критерию. Значения c_{\min} характеризуют стабильность работы аналитической системы, но не возможность определения примеси на этом уровне, так как погрешности при этом могут достигать 50—100%. Для оценки реальных возможностей анализа введено понятие предела определения $c_{\text{опр}}$ как концентрации, при которой относительное стандартное отклонение s_r не превышает 0,01. При использовании 2σ -критерия и отсутствии спектральных влияний $c_{\text{опр}} = (4-5)c_{\min}$. Значения c_{\min} в водных растворах, а также в кислотах с учетом стадии концентрирования ($K=20$) приведены в табл. 2. При расчетах использованы результаты, в которых значение контрольного раствора было минимально, а $s_r \leq 0,01$.

Исследована воспроизводимость результатов при анализе водных растворов, полученных в режимах автоматического поддержания мощности и без ее стабилизации (табл. 3). В этих опытах использовали два варианта учета контрольного раствора:

Таблица 2

Аналитические линии элементов
и их пределы обнаружения

Аналитическая линия элемента, нм	$c_{в}$, мкг/л	$c_{к}$, %
Fe II 259,94	2	$1 \cdot 10^{-8}$
Ni I 341,48	2	$1 \cdot 10^{-8}$
Co II 238,89	3	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Mn II 257,61	1	$5 \cdot 10^{-9}$
Cu I 324,75	1	$5 \cdot 10^{-9}$
V II 292,40	2	$1 \cdot 10^{-8}$
Cr II 267,71	6	$3 \cdot 10^{-8}$
Ca II 393,37	0,1	$5 \cdot 10^{-10}$
Al I 308,21	5	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Sr II 407,77	0,1	$0,5 \cdot 10^{-9}$
Ti II 334,94	20	$1 \cdot 10^{-7}$
Mg II 279,55	0,4	$2 \cdot 10^{-9}$
Na I 588,99	3	$1,5 \cdot 10^{-8}$

измерение концентрации
контрольного раствора проведи
дили один раз перед циклом
измерений концентрации сери
проб;

измерение концентрации
контрольного раствора проведи
дили после каждого измерени
концентрации пробы.

Полученные данные свиде
тельствуют о том, что при ав
томатическом поддержании
мощности оба варианта прак
тически эквивалентны, в то
время как в отсутствие авто
матического поддержания мощ
ности второй вариант является
более предпочтительным.

Результаты исследования
очистки кислот приведены в
табл. 4 и 5. Их анализ позво
ляет сделать следующие за
ключения.

Таблица 3

Воспроизводимость результатов s_f анализа водных растворов элементов
в 10%-ной HCl

$$W = 1,25 \text{ кВт}, c_{\text{эл}} = 0,5 \text{ мкг/мл}$$

Элемент	Автоматическое поддержание мощности			Без автоматического поддержания мощности	
	Вариант 1	Вариант 2	Флуктуация фона	Вариант 1	Вариант 2
Fe	0,024	0,028	0,001	0,053	0,033
Co	0,017	0,035	0,007	0,050	0,038
V	0,023	0,033	0,007	0,053	0,041
Cr	0,029	0,038	0,006	0,090	0,059
Al	0,013	0,044	0,009	0,070	0,030
Sr	0,022	0,034	0,009	0,023	0,090
Ni	0,020	0,039	0,003	0,120	0,110
Mn	0,024	0,033	0,006	0,060	0,030
Cu	0,006	0,018	0,005	0,054	0,013
Ca	0,002	0,036	0,003	0,030	0,017
Mg	0,026	0,040	0,007	0,051	0,055

**Производительность установок
при очистке кислот, мл/ч**

Мощность питания, Вт	HCl HNO ₃ H ₂ SO ₄			
	на установках модификации			
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
430	10	20	22	10
520	—	—	—	20
600	87	30	40	30
1000	122	45	90	100
1400	Кипе- ние	100	210	—

Пример очистки HCl показывает, что при относительно малой электрической мощности (430 Вт) производительность установки с внутренним холодильником вдвое больше, чем производительность установки с внешним холодильником. Это может быть объяснено более близким расположением холодильника к поверхности испарения. Однако при увеличении мощности примерно до 600 Вт производительность установки типа *a* более чем вдвое превышает производительность установки типа *б* за счет большей поверхности конденсации. Следует отметить, что качество очищенной HCl при этом не ухудшилось.

Применение внутреннего холодильника уголкового типа в установке для очистки H₂SO₄ и внешней теплоизоляции корпуса позволило значительно по сравнению с данными [1] повысить производительность.

Таблица 5

**Результаты определения массовой доли, %, примесей
в исходных и очищенных кислотах**

Кислота (массовая доля, %)	Fe	Al	Mg	Ca	Cu	Mn	Sr	Na
HCl (31)								
исходная, х. ч.	8·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁵
очищенная на установке <i>a</i>	3·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁶
очищенная на установке <i>б</i>	5·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁶
HNO₃ (70)								
исходная, х. ч.	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁵
очищенная	5·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁸	6·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁶
H₂SO₄ (96)								
исходная, ч.	2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁷	6·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁵
очищенная	3·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁸	3·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁶
исходная, ос. ч.	5·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁷	8·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵
очищенная	2·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁸	4·10 ⁻⁶

Обращает на себя внимание тот факт, что загрузка H_2SO_4 различной степени чистоты не влияет на качество очищенной кислоты. По-видимому, отмеченный предел очистки связан влиянием материала аппаратуры.

Таким образом, разработанные варианты установок позволяют получать кислоты, пригодные по качеству для использования при анализе веществ высокой чистоты, в количествах, обеспечивающих ежедневную потребность аналитической лаборатории.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kuehner E. et al. // Anal. Chem. 1972. **44**. P. 2050.
 2. Dabeka R. et al. // Ibid. 1976. **48**. P. 1203.
 3. Mattinson J. // Ibid. 1972. **44**. P. 1715.
 4. Гайворонский П. Е., Пименов В. Г. // Заводск. лаборатория, 1984. **50**. С. 20.
 5. Tschöpel P. // Fresenius' Z. anal. Chem. 1980. **302**. S. 1.
 6. Little K., Brooks J. // Anal. Chem. 1974. **46**. P. 1343.
-

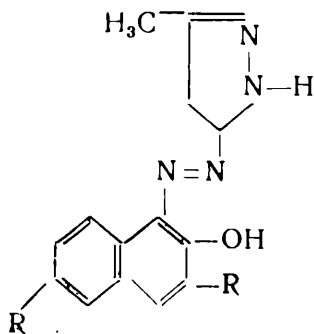
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cu^{II} С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ ИНДИКАТОРОВ

Т. В. ЧЕРНЫШОВА, Н. Н. ЕВДОКИМОВА

Для комплексонометрического определения Cu в качестве индикаторов обычно применяют мурексид, ПАН, тетра [1]. Основной недостаток указанных индикаторов — невозможность титрования Cu в присутствии сопутствующих элементов. Применение в ряде случаев раствора «свидетеля» из-за нечеткого и неконтрастного перехода окраски в точке эквивалентности снижает экспрессность методов.

Из новых металл-индикаторов заслуживают внимания этазол-азоксин-пара [2], характеризующийся узким интервалом рН титрования, и 7-(2-пиридилазо)-8-оксихинолин [3], отличающийся низкой селективностью. Предложены экстракционные индикаторы трополон [4], при применении которого мешающие элементы маскируют или отделяют экстракцией, и α -бензоиламинопиридин [5] для обратного титрования Cu , являющийся селективным индикатором, однако обратное титрование Cu с его применением менее экспрессно, чем прямое с известными индикаторами.

С целью повышения точности и экспрессности комплексонометрического определения Cu нами изучена возможность применения соединений общей формулой



где R = H: 3-метил-1Н-пиразол-(5-азо-1')-2'-оксинафтол (ОКСИ-НАП, индикатор I); R = SO₃H: 3-метил-1Н-пиразол-(5-азо-1')-2'-оксинафтол-3',6'-дисульфокислота (дисульф-ОКСИ-НАП, индикатор II) [6—9], синтез которых описан в [10, 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали ацетоновый раствор индикатора I концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и водный раствор индикатора II. Необходимые значения pH растворов (3—10) создавали применением растворов CH₃COOH и NH₄OH концентрацией 0,2 моль/л, а также растворов HCl и NaOH различных концентраций. Для приготовления стандартного раствора Си применяли CuSO₄ · 5H₂O х. ч. Использовали уротропиновый фармакопейный в виде раствора концентрации 3 моль/л и ацетон х. ч. (ГОСТ 2603—71) или ос. ч. 9—5 (ТУ 6—09—3513—82). В качестве титрантов применяли растворы ЭДТА и этилендиаминодиянтарной кислоты (ЭДДЯК) [13] концентрацией 0,05—0,01 моль/л. Концентрацию [H⁺] измеряли на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом при (20 ± 1)°С, спектрофотометрические характеристики — на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых кюветах $l = 10$ мм (табл. 1). При

Таблица 1
Спектрофотометрические характеристики индикаторов I и II (HR) и их комплексов с Си (MR)
 $P = 0,95, n = 5$

Индикаторы	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$		$\epsilon_{\text{MR}} \cdot 10^{-4}$
	HR	MR	
I	410	545	$1,85 \pm 0,05$
II	480	540	$1,40 \pm 0,03$

менимость данных соединений в качестве комплексонометрических индикаторов оценивали по контрастности, точности и селективности титрования Си.

Полученные характеристики свидетельствуют о том, что реакция комплексообразования индикаторов I и II с Си относится к высококонтрастным ($\Delta\lambda$ 135 и 60 нм). Титрование Си раствором ЭДТА концентрации 0,05 моль/л возможно в области pH 1—11 в водной среде с индикатором II, в 50—70%-ной водно-ацетоновой среде с индикатором I. При этом в точке эквивалентности наблюдается четкий (от одной капли) переход малиновой окраски в зеленую. Практически более удобно проводить титрование в области pH 1,5—4,0, где селективность определения Си выше. Титрование Си в данных условиях возможно в присутствии практически любых количеств Мп (с индикатором I), Са, Sr, Mg (с индикатором II); 50-кратных — Al, 10-кратных — Hg, Mg, 5-кратных — Cd, 3-кратных — Mo (с индикатором I); 10-кратных — Pb (с индикатором II); 20-кратных — Be, Ag, Cr; 10-кратных — V

(с индикаторами I, II). Fe, Zr, Bi, Pd, V^v мешают определению.

В оптимальных условиях определение Cu возможно в присутствии больших количеств практически любых анионов (хлориды, нитраты, сульфаты, фториды, фосфаты, фталаты, бораты, ацетаты, тартраты, оксалаты, цитраты). Это позволяет широко использовать маскирующие комплексообразователи для повышения избирательности титрования Cu. Так, с индикатором II применение винной кислоты позволяет определять Cu в присутствии до 20-кратных количеств W и 0,5-кратных — Bi; применение триэтанолamina — до 20-кратных количеств Hg; лимонной кислоты — до 10-кратных количеств Mo; NH₄F — до 10-кратных количеств Zr и 5-кратных Fe; NaCl — до 2-кратных количеств Pd; H₂O₂ — до 0,5-кратных V^v. Никель мешает определению, однако с индикаторами I и II в ацетатно-аммиачном буфере (pH 4—5) можно провести суммарное определение Ni и Cu, затем в отдельной порции замаскировать Cu тиомочевинной и определить Ni; содержание Cu рассчитывают по разности полученных результатов. Максимальное соотношение Cu : Ni в растворе равно 5 : 1. С индикатором II можно проводить аналогичное суммарное определение Cu и Co (10 : 1), Cu и Zn (3 : 1), Cu и Cd (5 : 1) в уротропиновом буфере.

Разработанные условия определения Cu с новыми индикаторами положены в основу определения Cu в различных объектах: химических реактивах, бронзах, латуни.

Определение содержания основного вещества в солях Cu (сульфат, нитрат, хлорид) (с индикатором I)

Взвешивают ~0,1 г препарата с погрешностью $\leq 0,0002$ г, помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 5 мл воды, прибавляют 0,1 мл раствора HCl концентрации 1 моль/л (стандарт-титр по ТУ 6—09—2540—72), 0,5 мл раствора индикатора концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 мл ацетона. Полученный раствор перемешивают и титруют раствором ЭДТА концентрации 0,05 моль/л до перехода малиновой окраски в зеленую. Количество ЭДТА, пошедшее на титрование, эквивалентно содержанию основного вещества (табл. 2).

Определение Cu в бронзах (с индикатором II)

Навеску сплава 0,2 г с погрешностью $\leq 0,0002$ г растворяют при нагревании в 10 мл HNO₃ (1 : 1) ч. д. а. (ГОСТ 4461—77), кипятят до удаления оксидов N, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки. В колбу для титрования помещают 10 мл анализируе-

Результаты сравнительного определения Си
в химических реактивах квалификации «ч. д. а.»
с применением нового и традиционного индикаторов
 $P=0,95$

Объект анализа	Массовая доля Си по ГОСТу, %, не менее	n	Индикатор I				Тетра			
			\bar{x} , %	s, %	s_r	$(\bar{x} \pm \delta)$, %	\bar{x} , %	s, %	s_r	$(\bar{x} \pm \delta)$, %
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,0	5	100,5	0,20	0,002	$100,5 \pm 0,3$	99,5	0,7	0,007	$99,5 \pm 0,1$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	99,0	5	98,0	1,79	0,002	$98 \pm 2,2$	96,5	1,68	0,020	$96,5 \pm 2,1$
$\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98,5	7	99,8	0,60	0,006	$99,8 \pm 0,5$	100,1	0,90	0,009	$100,1 \pm 0,1$

мого раствора, нейтрализуют разбавленным раствором NH_4OH по универсальной индикаторной бумаге, прибавляя 0,2 мл раствора HCl концентрации 1 моль/л, 0,5 мл раствор индикатора концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, воды до 20 мл. Титруют раствором ЭДТА концентрации 0,05 моль/л до переход малиновой окраски в зеленую (сине-зеленую). Количество ЭДТА, пошедшее на титрование, эквивалентно содержанию Си (табл. 3).

Таблица

Результаты определения Си в бронзах и латуни
 $P=0,95$

Объект анализа	Массовая доля Си по паспорту, %	Индикатор	n	\bar{x} , %	s, %	s_r	$(\bar{x} \pm \delta)$
Бронза МНЖ5-1 № 132	94,4	II	6	94,3	0,58	0,006	$94,3 \pm 0,1$
Бронза МНЖ5-1 № 136	96,5	II	5	97,0	0,80	0,008	$97,0 \pm 0,1$
Латунь Л-68	68,7	I	5	68,5	0,40	0,006	$68,5 \pm 0,1$
	68,7	II	6	66,0	0,90	0,030	$66,0 \pm 2,1$

Определение Си в латуни

С индикатором I. Прямое определение Си в латуни, содержащей ~30% Zn, можно проводить по методике, описанной для бронз, с добавлением 5 мл ацетона.

С индикатором II. Навеску образца 0,2 г с погрешностью $\leq 0,0002$ г обрабатывают, как описано для бронз. После нейтрализации добавляют 5—7 мл уротропина, 0,5 мл раствор

индикатора концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, воды до 20 мл. Титруют раствором ЭДТА концентрации 0,05 моль/л до перехода фиолетовой окраски в зеленую (находят сумму Cu и Zn). К аликвотной части (10 мл) после нейтрализации прибавляют 5–7 мл раствора уротропина концентрации 3 моль/л, 0,5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, раствор индикатора, воды до 20 мл и титруют раствором ЭДТА концентрации 0,5 моль/л до перехода красной окраски в желтую (находят Zn). Титрование заканчивают, если в течение 30 мин желтая окраска не исчезает. Разность объемов ЭДТА, пошедших на титрование, эквивалентна содержанию Cu (см. табл. 3).

Представляло интерес опробовать индикаторы I и II с применением титранта ЭДДЯК. Установлены следующие условия титрования Cu : с индикатором I — 50–70%-ная водно-ацетоновая среда с кислотностью 0,05 моль/л по HCl — рН 3,5 (ацетатно-аммиачный буфер), в более кислой среде наблюдается нечеткий переход, при рН > 5 происходит частичное выпадение комплекса в осадок; с индикатором II — водная среда с рН 4 и выше (бифталатный, ацетатный, ацетатно-аммиачный буферы). Титрование в менее кислой области с индикатором II приводит к понижению селективности определения Cu по отношению к Ni , Co , Zn .

Изучение условий определения Cu с индикатором I и титрантом ЭДДЯК показало, что применение этой пары индикатор — титрант позволяет значительно повысить селективность: определению Cu (без маскирования) не мешают 1000-кратные количества Cd , 300–400-кратные — Mg , Ca ; 200-кратные — Zn ; 100–110-кратные — Al ; 80-кратные — Pb ; 30-кратные — Co ; 1,5-кратные — Ni . Селективность определения Cu по отношению к Cd , Al , Pb , Zn , Ca выше, чем при применении индикаторов класса сульффталиенов: этилтимолового синего А и этилкрезолового красного А [12].

Найденные условия определения Cu с индикатором I и титрантом ЭДДЯК положены в основу методик определения Cu в химических реактивах.

Способность индикаторов I и II образовывать окрашенные комплексы с ионами Cu , Zn , Co , Ni положена в основу разработки условий определения содержания основного вещества в ЭДДЯК. В этом случае больший интерес представляет индикатор II, дающий возможность вести определение в водной среде и в менее кислой (буферной) области, где растворимость ЭДДЯК лучше. Условия определения следующие: ацетатный буферный раствор с рН 5,6–6,0, переход окраски из зеленой в фиолетовую. При титровании малых навесок ЭДДЯК наблюдается четкий (от одной капли) переход окраски, раствор «свидетеля» не нужен. В качестве титрантов опробованы растворы CuSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 концентрации 0,05 моль/л каждый. При применении растворов CuSO_4

и NiSO_4 титрование наиболее контрастное и точное. Результаты определения содержания основного вещества в ЭДДЯ с индикатором II хорошо совпадают с данными, полученным при применении индикатора «тетра», введенного в ТУ н ЭДДЯК.

Таким образом, для определения Cu можно проводить селективное, точное и экспрессное комплексометрическое титрование, используя в зависимости от объектов, условия анализа, количества и характера мешающих элементов индикатор I или II.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Интелегатор М. Д. Ассортимент реактивов на медь. М.: НИИТЭХИМ, 1969.
 2. А. с. 373616 СССР, МКИ³ G 01 N 31/16.
 3. Бусев А. Н., Иванов В. М., Галипова Л. Л. // ЖАХ, 1963 18, вып. 1. С. 33.
 4. Kaushik N. K., Rhushan B., Chhatwal G. R. // Z. anal Chem. 1978. 289, № 3. P. 208.
 5. Venugopalan K. A., Kaushik N. K. // Ibid. 1979. 294 № 5. P. 410.
 6. Чернышова Т. В., Евдокимова Н. Н., Дзиомко В. М. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА 1981. Вып. 43. С. 82—89.
 7. Чернышова Т. В. и др. // Заводск. лаборатория. 1984. 50, № 5 С. 18—19.
 8. А. с. 833526 СССР, МКИ³ С 01 G 35/00.
 9. А. с. 834508 СССР, МКИ³ G 01 N 31/16.
 10. Дзиомко В. М. и др. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА, 1979. Вып. 41. С. 21—24.
 11. Дзиомко В. М., Берестевич Б. К. // ХГС. 1978. № 3. С. 382.
 12. ГОСТ 4212—76. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. М.: Изд-во стандартов, 1976.
 13. А. с. 577457 СССР, МКИ³ G 01 N 31/16.
-

АВТОКЛАВНОЕ ВСКРЫТИЕ ЭВДИАЛИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

*Е. А. ЕФРЕМОВА, А. И. СУХАНОВСКАЯ, С. В. ЧИЖЕВСКАЯ,
А. М. ЧЕКМАРЕВ*

Соединения Zr, Nb, Ta, Ti и лантаноидов реактивной и особо чистой квалификаций широко используются в современной оптической промышленности [1], в производстве монокристаллов и специальных видов керамики [2]. Расширение сфер использования редких металлов предопределяет интенсификацию поисков новых видов природного сырья.

Эвдиалитовые руды Кольского полуострова относятся к потенциально промышленному сырью из-за сравнительно невысокого содержания Zr (до 15%). Наряду с Zr, эвдиалит содержит такие редкие металлы, как Nb, Ta, РЭЗ, Hf, Ti, что позволяет рассматривать его как комплексное редкометальное сырье. Состав основного каркаса эвдиалита может быть представлен формулой [3] $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]$.

Отличительной особенностью эвдиалита является легкая вскрываемость минеральными кислотами. Однако при этом неизбежно возникают трудности, связанные с образованием плохо фильтруемых пульп из-за высокого содержания Si в эвдиалите (до 50% SiO_2). В большинстве опубликованных работ описан сернокислотный вариант вскрытия [4—6], в котором эвдиалитовый концентрат сульфатизируют 30—50%-ной H_2SO_4 . К недостаткам метода относятся: многостадийность, значительные энергозатраты на сушку кремнегеля, сложность аппаратурного оформления процесса, невысокая степень извлечения Zr в раствор (88—90%), неприемлемо низкая степень очистки растворов от Si.

Одним из способов получения хорошо фильтруемых пульп является вскрытие в автоклаве. Действие высоких температур при вскрытии в закрытой системе позволяет интенсифициро-

вать процесс перехода в раствор целевых компонентов. Кроме того, известно, что температура, наряду с другими параметрами, оказывает сильное влияние на процесс поликонденсации кремневой кислоты [7].

Целью данной работы явилось изучение сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата в автоклаве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали H_2SO_4 х. ч., 75%-ный эвдиалитовый концентрат, наработанный на опытной установке Горного института Кольского филиала АН СССР, химического состава: ZrO_2 8,95; TiO_2 2,55; Nb_2O_5 1,14; Zn_2O_3 2,00; K_2O 0,9; Na_2O 12,70; SiO_2 50,90; Fe_2O_3 5,10; Al_2O_3 2,70; MgO 0,70.

Гранулометрический состав концентрата:

Фракция, мкм	Выход, %	Фракция, мкм	Выход, %
1	4,7	0,200—0,160	7,4
1—0,630	21,9	0,160—0,100	2,5
0,630—0,315	30,7	0,100—0,074	11,2
0,315—0,200	15,4	0,074	6,2

Вскрытие проводили в 11-позиционном кассетном автоклаве, аналогичном описанному в [8]. Вместимость реакционного сосуда из фторопласта 18 см^3 . Условия вскрытия: температура до 230°C , давление до 8 МПа, время выхода нагревательного элемента мощностью 3 кВт на температурный режим 30 мин, время выхода на температурный режим после установки автоклавных ячеек 10 мин.

Автоклавную ячейку с навеской концентрата и определенным объемом кислоты герметизировали и помещали в гнездо автоклавного нагревателя. Вскрытие проводили без перемешивания. Жидкую фазу по окончании опыта анализировали на содержание Zr, Nb, Ti, определяя процент извлечения каждого из этих элементов.

Концентрацию Zr и Ti в анализируемых растворах определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III [10] и с диантипирилметаном [11] соответственно, концентрацию Nb — экстракционно-спектрофотометрическим методом (экстракцией роданидного комплекса Nb раствором ТБФ в толуоле) [12].

Эксперименты проводили при двух температурах (114 и 218°C) в интервале концентраций кислоты 2—12 моль H_2SO_4 . Максимальная степень извлечения всех трех компонентов наблюдается при концентрации $H_2SO_4 \approx 6$ моль (рис. 1). В пределах концентраций 2—6 моль/л H_2SO_4 степень извлечения всех трех компонентов увеличивается с ростом концентрации H_2SO_4 , в интервале 6—12 моль/л H_2SO_4

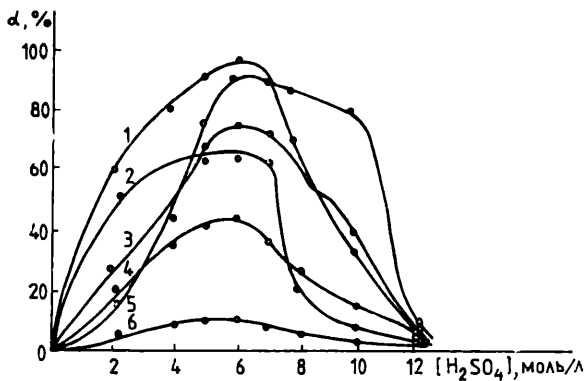


Рис. 1. Влияние концентрации H_2SO_4 на степень извлечения в раствор Zr (1, 2), Nb (3, 4), Ti (5, 6) при 218 и 114°C соответственно

$T : Ж = 1 : 10, \tau = 3 \text{ ч}$

наблюдается уменьшение степени извлечения целевых компонентов. Такое поведение компонентов согласуется с данными [6] и, по-видимому, объясняется снижением растворимости соответствующих солей в растворах H_2SO_4 с повышением ее концентрации или снижением активности воды в системе, что влияет на образование положительно гидратированных аквакомплексов Zr, Nb, Ti.

Сопоставление результатов проведенных нами исследований с литературными данными [13] показывает, что вскрытие в автоклаве значительно интенсифицирует процесс. Так, при разложении эвдиалита без перемешивания 3%-ной H_2SO_4 в течение 3 ч при $T : Ж = 1 : 50$ и 18—20°C степень извлечения Zr составляет 16%, в то время как в наших экспериментах при вскрытии эвдиалита 2 моль/л H_2SO_4 за то же время при $T : Ж = 1 : 10$ и 114°C степень извлечения Zr достигает 55%, увеличение температуры до 218°C в тех же условиях повы-

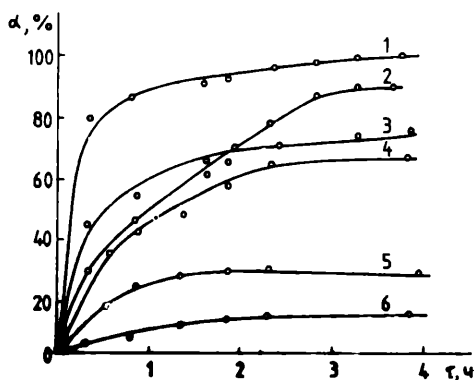


Рис. 2. Кинетические кривые извлечения в раствор Zr (1, 4), Nb (3, 5), Ti (2, 6) при 218 и 114°C соответственно

$T : Ж = 1 : 10; [H_2SO_4] = 6 \text{ моль/л}$

шает степень извлечения Zr до 63%. По-видимому, для еще большей интенсификации процесса необходимо проводить вскрытие в аппаратах с перемешиванием. Следует отметить, что во всех проведенных экспериментах наблюдалось выделение SiO₂ в кристаллической форме, что позволило разделять фазы после вскрытия декантацией.

На рис. 2 приведены результаты кинетических исследований. Для исследуемой системы существуют общие закономерности, связанные со скоростью перехода в раствор целевых компонентов. Независимо от температуры при прочих равных условиях наблюдается следующая последовательность извлечения в раствор: Zr > Nb > Ti.

Отмеченные закономерности согласуются со значениями кажущихся энергий активации E , рассчитанными по результатам экспериментов: $E_{Zr} = 22$, $E_{Nb} = 25$, $E_{Ti} = 34$ кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические основы производства оптического стекла / Под ред. Л. И. Демкиной. Л.: Химия, 1976. С. 62—77.
2. Шалумов Б. З., Факеев А. А., Кузнецов А. И. // ЖВХО, им. Д. И. Менделеева. 1984. 29, № 6. С. 30—36.
3. Голышев В. М., Симонов В. И., Белов Н. Н. // Кристаллография. 1972. 17, № 6. С. 1119—1123.
4. Тищенко В. Е., Сидоркина А. П. // ЖПХ. 1935. 8, № 7. С. 1117—1124.
5. Мотов Д. Л., Лештаева Т. Г. // Химическая технология редкометального сырья. М.; Л.: Наука, 1966. С. 5—25.
6. Яшникова О. М. и др. // Изв. вузов. Цветн. металлургия, 1982. № 1. С. 118—120.
7. Егорова Е. Н. Методы выделения кремниевой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 14—83.
8. Чупахин М. С. и др. // Методы анализа чистых химических реактивов. Совместное издание СССР и ЧССР. М.: Химия, 1984. С. 15—38.
9. Savvin S. B. // Talanta. 1961. 8. P. 673.
10. Savvin S. B. // Ibid. 1964. 11. P. 7.
11. Фотометрическое определение титана в силикатах: Инструкция № 138-Х. М.: ВИМС, 1971.
12. Minczewski Y., Rozyski C. // Chem. Anal. 1965. 10. P. 463, 701.
13. Челищев Н. Ф., Мотов Д. Л., Бучко С. Т. // ЖПХ. 1982. № 8. С. 1840—1842.

УДК 66.012-52

АВТОМАТИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АППАРАТАХ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

В. А. ФАЛИН, В. А. ДЮЛЬДИН, Е. М. МАЛЫШЕВ

Термохимические процессы, происходящие в кипящем слое (КС), весьма сложны, а их закономерности недостаточно изучены. Традиционные методы исследования требуют больших затрат времени и не обеспечивают нужной точности измерений и надежности результатов, о чем свидетельствует значительный разброс экспериментальных данных, используемых для расчета коэффициентов тепло- и массопередачи [1]. Поэтому при изучении этих процессов целесообразно применение АСНИ.

Исследование осуществляют в три этапа (рис. 1). В случае отсутствия данных по кинетическим характеристикам термохимических процессов на первом этапе их определяют с использованием изотермических и неизотермических методов измерений. На втором этапе исследуют гидродинамику, тепло- и массообмен, кинетику измельчения в элементе объема аппарата. На третьем этапе с использованием методов вычислительного и натурального эксперимента осуществляют выбор конструкционных и оптимальных режимных параметров промышленных аппаратов.

В данной работе описывается элемент АСНИ «Тепло- и массообмен в КС».

Аппаратная часть АСНИ (рис. 2) состоит из цилиндрико-конического аппарата кипящего слоя 3, вентилятора 4, фильтра 1 и электрокалорифера 2. В системе обеспечивается измерение высоты КС, его порозности, перепада давления, влагосодержания теплоносителя на входе и выходе из слоя, выявление динамики изменения размера частиц в слое, из-

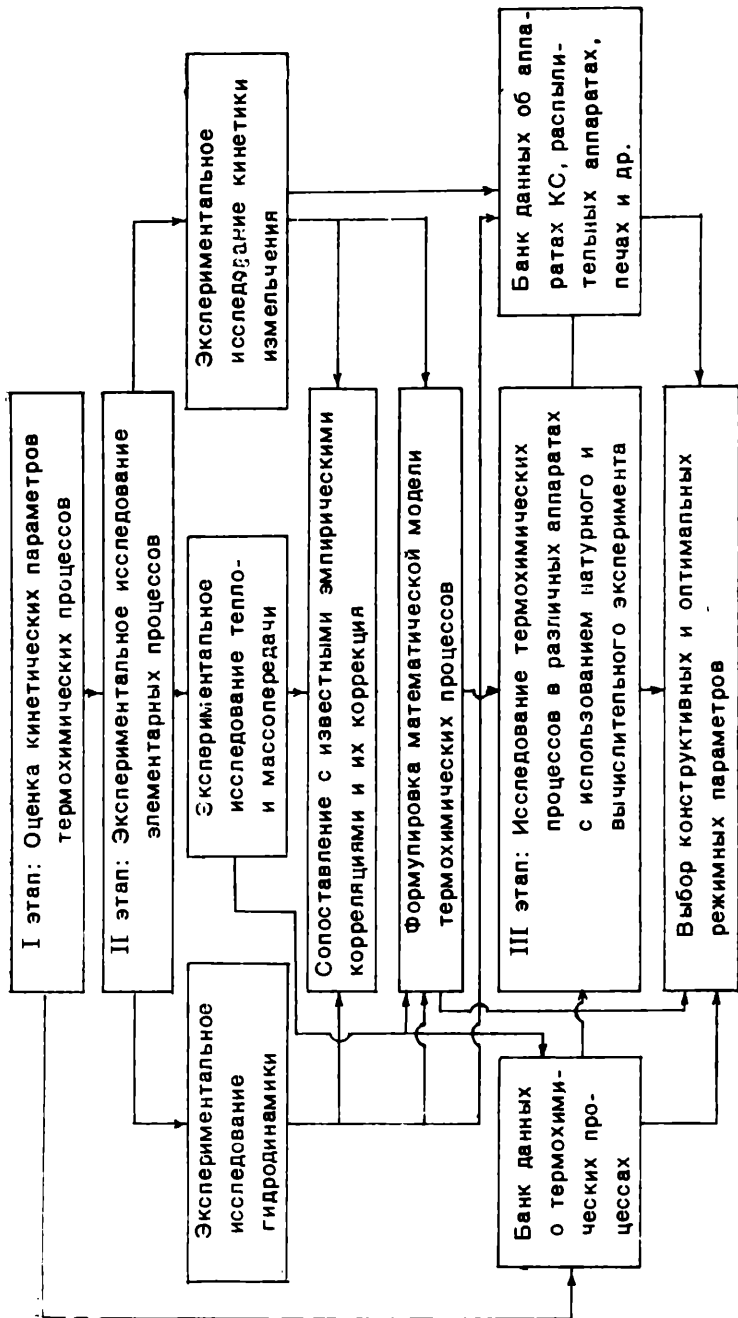


Рис. 1. Схема информационных потоков

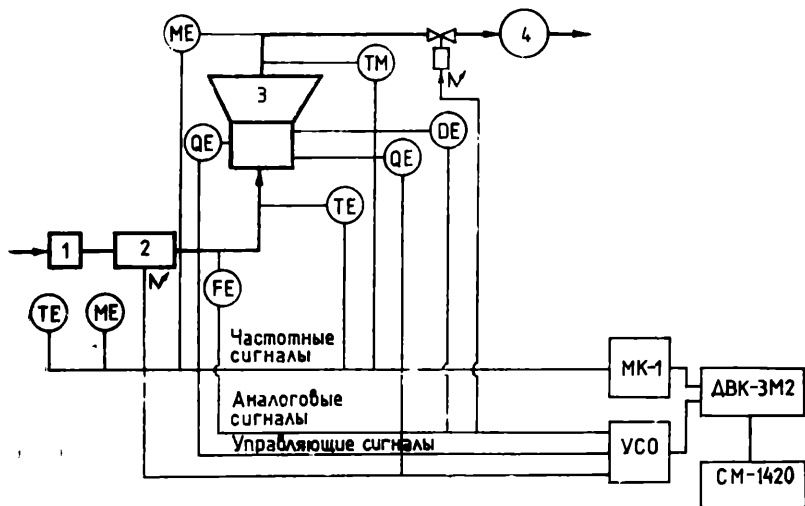


Рис. 2. Структурная схема элемента АСНИ «Тепло- и массообмен в КС»

мерение и регулирование расхода и температуры теплоносителя. Влажность и температуру теплоносителя измеряют кварцевыми датчиками, подключенными к мультиметру Электроника МК-1, выполненному на базе процессора М-2 ЭВМ Электроника-60. Мультиметр производит опрос и контроль всех датчиков и первичную обработку этих параметров. Измерение остальных параметров системы и управление ими производится устройством связи с объектом (УСО) Электроника ВМС, подключенным к диалоговому вычислительному комплексу ДВК-3М2, который, в свою очередь, связан с центральной ЭВМ СМ-1420.

Программное обеспечение (ПО) является важнейшей частью АСНИ, определяющей функции всех остальных ее частей. ПО позволяет менять алгоритм обработки информации и тактику управления в ходе эксперимента. Главное отличие ПО АСНИ от традиционных программ научных расчетов определяется тем, что оборудование системы функционирует в реальном времени и тесно связано с объектами эксперимента. Поэтому в составе ПО АСНИ следует выделить две основные части: вычислительную, реализующую алгоритм обработки экспериментальных данных и изменяющуюся в зависимости от полученных результатов, и управляющую, в функции которой входит организация совместной работы узлов ЭВМ, управление передачами данных и сменой программ, обеспечение диалога с исследователем и контроль за работой системы.

Вычислительная часть обеспечивает:

расчет гидродинамических характеристик КС и сопоставление их с известными эмпирическими корреляциями; расчет коэффициентов тепло- и массоотдачи и сопоставление их с известными эмпирическими корреляциями; идентификацию модели и определение кинетических характеристик процесса измельчения частиц в КС; идентификацию параметров моделей КС (гомогенной, двухфазовой); анализ и обобщение экспериментальных данных, полученных в различных режимах работы КС с использованием методов планирования эксперимента.

Управляющая часть ПО АСНИ обеспечивает:

опрос датчиков температуры, влажности, давления, расхода, порозности слоя, размеров частиц; анализ аварийных ситуаций и выработку управляющих сигналов на исполнительные механизмы; изменение технологического режима работы КС.

В ПО АСНИ используют гомогенные и двухфазовые модели КС [2, 3], модель кинетики измельчения полидисперсного материала в КС [4], эмпирические корреляции по гидродинамическим [5], тепло- и массообменным характеристикам слоя [5, 6].

При разработке АСНИ выполняются следующие требования: универсальность, легкая перестройка на конкретный эксперимент; максимальное использование стандартного оборудования (ЭВМ, их периферийные устройства, средства контроля и управления); ориентация на работу с специалистами в области электроники и вычислительной техники; возможность ее использования в иерархических системах сбора и обработки экспериментальных данных.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Расчеты аппаратов кипящего слоя / Под ред. И. Н. Мукленова. М.: Химия, 1987.
2. Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б. Основы техники псевдооживления. М.: Химия, 1967.
3. Neoge D. // *AIChE J.* 1986. 32. № 1. P. 17—28.
4. Бодров В. И. и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1983. 26, № 2. С. 243—248.
5. Айнштейн В. Г. Межфазный тепломассобмен в псевдооживленных системах. Минск: ИТМО АН БССР, 1976.
6. Фролов В. Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. Л.: Химия, 1987.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ 1-ФЕНИЛПИРАЗОЛИДОНА-3 В СУШИЛКЕ С ВИБРОАЭРОКИПАЩИМ СЛОЕМ

*А. П. ФОКИН, М. М. ЯКОВЕНКО, Е. С. ПИВНЕНКО, И. С. ГЛУХ,
А. В. ЗЕХОВ, В. Б. КАРМАЗИН, В. М. ГРИНЕВ,
Л. С. КОНСТАНТИНОВА*

Создание высокоэффективных аппаратов, максимально учитывающих специфику проводимых в них процессов, наряду с оптимальной организацией всей структуры производства позволит добиться технического перевооружения подотрасли химических реактивов.

Сушка — один из самых энергоемких процессов в химической технологии, поэтому разработка современных сушильных аппаратов и установок, в которых достигается существенная интенсификация процесса при высоких технико-экономических показателях, является актуальной проблемой [1].

В ИРЕА создана установка, основным элементом которой является сушилка с виброаэрокипящим слоем для сушки химических реактивов с учетом их специфических свойств (термолабильность, адгезия), обеспечивающая низкое остаточное влагосодержание и исключаящая возникновение местных перегревов продукта [2, 3]. Схема, описание установки, методика расчета даны в [4—8].

Цель работы — исследование процесса сушки 1-фенилпиразолидона-3 (фенидона) в сушилке с виброаэрокипящим слоем с отработкой технологических параметров и режимов сушки для определения возможности замены морально устаревшего оборудования. В настоящее время фенидон сушат в вакуум-гребковой сушилке СВЦР с невысокой производительностью, большими удельными затратами энергии, газов, воды и т. д. Кроме того, сушилка занимает значительную производственную площадь, уровень производственного шума пре-

вышает санитарные нормы. Фенидон, характеризующийся высокими адгезионными свойствами, склонностью к комкованию, термолабильностью, поступает на сушку с массовой долей летучих веществ 18—20%. Их содержание в готовом продукте должно быть снижено до 0,1%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Размер частицы высушиваемого материала определяет ее свойства и соответственно характер сушки.

Нами исследованы размеры кристаллов высушиваемого материала и распределение частиц по размерам. Гранулометрический состав фенидона изучали при помощи биологического микроскопа Biolar, технические характеристики которого (предел увеличения с бинокулярной насадкой $15,5 \times 2000$, с монокулярной — $1,5 \times 1600$, чувствительность тонкого передвижения 1 мкм/деление) позволили определить размеры частиц до 0,2 мкм.

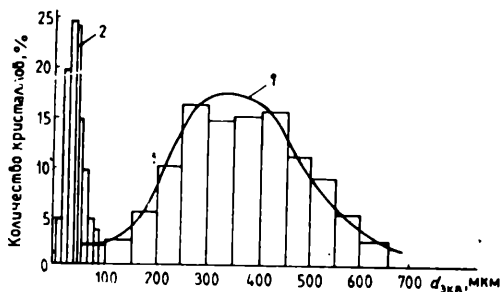


Рис. 1. Гистограммы распределения кристаллов фенидона по размерам: 1—до сушки; 2—после сушки

Кристаллы фенидона до сушки имеют игольчатую форму, напоминающую в первом приближении параллелепипед. В процессе сушки происходит измельчение кристаллов и высушенный фенидон представляет собой мелкодисперсный порошок практически однородного гранулометрического состава.

Эквивалентные диаметры частиц до и после сушки составляют 340,6 мкм (дисперсия $1382,4 \text{ мкм}^2$) и 25,7 мкм (дисперсия $86,6 \text{ мкм}^2$) соответственно (рис. 1). Интенсивное диспергирование продукта обусловлено конструкцией сушилки [2]: наличием внутри сушильной камеры цилиндрической пружины и горизонтальных насадок в виде спирали Архимеда, секционирующих сушилку по высоте. Сочетание внутренней вставки с вибратором обеспечило возможность сушки продукта в потоке газообразного теплоносителя за счет нового гидродинамического режима, создающего устойчивую вибро-

аэрокипящую зону. Последняя складывается из отдельных слоев, поддерживаемых и создаваемых каждым элементом горизонтальной насадки при постоянной скорости газообразного теплоносителя по высоте сушильной камеры. Такой режим работы сушилки исключает температурные неравномерности.

Для определения изменения влагосодержания и построения кривых сорбции—десорбции при сушке фенидона разработан метод газохроматографического анализа равновесной паровой фазы с использованием хроматографа Цвет-104 с детектором по теплопроводности [9]. Сущность метода заключается в нахождении зависимости содержания влаги в твер-

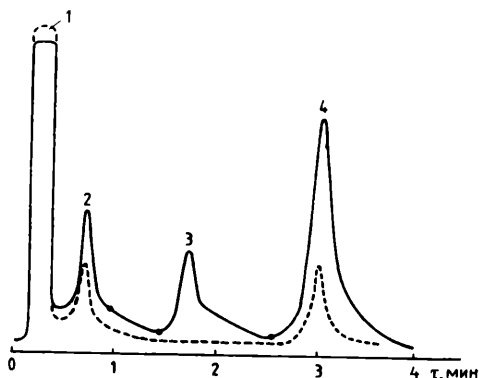


Рис. 2. Хроматограмма равновесной паровой фазы фенидона при 80°C:
 ————— до сушки (влажность 18,9%);
 - - - - - после сушки (влажность 0,13%);
 1—воздух; 2—вода; 3—ацетон; 4—бензол

дой фазе от ее концентрации в паровой. Указанная зависимость получена следующим образом. В склянки вместимостью 250 см³ помещали (50±5) г фенидона, герметично закрывали их и термостатировали при температуре сушки (70, 80, 90°C) в течение 5 ч.

По данным хроматографического анализа равновесная паровая фаза фенидона состоит из воды, ацетона и бензола (рис. 2), причем в процессе сушки быстрее удаляются ацетон и вода, бензол удаляется труднее.

Полученные зависимости изменения влагосодержания в процессе сушки позволили определить изотермы десорбции жидкости, по которым построены интегральные ($v=f(\lg 2r)$) и дифференциальные ($\frac{dv}{dr}=f(\lg 2r)$) кривые распределения пор по радиусам (рис. 3).

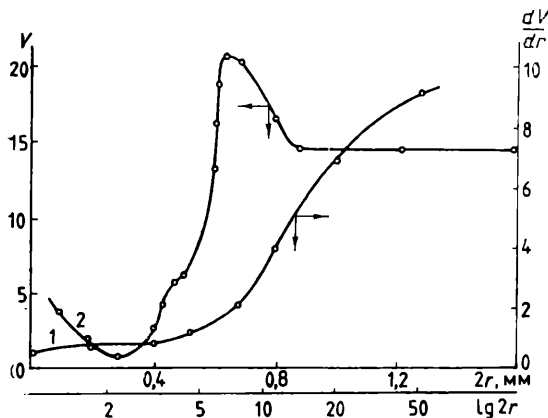


Рис. 3. Интегральные (1) и дифференциальные (2) десорбционно-структурные характеристики фенидона

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о наличии в объеме фенидона ультрамикropop. Максимум дифференциальной кривой указывает на преобладание пор диаметром 4—10 мкм.

Согласно [1] адгезионно-когезионные свойства материала характеризуются рангом адгезионно-когезионного коэффициента K_{a-k} , который определен как функция внутреннего трения по формуле

$$\frac{2}{K_{a-k}} = 1 + 2f^2 - 2f\sqrt{1+f}, \quad (1)$$

где f — коэффициент внутреннего трения.

Известно [1], что $f = \operatorname{tg} \varphi$, где φ — угол внутреннего трения мелкодисперсного сыпучего материала, определенный по закону Кулона, который при наличии аутогезионного взаимодействия частиц в плотности сдвига записывается следующим образом

$$\tau = \operatorname{tg} \varphi (T + \sigma), \quad (2)$$

где τ — сила сопротивления сдвигу; σ — сжимающая нагрузка; T — прочность на разрыв.

Для фенидона $f = 1,4$. После подстановки этого значения в формулу (1) получили $K_{a-k} = 3,45$, что свидетельствует об ультрамикropopристой структуре фенидона с эквивалентным диаметром частиц < 1 мм, поэтому по классификации, предложенной в [1], он относится к первой группе четвертого класса и для его глубокой сушки (0,1% остаточного влагосо-

держания) требуется применение сушилок с активным гидродинамическим режимом.

Известно, что парциальное давление ненасыщенного пара компонента может служить характеристикой его химического потенциала не только в парах, но и в равновесных с ними твердом теле или жидкости [10].

Принимая, что в нашей системе отсутствуют химические взаимодействия между водой, ацетоном, бензолом и состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и составом (концентрацией всех содержащихся в ней веществ), мы тем самым ввели допущение, что состояние нашей системы не зависит ни от каких других внешних сил и, так как система в целом находится в равновесии, температура и давление во всех фазах одинаковы.

Анализ зависимости равновесия летучих компонентов в паровой фазе от их массовой доли в твердом продукте при различных температурах показывает, что содержание воды в паровой фазе больше, чем ацетона, а содержание бензола значительно превышает суммарное содержание воды и ацетона (рис. 4). С повышением температуры при сушке вначале легко удаляется ацетон.

Сушка при температуре кипения бензола ($\sim 80^\circ\text{C}$) является наиболее целесообразной, так как при этом резко возрастает содержание его в паровой фазе.

Для определения кинетических характеристик сушки фенидона исследовано изменение таких технологических параметров, как температура слоя высушиваемого материала и скорость восходящего потока теплоносителя. В сушилку диаметром 100 мм загружали фенидон в количестве 2,5 кг, температуру в слое высушиваемого материала изменяли от 50 до 90°C , а скорость восходящего потока теплоносителя от $0,3$ до $0,55$ м/с. С целью стабилизации теплового режима,

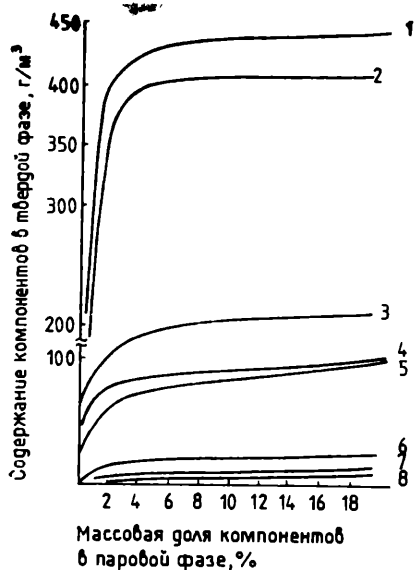


Рис. 4. Зависимость содержания бензола (1—3), воды (4—6), ацетона (7, 8) в паровой фазе от их содержания в твердой фазе при температуре, $^\circ\text{C}$: 1, 4 — 90 ; 2, 5, 7 — 80 ; 3, 6, 8 — 70 .

уменьшения тепловых потерь корпус установки нагревали, температуры сушильного агента.

Изучено изменение влажности материала φ и скорости сушки во времени в зависимости от температуры и скорости подачи сушильного агента v (рис. 5).

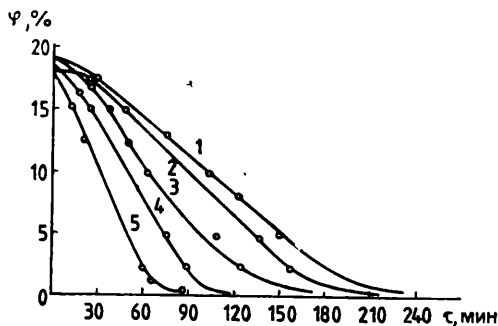


Рис. 5. Зависимость φ от τ при различных t и v :
 1—51°C, 0,3 м/с; 2—51°C, 45 м/с;
 3—57°C, 0,45 м/с; 4—57°C, 0,35 м/с;
 5—75°C, 0,35 м/с

Как следует из приведенных экспериментальных данных увеличение температуры слоя высушиваемого материала скорости восходящего потока теплоносителя способствует уменьшению времени, что позволяет сделать вывод о необходимости ведения процесса при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ и скорости подачи теплоносителя $> 0,45$ м/с с тщательным термостатированием аппарата. Дальнейшее увеличение температуры слоя фенидона ограничивается его термолабильностью, скорость восходящего потока теплоносителя — возможностью уноса продукта из зоны сушки.

По предложенному нами [4, 5, 8] математическому описанию кинетики процесса сушки в капиллярно-пористых телах при воздействии внешних полей определено время сушки фенидона до остаточного влагосодержания 0,1%. Расчет ведется по уравнению

$$\bar{U} = 0,38 \exp [3,3 (\eta - x)] - 5,64 \eta x,$$

где $\bar{U} = \frac{U_k}{U_n}$; η , x — функции, зависящие от времени сушки

и определяемые по рекомендациям [4].

Расчетное время отличается от экспериментально установленного на 1—10%, что позволяет использовать полученную зависимость для определения времени сушки аналогичных веществ.

Анализ результатов работы нового аппарата с виброаэрокипящим слоем [2—8] и сопоставление их с аналогичными данными других сушилок, применяемых на предприятиях подотрасли химических реактивов, свидетельствует о преимуществе разработанной конструкции (таблица). Увеличение потребления электроэнергии связано с исключением ручного труда на стадии загрузки и выгрузки продукта.

Предложенная конструкция установки с виброаэрокипящим слоем позволяет сушить термолабильные продукты, проста в изготовлении и обслуживании, занимает незначительную площадь, характеризуется малыми удельными показателями материало- и энергоемкости, позволяет автоматизировать стадии загрузки, сушки, выгрузки и может быть рекомендована для замены морально устаревшего оборудования, используемого в настоящее время для сушки кристаллических химических реактивов широкого ассортимента.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Сажин Б. С. Основы техники сушки. М.: Химия, 1984.
 2. А. с. 1210030 СССР, МКИ⁴ F 26 B 17 / 26.
 3. А. с. 1236447 СССР, МКИ⁴ G 05 D 27 / 00.
 4. Фокин А. П. и др. // Процессы и аппараты производств химических реактивов и особо чистых веществ: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1984. С. 42—52.
 5. Фокин А. П. и др. Изучение процессов переноса в капиллярно-пористых телах при воздействии на них внешних полей. М., 1985. Деп. в ВИНТИ 10.12.84, № 1861—84.
 6. Фокин А. П. и др. // Пром. теплотехника. 1985. 7, № 5. С. 42—47.
 7. Фокин А. П. и др. // Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств: Тез. докл. Харьков: Изд-во Харьковск. политехн. ин-та, 1985. № 5. С. 22—23.
 8. Глух И. С., Фокин А. П., Яковейко М. М. // II Всесоюзная научно-техническая конференция «Реахимтехника-II»: Тез. докл. Днепропетровск, 1985. Ч. 1. С. 83—85.
 9. Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978.
 10. Броунштейн В. И., Фишбейн Г. А. Гидродинамика массо- и теплообмена в дисперсных средах. Л.: Химия, 1977.
-

Основные технико-экономические показатели сушилки суши химических реактивов
для сушилок различных конструкций

Тип сушилки	Высушиваемый продукт	Габариты, мм	Масса устан. новки, кг	Удельная производительность, кг/(м ³ ·ч)		Удельная емкость материала, кг/(кг·ч)	Потребление электроэнергии, кВт·ч/кг, сухого продукта
				по сухому продукту	по испаренной влаге		
Полочная вакуумная ПВ-4,5—0,63 ВК-1	ПМФ*	1185×1410×2050	846	11,0	2,75	122,0	0,43
	СММ**	3865×1100×2165	2095	13,1	4,4	503,0	0,36
Роторная барабанная вакуумная РВО 8-1,6 ВК-01 (2 шт.)	Фенидон	2800×1250×2970	3200	3,5	0,6	762,0	4,00
	СММ ПМФ Фенидон	d = 160, h = 700 d = 160, h = 650 d = 120, h = 1000	200 200 210	592,0 531,2 369,0	197,0 132,5 64,5	24,0 28,8 50,4	0,60 0,72 1,02
Вакуумная цилиндрическая СВЦР-1,2							
С виброаэрокипящим слоем							

* л-Метоксифенол.

** Сополлимер стирола с метакриловой кислотой и малеиновым ангидридом.

ОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ

В. П. МАКЛАКОВА, С. В. ТРОЦ, Л. А. БОГОМАЗОВА, Б. И. БИХМАН

Широко распространенным методом очистки теплообменного оборудования от отложений является обработка загрязненных поверхностей растворами химических реагентов [1, 2]. Отработанные растворы подлежат сбросу в водоемы, однако содержание в них некоторых веществ часто на несколько порядков превышает значения предельно допустимых концентраций для водоемов. «Залповый» сброс таких растворов в водоемы недопустим.

Очистка обычно включает нейтрализацию, выделение ионов тяжелых металлов, выделение или окисление основного моющего компонента, а также очистку на градирнях в водооборотных системах охлаждения [3, 4].

В последнее время для химических очисток теплообменного оборудования от карбонатных отложений применяют фосфорсодержащие комплексоны, в том числе гидроксипропилендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) и композицию дифалон на основе фосфорсодержащих комплексонов [4—7].

При взаимодействии фосфорсодержащих комплексонов с CaCO_3 происходит растворение твердой фазы и связывание Ca^{2+} в комплекс. Таким образом, отработанные растворы после удаления с поверхностей оборудования карбонатных отложений в основном содержат комплексонаты Са. Общее количество комплексона, вводимого в отмывочный раствор, равно количеству комплексона, необходимого для растворения отложений и создания определенной концентрации в отмывочном растворе. Обычно для химической очистки используют растворы ОЭДФ концентрации 20—40 г/л, композицию дифалон концентрации 50—100 г/л. ПДК этих препаратов в воде водоемов составляют 0,6 и 8,0 мг/л соответственно

Высокое содержание комплексонов в отмывочных растворах обуславливает возможность повторного их использования в качестве ингибиторов солеотложений в водооборотных системах охлаждения.

Цель настоящей работы — исследование способности фосфорсодержащих комплексонов в соединении с Са ингибировать процесс кристаллизации СаСО₃, а также влияния таких связанных форм на коррозионную стойкость углеродистой стали в нейтральных водных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ОЭДФ ч. (ТУ 6—09—713—76), дифалон (ТУ 6—09—20—16—84), СаСl₂·6Н₂О ос. ч. (ТУ 6—09—3834—80), СаСО₃ ос. ч. (ТУ 6—09—895—77). Растворы комплексных соединений ОЭДФ с Са получали смешением эквимольных растворов ОЭДФ и СаСl₂. В дифалон вводили СаСО₃ из расчета на 1 г-экв кислотности дифалона 1 г-экв СаСО₃ (так как дифалон является смесью кислот, его растворяющую способность выражали в виде кислотности, которую определяли титрованием щелочью в присутствии метилового оранжевого).

Влияние комплексонов на накипеобразующую способность воды изучали в U-образных установках с электрообогревом при 35, 50 и 80°C и циркуляции растворов, содержащих 5, 7,5 и 10 мг·экв/л Са(НСО₃)₂. Коррозионную активность воды определяли на устройстве Ока [8] при 50°C и рН 8,0±0,2 в растворах следующего состава: жесткость общая 3, жесткость карбонатная 2 мг·экв/л, содержание Cl⁻ 71, SO₄²⁻ 48 мг/л.

В качестве ингибиторов солеотложения и коррозии исследовали растворы ОЭДФ в свободной и связанной с Са формах, растворы дифалона чистого и содержащего продукты растворения СаСО₃.

Ингибирующую способность вводимых добавок оценивали по равновесной концентрации Са²⁺ до и после опыта (табл. 1), скорость коррозии металла — по содержанию ионов железа в растворе после опыта (табл. 2). Для сравнения проводили опыты без ингибиторов. Как следует из данных табл. 1, стабилизирующее действие добавок на процесс распада Са(НСО₃)₂ практически не зависит от того, в какой форме использовались комплексоны. И в свободной, и в связанной с Са формах комплексоны проявляют себя как эффективные ингибиторы солеотложений.

Испытание влияния комплексонов в свободной и в связанной формах на коррозионную стойкость углеродистой стали в мягкой воде позволило выявить их ингибирующее действие при концентрациях 5 мг/л и более (см. табл. 2). При кон-

Результаты исследования ингибирующего действия добавок комплексонов в свободной и в связанной формах на процесс солеотложения

Добавка	Концентрация добавки (в пересчете на PO_4^{3-}), мг/л	t, °C	Содержание Са, мг/л		Состояние ингибируемого раствора
			до опыта	после опыта	
Отсутствует	—	50	7,5	2,9	Осадок
ОЭДФ	1,5	50	7,5	7,5	Прозрачный
Са-ОЭДФ	1,5	50	7,5	7,5	»
ОЭДФ	5,0	80	5,0	4,2	Слабо мутный
Са-ОЭДФ	5,0	80	5,0	4,2	То же
Отсутствует	—	35	10,0	3,6	Осадок
Дифалон	2,0	35	10,0	10,0	Прозрачный
Дифалон—СаСО ₃	2,0	35	10,0	10,0	»
Отсутствует	—	50	5,0	2,8	Осадок
Дифалон	1,0	50	5,0	5,0	Прозрачный
Дифалон—СаСО ₃	1,0	50	5,0	5,0	»

центрации 1 мг/л комплексоны практически не оказывают влияния на скорость коррозии металла, а коррозионная стойкость металла определяется агрессивностью исследуемой среды.

Результаты проведенного исследования подтверждают высказанное предположение о целесообразности повторного использования отмывочных растворов на основе фосфорсодержащих комплексонов для стабилизационной обработки воды.

Перед введением отработанных растворов в водооборотные системы охлаждения необходимо

Таблица 2

Влияние добавок комплексонов в свободной и в связанной формах на скорость коррозии углеродистой стали в мягкой воде

Добавка	Концентрация добавки (в пересчете на PO_4^{3-}), мг/л	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)
Отсутствует	—	3,25
ОЭДФ	1	2,90
Са-ОЭДФ	1	3,04
ОЭДФ	5	0,39
Са-ОЭДФ	5	0,37
Дифалон	1	3,05
Дифалон—СаСО ₃	1	3,10
Дифалон	10	0,22
Дифалон—СаСО ₃	10	0,25
Дифалон	20	0,11
Дифалон—СаСО ₃	20	0,09
Дифалон	40	0,05
Дифалон—СаСО ₃	40	0,05

определить в них общее содержание фосфорсодержащих комплексонов и подавать в систему с разбавлением для создания концентрации, обеспечивающей стабильность состава воды при данном уровне карбонатной жесткости. В случае замкнутых беспродувочных водооборотных систем возможно использование более высоких концентраций с целью снижения скорости коррозии металла.

Таким образом, повторное использование отмывочных растворов в системах оборотного водоснабжения позволит наряду с предотвращением загрязнения водоемов (исключив «залпового» сброса), более эффективно использовать комплексоны, решая одновременно обе задачи при одних тех же затратах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химические очистки теплоэнергетического оборудования / Под ред. Т. Х. Маргуловой. М.: Энергия, 1978. Вып. 2. С. 80—124.

2. Там же. С. 143—145.

3. Там же. С. 39—42.

4. Ефремов А. Д. Очистка сточных вод, образующихся при химических промывках и консервациях теплоэнергетического оборудования. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1974.

5. Дятлова Н. М. и др. Применение комплексонов для отмывки и ингибирования солеотложений в различных энерго- и теплосистемах: Обзор информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1986. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).

6. А. с. 1278304 СССР, МКИ G 01 N 33/48.

7. Маклакова В. П. и др. // Тез. докл. зонального семинара «Результаты и перспективы внедрения реагентов на основе комплексонов в водном хозяйстве промышленных предприятий». Челябинск, 1986.

8. Рейзин Б. Л. и др. // Повышение эффективности защиты от коррозии городских подземных трубопроводов: Сб. науч. тр. М.: АКХ, 1982. С. 3—11.

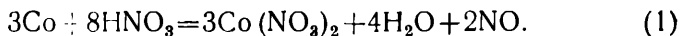
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРОИЗВОДСТВА ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА

*Е. Я. БУРИАН, Л. А. ДОБРЫНИНА, С. И. ЖДАНОВ, Г. А. КОННОВА,
Т. Д. НИКОЛАЕВА, А. И. РЯЗАНОВ, П. В. СЕЛИВЕРСТОВ*

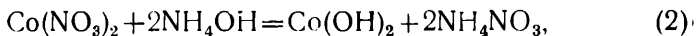
В связи с дефицитом металлического Со возникла необходимость регенерации маточных растворов производства Со(ОН)₂.

Гидроксид кобальта выпускается как товарный продукт, а также служит полупродуктом для получения СоСl₂·6Н₂О.

Существующий метод синтеза Со(ОН)₂ основан на предварительном самопроизвольном растворении металлического Со в ННО₃



Образующийся раствор Со(НО₃)₂ служит полупродуктом для последующего синтеза Со(ОН)₂ по реакции



при этом полнота осаждения Со(ОН)₂ не достигается: часть Со, окисляясь в щелочной среде кислородом воздуха, остается в растворе в виде комплекса [Со(НН₃)₆](НО₃)₃. Кроме того, требования по лимитируемым примесям, предъявляемые к Со(ОН)₂ и получаемым на его основе солям, обуславливают необходимость его переосаждения из раствора ННО₃. В результате масса Со, остающегося в маточном растворе объемом до 20—30 м³ в сутки, составляет ~40 кг. Маточный раствор содержит также примесь соли Ni^{II}.

В настоящей работе с целью усовершенствования действующей технологии синтеза Со(ОН)₂ проведены исследования по разработке методов извлечения Со из маточных растворов.

В работе использовали маточные растворы следующего состава, г/л: Co 0,8—2,1, NH_3 0,2—4, NH_4NO_3 36—185, примесь Ni ($1,6—3,3$) $\cdot 10^{-2}$.

Предварительно для определения характера соединения Co в растворе и изучения процесса электровосстановления проведены полярографические исследования исходного маточного раствора на универсальном полярографе ПУ-1 с трехэлектродной ячейкой с хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве индикаторного электрода использовали каплю ртути, а вспомогательного — слой Hg на дне ячейки.

На полярограмме (рис. 1, а) имеется две волны, которые соответствуют ступенчатому восстановлению Co^{3+} до Co^{2+} и до Co^0 , что подтверждается значениями потенциалов полуволн $-0,3$ и $-1,2$ В и соотношением высот волн, равным 1 : 2. Обе волны искажены полярографическими максимумами первого рода (тангенциальные движения Hg вследствие неравномерности поляризации каплющего электрода), которые затрудняют определение потенциалов полуволн и предельного тока второй волны. Однако графическим построением недостающих участков волн можно тем не менее оценить значение этих величин с приемлемой надежностью.

С целью выделения из маточного раствора Co и изучения распределения Ni в процессе электрохимического извлечения Co электролиз осуществляли с Ni - и Pt -анодами. Платиновый анод имел форму спирали. Длина проволоки, закрученной в спираль, составляла 80 см, диаметр 1 мм. Катод из кобальта К-1 в опытах с Pt -анодом приводился во вращение для перемешивания электролита. Исходный маточный раствор подвергали электролизу в ячейке без отделения катодного и анодного пространств постоянным током плотностью $j \sim 0,4$ А/см² в течение 8 ч. В ходе электролиза розовый цвет раствора, характерный для Co^{3+} , изменялся на сиреневый, а в конце электролиза — на слабо-голубой, характерный для Ni^{2+} . Электролиз сопровождался бурным выделением H_2 на катоде. Газовыделение на аноде не наблюдали, что может быть связано с более высокой растворимостью O_2 в электролите по сравнению с растворимостью H_2 . Значение рН электролита в процессе электролиза изменялось мало. На стадии появления сиреневой окраски электролита начал образовываться осадок. Сопоставление количества электричества, пропущенного через ячейку, с изменением массы электродов (убыль массы анода 0,5 г, увеличение массы катода 0,2 г) позволяет предположить, что большая часть электричества расходуется на электролиз воды с выделением H_2 на катоде и O_2 на аноде.

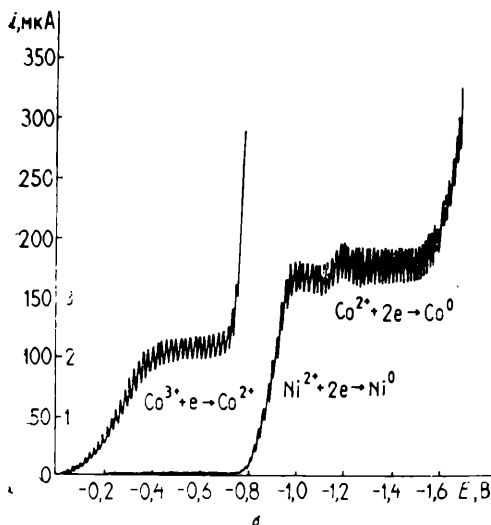
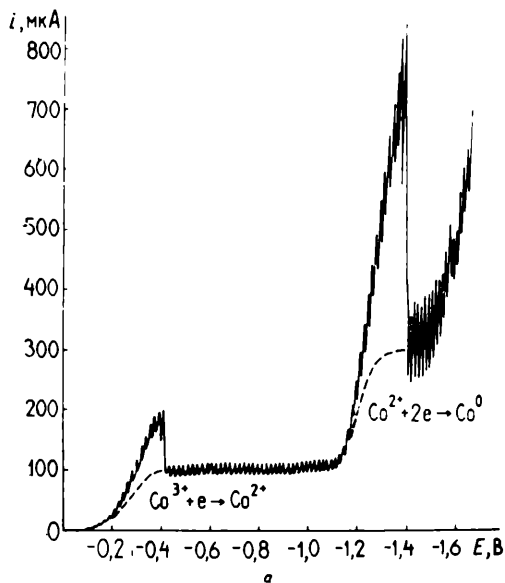


Рис. 1. Полярограммы маточного раствора:

а — исходного, состава, г/л: аммиачный комплекс с содержанием Co^0 1,6, Ni^0 $2,2 \cdot 10^{-2}$, NH_4NO_3 74 и NH_3 4; *б* — после электролиза с Ni-электродами при $j = 0,42 \text{ А/см}^2$ в течение 8 ч (слева показана волна восстановления остатка Co^{3+} при повышенной в 50 раз чувствительности прибора, масштаб — справа от оси ординат)

Как показали полярограммы маточного раствора после электролиза (см. рис. 1, б), в растворе остается очень мало Co^{3+} . Из соотношения высот волн восстановления следует, что в ходе электролиза в указанных условиях концентрация Co^{3+} в растворе снижается приблизительно 40 раз.

Помимо волн восстановления Co^{3+} , на полярограмме раствора, подвергнутого электролизу, есть волна восстановления Ni^{2+} до Ni^0 с $E_{1/2} = -0,9$ В и небольшая волна восстановления Co^{2+} до Co^0 с $E_{1/2} = -1,2$ В.

Предельный ток волны восстановления Co^{2+} до Co^0 (вторая волна на рис. 1, а) и предельный ток волны восстановления Ni^{2+} до Ni^0 (см. рис. 1, б) имеют близкие значения: ~ 200 мкА; следовательно, Co исчезает из раствора, а Ni переходит в раствор приблизительно в одинаковых количествах.

Осадок, полученный в процессе электролиза маточного раствора с Ni -электродами, растворяли в концентрированной HNO_3 , нейтрализовали аммиаком до рН 9–10 и исследовали полярографически.

На полярограмме (рис. 2) наблюдаются две волны. Первую с $E_{1/2} = -0,45$ В можно приписать восстановлению Co^{3+} до Co^{2+} , а вторую с $E_{1/2} = -0,8$ В — восстановлению

Ni^{2+} до Ni^0 . Предельный ток восстановления Co^{2+} не наблюдался. Возможно, ионы Ni и Co более сильно закомплексованы аммиаком в этих условиях и волны их сдвинуты в катодном направлении так, что волна восстановления Co^{2+} слилась с конечным подъемом тока фона. Можно поэтому оценить

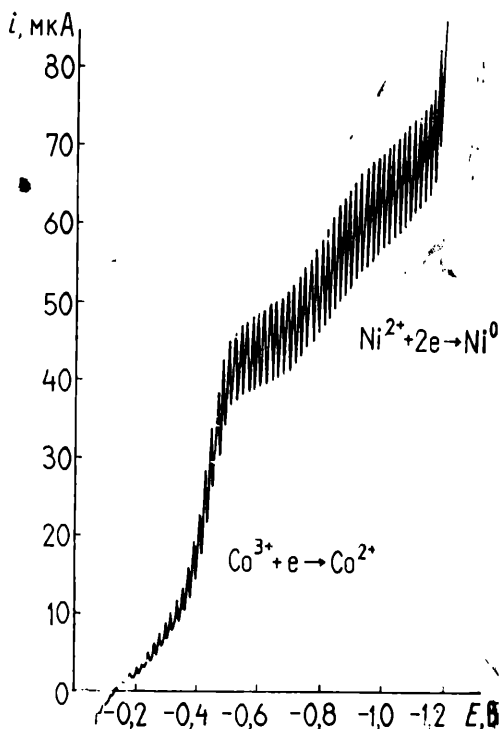


Рис. 2. Полярограмма раствора, полученного растворением осадка в HNO_3 и нейтрализацией его аммиаком до рН 9–10

только соотношение Co^{3+} и Ni^{2+} в осадке: Ni^{2+} в четыре раза меньше, чем Co^{3+} .

Таким образом, Со можно выделять из маточных растворов электролизом с использованием электролизера без разделения анодного и катодного пространства, причем осадок обеднен Ni по сравнению с содержанием его в растворе.

По изменению состава исходного раствора при проведении электролиза с использованием тока различной плотности на аноде и катоде (табл. 1) видно, что рост плотности тока

Таблица 1

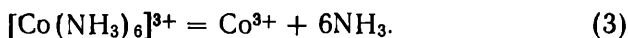
результаты регенерации Со электролизом с применением постоянного тока различной плотности

Состав исходного раствора, г/л: NH_3 3,5, NH_4NO_3 36, Со 0,84; pH 10,7; $t=22^\circ\text{C}$

λ см ²	Состав раствора, г/л			pH	Продолжительность процесса, ч	Напряжение в электролизере, В	Температура электролита, °C	Убыль массы Pt-анода, г
	NH_3	NH_4NO_3	Со					
0,15	35,0	36,00	0,84	10,50	4	5,0	43,0	—
0,30	0,98	27,14	0,37	10,10	3	6,0—7,1	59,0	0,002
0,45	0,67	38,39	0,28	9,85	2	8,4—9,0	65,5	0,002
0,60	0,48	36,00	0,23	9,40	1	12,0—14,0	82,0	0,0013

приводит к снижению содержания свободного NH_3 и Со в маточном растворе. Содержание NH_4NO_3 практически не изменяется. Снижение содержания NH_3 обусловлено испарением электролита за счет теплового действия электрического тока. В процессе электролиза образуется черный осадок.

Для идентификации соединений Со в осадке проводили рентгеновские исследования фотометодом с использованием камер-монокроматоров Гинье де Вольфа FK-552 (CuK_α -излучение) и дифрактометрическим методом на дифрактометре HZG-4 (Co -излучение), в результате которых установлено, что основной фазой этого осадка являются Co_3O_4 и Co_2O_3 . С ростом плотности тока повышается температура электролиза, а с повышением температуры усиливается испарение NH_3 и ускоряется разрушение аммиачного комплекса с выделением Со из раствора в виде Co_3O_4 и Co_2O_3 [1]



Цвет раствора в процессе электролиза меняется от темно-вишневого до слабо-розового.

В отличие от электролиза с Hg-катодом, на Ni- и Pt-электродах в основном идут процессы выделения H_2 , так как на этих металлах перенапряжение водорода меньше, чем на Hg.

Восстановление Co^{3+} до Co^0 идет лишь в небольшой степени. Выделение H_2 ведет к подщелачиванию раствора и выделению гидроксидов Co . На основании данных табл. 1 можно рекомендовать электролиз при высокой плотности тока ($j=0,4-0,6 \text{ A/cm}^2$), что обеспечивает высокую скорость освобождения раствора от NH_3 и Co .

С целью выбора нерастворимого анода проведены исследования коррозионных свойств различных анодных материалов (табл. 2). Потенциометрические кривые снимали на

Таблица

Скорость коррозии конструкционных материалов в маточном растворе
 $t=60^\circ\text{C}$, $\text{pH } 9$

Материал	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	
	без наложения внешней поляризации	в условиях внешней поляризации ($j=0,5 \text{ A/cm}^2$)
12X18M10T	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,67 (0,2)
08X22M6T	$8,7 \cdot 10^{-3}$	0,42 (0,2)
10X14Г14Н4Т	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,34 (0,2)
10X17Н13М2Т	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,51 (0,2)
ХН65МВ	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,32 (0,2)
06ХН28МДТ	$9,7 \cdot 10^{-4}$	0,29 (0,2)
Титан	$6,5 \cdot 10^{-5}$	Осадок
Тантал	—	0,8 (1,0)
Графит	—	4,19 (0,2)
Салицированный графит	—	2,01 (0,2)
Стеклоуглерод	—	1,1 (0,2)
Платина	—	0,004 (0,8)
	—	0,016 (1,0)
	—	0,125 (3,0)
Ниобий	—	1,2 (0,5)
Сплав 30% Nb+70% Ta	—	278 (0,5)

потенциостате П-5827 с трехэлектродной термостатированной ячейкой ЯСЭ-8 при 60°C . Потенциал измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода с последующим пересчетом на нормальный водородный электрод. Вспомогательный электрод — платиновый. Снимали потенциометрические кривые прямого и обратного хода со скоростью развертки потенциала $2,4 \text{ В/ч}$. Коррозионную стойкость при внешней поляризации устанавливали при выдержке образцов в течение нескольких часов в маточном растворе при $j=0,1-3 \text{ A/cm}^2$. Использовали пластины размером $50 \times 50 \text{ мм}$.

Анализ потенциометрических кривых (рис. 3) показывает, что на всех исследованных материалах практически отсутствует активная область; несмотря на предварительную катодную активацию, токи пассивации малы ($j_{\text{п}} \sim 10^{-7}-10^{-9} \text{ A/cm}^2$).

Скорости коррозии, рассчитанные при помощи экстраполяции катодного участка кривой до потенциала коррозии, в отсутствие внешней поляризации низки (10^{-3} — 10^{-6} мм/год), т. е. все конструкционные материалы обладают высокой коррозионной стойкостью в этой среде при отсутствии внешней поляризации. Однако Ti проявляет склонность к локальной коррозии, о чем свидетельствует наличие гистерезисной петли на его поляризационной кривой, и не может быть рекомендован в качестве конструкционного материала [2—4].

Наиболее коррозионно-стойким материалом в маточном растворе является Pt. Поэтому регенерацию растворов проводили с Pt-анодом и Co-катодом.

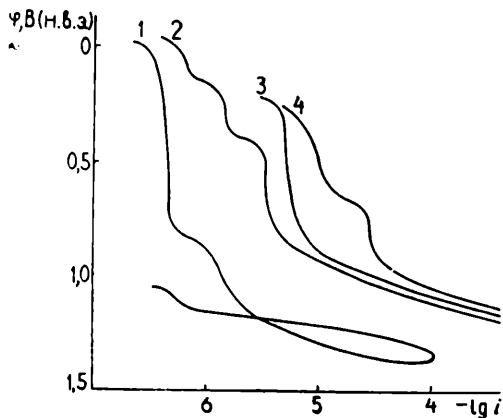


Рис. 3. Потенциометрические кривые анодной поляризации титана (1), нержавеющей стали 12Х18Н10Т (2), стеклоглерида (3), графита (4)

Платиновый электрод может быть заменен электродом из Ti или Nb, скорость коррозии которых невысока (см. табл. 2.). В настоящее время стали доступными композиционные материалы для изготовления анода, содержащие тонкие слои Pt на той или иной подложке. Такие электроды дешевле и доступнее платиновых.

Применение предложенной электрохимической системы регенерации Co из растворов производства $\text{Co}(\text{OH})_2$ позволяет снизить концентрацию Co в растворе более чем в три раза. Выделяющийся в процессе электролиза NH_3 может быть поглощен водным раствором и использован при приготовлении аммиачных растворов для осаждения $\text{Co}(\text{OH})_2$ по реакции (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. 2. С. 326
 2. Сухотин А. М., Зотников А. С. Химическое сопротивление материалов. Л.: Химия, 1975. С. 153.
 3. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. Л.: Химия, 1975. С. 333.
 4. Гуфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей сплавов и чистых металлов. М.: Metallurgia, 1982. С. 33.
-

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФАТА ОЛОВА(II)

А. С. ЧЕКАЛИН, В. Г. ЧЕКАЛИНА

Бурное развитие ряда отраслей промышленности, использующих в качестве сырья SnSO_4 , влечет за собой резкое возрастание потребности в этом продукте. Однако на сегодняшний день не существует современной технологии SnSO_4 .

Анализ литературы позволяет выделить следующие способы получения продукта: травление губчатого Sn соляной кислотой через стадию образования $\text{Sn}(\text{OH})_2$ как в периодическом, так и в непрерывном варианте; окисление Sn ионами меди с растворением образовавшегося $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в H_2SO_4 [1]; обработка мелкодисперсного порошка Sn крепкой H_2SO_4 [2]; обработка SnCl_2 концентрированной H_2SO_4 ; растворение чешуек Sn в биполярном электролизере; электросинтез SnCl_2 в диафрагменном электролизере с ионообменной мембраной [3] с последующим получением SnSO_4 ; электросинтез в трехкамерном электролизере с ионоselectивными мембранами [3]; окисление Sn кислородом воздуха и растворение образовавшегося SnO в кислых растворах сульфата олова [4]; окисление смеси Sn—SnO чистым кислородом или кислородом воздуха в барабанной мельнице-печи с последующим растворением в H_2SO_4 . На практике [1—4] для выделения продукта применяют следующие способы (или их комбинации): высаливание концентрированной H_2SO_4 ; высаливание спиртом; упарку слабокислых маточных растворов.

Ни один из названных способов (равно как и их комбинации) не отвечает современным требованиям: оборудование синтеза весьма громоздкое и металлоемкое; велика доля ручного труда при его обслуживании; процесс растворения Sn либо длительный (от 8 ч до нескольких суток), либо энергоемкий; в большинстве случаев узел синтеза работает периоди-

чески. Остро стоят проблемы защиты оборудования от коррозии и загрязнения целевого вещества продуктами коррозии, сложна проблема защиты окружающей среды от кислотных стоков с высоким содержанием Sn^{2+} , от выделения хлороксида, образующегося при травлении. Отмывку готового продукта от H_2SO_4 приходится производить изопропиловым и этиловым спиртом, «безрастворные» методы синтеза [4] да малорастворимые формы.

Цель работы — разработка современной безотходной технологии SnSO_4 электрохимическим способом.

Современная технологическая схема должна отвечать следующим требованиям. Она должна быть безотходна, с минимальной долей ручного труда; выполнена на оборудовании (по возможности, стандартном), защищенном от коррозии с малогабаритным узлом синтеза, исключающим наличие готового продукта Sn^{4+} , высокоэффективным узлом выделения готового продукта. При этом процесс должен проходить при температурах и концентрациях, близких к оптимальным. Желательно использовать минимум единиц оборудования и снизить требования к чистоте исходного металлического Sn.

Предлагаемая технологическая схема отвечает указанным требованиям. Безотходность достигается возвратом маточных растворов в голову процесса. Однако в литературе не удалось обнаружить описание электролизера подходящей конструкции. Отличительной чертой предлагаемого принципиально нового электролизера является насыпной анод из гранулированного особым образом Sn: с заданным соотношением объема гранул к площади их поверхности. Применение зон восстановления позволяет гарантировать отсутствие на выходе из электролизера Sn^{4+} .

Анализ и обобщение литературных данных [5—12] о свойствах системы $\text{SnSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 1), а также экспериментальные данные (рис. 2) выявили аномальную зависимость растворимости Sn в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ от температуры и концентрации кислоты. Причем максимум растворимости приходится на соединение состава $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$. При увеличении температуры растворимость этого соединения падает (см. рис. 1). При увеличении концентрации кислоты и уменьшении температуры растворимость SnSO_4 понижается. Эта аномалия не позволяла разработчикам предложить совершенную безотходную технологию, в то время как при правильном учете всех факторов она может быть выгодно использована.

Максимум растворимости Sn в H_2SO_4 в используемом интервале температур находится в точке А (см. рис. 1). Состав этого раствора на выходе из электролизера принят оптимальным. Раствор, приготовленный электрохимическим растворением Sn в H_2SO_4 с массовой долей, соответствующей точке А

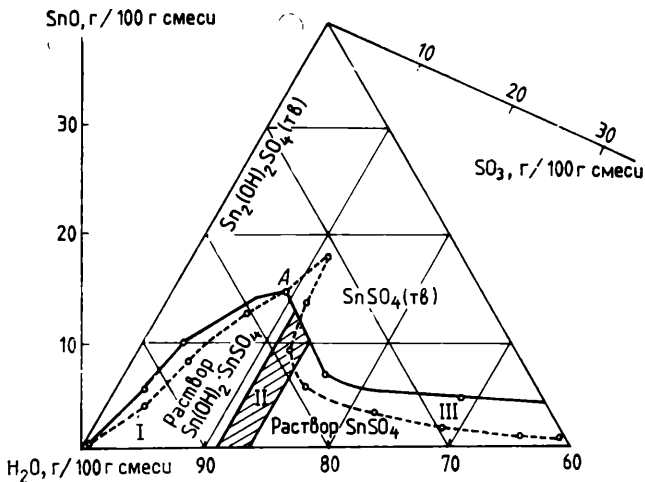


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы SnO—SO₃—H₂O при 50°C (—) и 25°C (---)

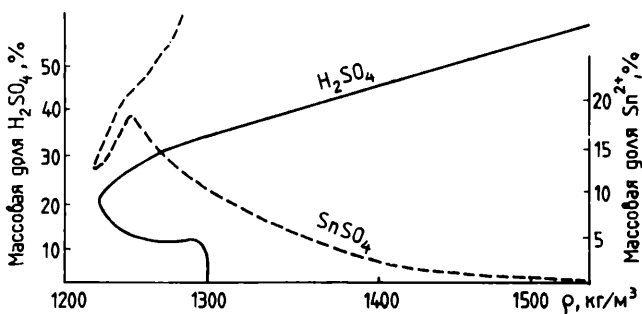
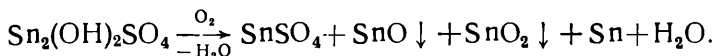
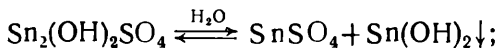


Рис. 2. Прогнозируемый состав кислых растворов (в пересчете на SnSO₄ при 25°C)

(содержание Sn²⁺ в пересчете на Sn₂(OH)₂SO₄) и равной 18,66%, оставался в открытом сосуде при 18—20°C без изменений в течение 1,5 сут, затем помутнел вследствие гидролиза [13, 14]



Такой же раствор, но помещенный в колбу с притертой пробкой, находился без изменений в течение 4 сут, затем незначительно помутнел. Тот же раствор над гранулами металлического Sn не изменялся в течение 1 нед. Убыли массы

гранул не обнаружено. Таким образом, последний раствор можно считать вполне пригодным для данной технологии.

Для проведения экспериментов использовали гранулированное олово ч. (ТУ 6-09-2704—78) и серную кислоту, ч. д. а. ГОСТ 4204—77.

Анализ графика растворимости SnSO_4 (см. рис. 2) дает критерий определения оптимальной концентрации маточных растворов: чем больше в них H_2SO_4 , тем меньше SnSO_4 . Однако из условия замкнутости технологической схемы количество кислоты на стадии высаливания не должно превышать количества кислоты, необходимого по уравнению реакции синтеза $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$.

Простейший расчет показывает, что при высаливании не может быть достигнута концентрация кислоты более 416 г/л, что соответствует концентрации SnSO_4 в маточных растворах ~45 г/л. Однако для возвращения в голову процесса концентрация кислоты в маточных растворах слишком высока. При условии возврата всех маточных растворов с таким содержанием кислоты в голову процесса невозможно получить на выходе из электролизера раствор оптимального состава. Может показаться, что разрешение этого противоречия вызовет либо отказ от ведения процесса в условиях, близких к оптимальным, либо сброс части маточных растворов, либо отказ от электрохимического растворения. Во всех предыдущих работах противоречие устранялось одним из перечисленных способов. Но есть и иной, принципиально новый путь, это — «ступенчатое» высаливание. Суть его в разделении процесса на первичное (неполное) высаливание до получения заданной (контролируемой) концентрации H_2SO_4 в маточных растворах за счет упаривания и частично высаливания; отбор выпавших кристаллов; затем вторичное (полное) высаливание свежей кислотой. Причем на первичное высаливание идут маточные растворы со стадии вторичного высаливания после отбора части их на синтез $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Ступенчатое высаливание позволяет получить после второй стадии маточные растворы плотностью 1580—1620 кг/м³, что соответствует остаточной концентрации SnSO_4 5,3—4,1 г/л при 25°C или 4,2—3,3 г/л при 18°C.

В настоящее время для отделения кристаллов от раствора используются нутч-фильтры, а для отмывки — изопропиловый спирт. Использование нутч-фильтров — мера вынужденная. Продукт получается мелкодисперсный как на доступных отстойных, так и на фильтрующих центрифугах, что дает большой проскок. Использование для отмывки ЛВЖ объясняется хорошей растворимостью SnSO_4 в воде (18% при 20°C).

Полупромышленный эксперимент состоял в отжиге пульпы на центрифуге и отмывке кристаллов SnSO_4 раствором $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ и, несмотря на наблюдавшийся проскок крис-

таллов, дал положительные результаты: при 18-минутном отжиме после промывки получается продукт квалификации «ч.», а при последующей сушке — «ч. д. а.». Здесь насыщенный раствор $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, не растворяя SnSO_4 , реагирует с H_2SO_4



Образующаяся вода и избыток раствора $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ удаляются при отжиме.

В предлагаемой технологической схеме нет необходимости готовить такой раствор. Он получается на выходе из электролизера.

Подбор условий кристаллизации и высаливания позволяет получать более крупные кристаллы продукта в виде лепестков и пластинок размером $\geq 1,3$ мм (по существующей технологии крупки диаметром $\leq 0,25-0,35$ мм). Это позволяет применить на стадии выделения продукта центрифугу.

По структурной схеме производства SnSO_4 (рис. 3) составлен материальный баланс отдельно по всем компонентам с учетом протекающих химических реакций и значений растворимости. После объединения с уравнениями теплового баланса получена система из 52 уравнений с 54 неизвестными. Эту систему уравнений можно считать примитивной математической моделью технологической схемы. В качестве критерия при нахождении оптимума принято соотношение максимального выхода кристаллов на стадии 5 (см. рис. 3) (т. е. минимальное количество кристаллов и растворенного SnSO_4 , возвращаемое в голову процесса) и минимального количества упариваемой на этой стадии воды (минимальный расход греющего пара). В качестве граничных условий приняты: минимальное охлаждение растворов до 20°C , температура греющего пара 125°C , коэффициенты теплопередачи рассчитывали для стандартного эмалированного оборудования, теплоемкости растворов определяли по эмпирическим формулам с учетом экстраполированных поправок для известных экспериментальных данных [6, 10, 11, 13]. Данные по свойствам растворов корректировали на каждой итерации при условии различия температур более чем на $2,5^\circ\text{C}$. Программа расчета реализована на языке Фортран-IV. Первоначально предполагалось брать смесь маточных растворов со стадий 5 и 9 для возвращения в электролизер, свежую кислоту добавлять не только на вторичное (стадия 7), но и на первичное (стадия 3) высаливание. Однако расчет показал, что оптимум достигается при отсутствии материальных потоков как маточных растворов со стадии 9, направляемых в электролизер, так и свежей кислоты, подаваемой на стадию 2.

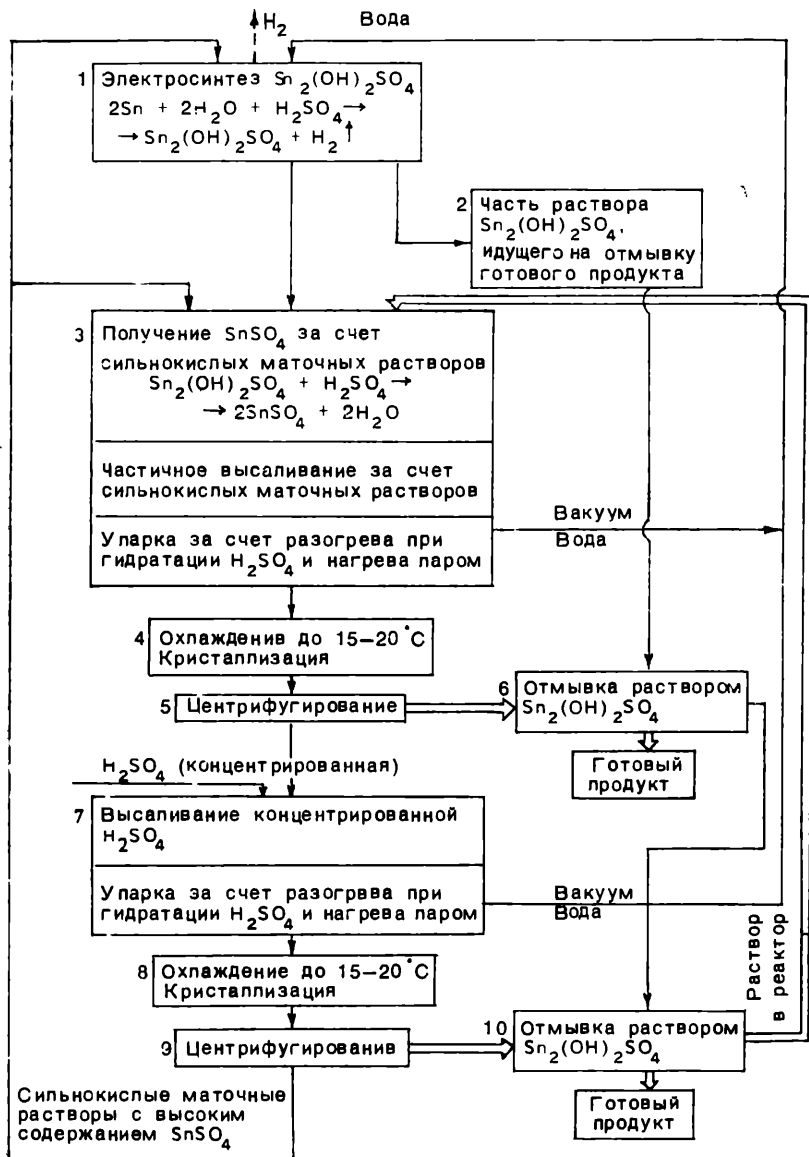


Рис. 3. Структурная схема производства SnSO₄

Слабокислые маточные растворы со стадии 5 подаются как в анодное, так и в катодное пространство электролизера I ступени (рис. 4), и в катодное пространство электролизеров следующих ступеней. При принятых плотностях катодного тока незначительное количество Sn, содержащееся в растворе (3,3—5,2 г/л SnSO_4), осаждается в виде порошка и выбрасывается потоком жидкости и газа в анодное пространство. Конструкция катодного узла способствует этому.

Габариты электролизера (400×400×800 мм) рассчитаны на ток 300 А и выпускаемую промышленностью диафрагму.

Двадцать электролизеров (из них четыре резервных) обеспечивают производительность 300 т/год SnSO_4 и занимают площадь 8 м². Электролизеры сблокированы в четыре группы по четыре электролизера. Число групп выбрано с учетом стоимости оборудования для охлаждения, затрат на охлаждение, количества выделяемого в анолите джоулевого тепла. После прохождения очередной ступени раствор охлаждается в графитовом (или фторопластовом) теплообменнике и подается в анодное пространство следующей ступени (см. рис. 4). Технологический процесс рафинирования проводится в соответствии с линией 1 (рис. 5). Первоначально предполагалось вести процесс по линии 2 — линии оптимальных температур (ЛОТ) процесса. Однако это потребовало бы все электролизеры установить последовательно и обеспечить охлаждение каждого, что привело бы к усложнению конструкции и увеличению стоимости единичного электролизера. Экономический расчет показал, что в данном случае отход от ЛОТ оправдан.

Технологическая схема производства SnSO_4 представлена на рис. 6. В мерник-смеситель 1, содержащий раствор H_2SO_4 с небольшим количеством SnSO_4 ($\rho = 1580\text{—}1620$ кг/м³, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1073\text{—}1157$ г/л, $c_{\text{SnSO}_4} = 3,3\text{—}5,2$ г/л), добавляют из сборника-дозатора 10, 11 отогнанную в ходе упарива-

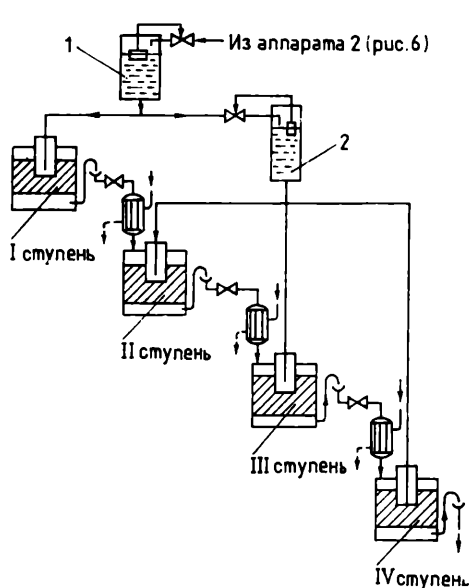


Рис. 4. Схема устройства блока электролизеров:

- 1 — общий поплавковый дозатор;
- 2 — дозатор катализатора II—IV ступеней

ния воду. Из мерника-смесителя разогретый за счет теплоты гидратации H_2SO_4 раствор поступает в блок электролизеров 2, затем в дозатор 1 (см. рис. 4), откуда подается в катодное пространство электролизеров I ступени и в дозатор 2 (см. рис. 4), который обеспечивает заданный расход катализатора на трех других ступенях. Во время приготовления раствора в мернике-смесителе раствор в дозаторы подают из промежуточной резервной емкости. На выходе электролизеров получали раствор $Sn_2(OH)_2SO_4$ ($\rho = (1270 \pm 3)$ кг/м³, $t = 16-22^\circ C$, $C_{Sn_2(OH)_2SO_4} = 348-407$ г/л), который поступает в сборник 7. Из сборника раствор идет на промывку готового продукта на центрифугу 6, фугат собирают в футерованную емкость 4, где уже находятся крепкие маточные растворы после второй ступени высаливания. Содержимое емкости 4 вакуумом забирается в реактор 3. В рубашку подают пар, содержимое доводят до кипения, идет отгон воды. Пары воды конденсируются в графитовом теплообменнике 9 и собираются в вакуум-сборнике. Окончание процесса упарки определяют или по времени или по плотности раствора. После достижения заданной плотности пар выключают, содержимое реактора охлаждают с заданной скоростью для получения крупных кристаллов. При достижении $20^\circ C$ раствор выдерживают при этой температуре в течение 0,5 ч. Образовавшуюся пульпу отжимают на центрифуге. Фугат собирают в футерованную емкость 5, откуда забирают в реактор 8. В реактор загружают свежую H_2SO_4 , включают мешалку. В рубашку реактора подают холодную воду с таким расчетом, чтобы обеспечить скорость охлаждения, благоприятную для получения крупных кристаллов. При достижении $18-20^\circ C$ мешалку выключают, следует отстой 1—1,5 ч. Часть маточных растворов через сифон отбирается в мерник-смеситель 1, где сразу же готовят новую порцию раствора. Пульпу подают на центрифугу, отжимают. Кристаллы промывают раствором из сборника 7; фугат и промывные воды собираются в ем-

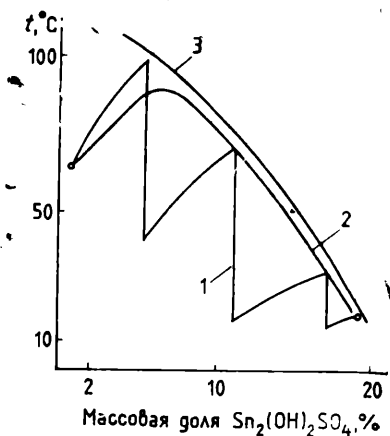


Рис. 5. Технологический режим процесса электрохимического растворения Sn в H_2SO_4 :

1 — принятый режим растворения Sn; 2 — ЛОТ; 3 — растворимость Sn в H_2SO_4

1 — принятый режим растворения Sn; 2 — ЛОТ; 3 — растворимость Sn в H_2SO_4

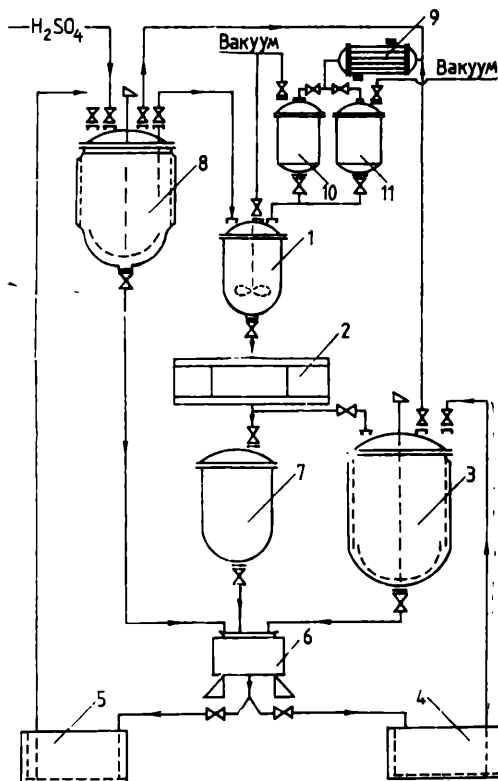


Рис. 6. Технологическая схема производства SnSO_4

кость 4, откуда после опорожнения реактора забираются в последний вакуумом. Цикл повторяется.

Рекомендованные в качестве оптимальных значения концентраций и температур являются расчетными. Лабораторные исследования и испытания* показали совпадение расчетных значений с опытными (таблица). Схема получения продукта в непрерывном варианте не проверялась, однако постадийное воспроизведение процесса дало обнадеживающие результаты.

Данная технология имеет следующие преимущества перед ранее предлагавшимися:

- безотходность, экологическую чистоту, отсутствие значимых промышленных отходов и выбросов;
- отсутствие плановых невозвратных потерь Sn;
- отсутствие в технологии ЛВЖ;

* Испытания проводили по ТУ 6—09—1502—75. Олово (II) сульфат.

**Прогнозируемый и фактический состав маточных растворов
и готового продукта**

Параметр	Значения параметра	
	расчетные	экспериментальные
Маточный раствор после второго высаливания, возвращенный в голову процесса		
$t, ^\circ\text{C}$	18	25
$\rho^{25}, \text{кг/м}^3$	1586	1609
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{г/л} (\%)$	1074 (64,2)	1103 (64,6)
$c_{\text{SnSO}_4}, \text{г/л}$	4,3	5,1
Раствор на входе в блок электролизеров		
$t, ^\circ\text{C}$	63	63
$\rho^{25}, \text{кг/м}^3$	1102	1093
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{г/л} (\%)$	159,3 (14,82)	162,4 (14,93)
$c_{\text{SnSO}_4}, \text{г/л}$	0,92	1,23
Раствор на выходе из блока электролизеров		
$t, ^\circ\text{C}$	19	25
$\rho^{25}, \text{кг/м}^3$	1270	1272
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{г/л} (\%)$	150,3 (9,5)	—
$c_{\text{SnSO}_4}, \text{г/л}$ (в пересчете на $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$)	323	—
$c_{\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4}, \text{г/л} (\%)$	401,3 (18,6)	349,0 (18,3)
Готовый продукт квалификации «ч. д. а» после высаливания маточными растворами (до сушки)		
Массовая доля, %		
основного вещества	98,01	97,53
нерастворимых веществ	—	0,027
тяжелых металлов	—	Не обнаружено
Fe	—	0,0017
Готовый продукт квалификации «ч. д. а» после высаливания свежей H_2SO_4 (до сушки)		
Массовая доля, %		
основного вещества	98,0	99,02
нерастворимых веществ	—	0,004
тяжелых металлов	—	Не обнаружено
Fe	—	0,0004
Объединенный продукт после сушки		
Массовая доля, %		
основного вещества	100	100,2
нерастворимых веществ	—	0,0063
тяжелых металлов	—	Следы
Fe	—	0,0015

отсутствие механических насосов, рациональное планирование схемы с целью перемещения растворов в основном самотеком;

работа в температурных и концентрационных режимах, близких к оптимальным;

снижение требований к чистоте исходного Sn. Наиболее вероятные примеси (соединения тяжелых металлов) оседают в виде шлама в узле синтеза;

небольшие габариты узла синтеза;

исключение возможности присутствия Sn^{4+} ;

незначительное количество Sn в незавершенном производстве;

рациональное использование рабочего и технологического времени при правильном подборе размеров оборудования.

Отсутствие технической возможности осуществить процесс в непрерывном варианте в масштабах больших, чем лабораторные, не позволяет судить о сохранении заданной чистоты продукта на протяжении большого числа циклов. Однако с учетом химизма процессов допустимо предположить, что возможно накопление примесей только Fe в основном вследствие коррозии оборудования. Ионы Fe не соосаждаются с SnSO_4 , но адсорбируются поверхностью кристаллов. Основная масса (~70%) кристаллов готового продукта получается в результате высаливания свежей H_2SO_4 , что дополнительно очищает готовый продукт.

В случае накопления примесей можно предусмотреть осаждение $\text{Sn}(\text{OH})_2$ аммиаком в реакторе 3 (см. рис. 6). Отмытый декантацией продукт растворяется в разбавленной H_2SO_4 до получения исходного раствора, уже свободного от примеси Fe. Процесс очистки является частью принятой технологии SnSO_4 . Можно ожидать, что подобную очистку нужно проводить один раз для нескольких десятков циклов (по аналогии с действующим производством $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

К недостаткам технологии следует отнести относительно высокий удельный расход электроэнергии (недостаток всех электрохимических технологий) и высокие требования к соблюдению технологии.

В целом предлагаемую технологию можно считать отвечающей всем требованиям, предъявляемым к современным безотходным технологиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 281440 СССР, МКИ С 01 g 19/00.
2. А. с. 414194 СССР, МКИ С 01 G 19/00.
3. А. с. 202904 СССР, МКИ С 01 g.
4. Пат. 2726929 США, МКИ³ И-23-117.
5. Кузьмин В. Г. Очистка промышленных выбросов и техника безопасности. М.: Наука, 1977. № 8. С. 23.

6. Marignac C. // Ann. Mines. 1957. 5, № 12. P. 1, 54, 74.
 7. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. 4. С. 794—797.
 8. Donaldson I. D., Wissek W. // J. Amer. Chem. Soc. № 3. P. 4000.
 9. Koglein W. // Kurzes Handbuch Chem. Göttingen. 1954. P. 10.
 10. Gmelinhandbuch, Linn. 1968. 2. P. 59.
 11. Collis G., Nebergal W., Loder H. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. 103. P. 3724—3725.
 12. Ito T., Abe M. // Kadvo Kadaki Zasshi. 1960. 63. P. 704.
 13. Discher C. A. // J. Electrochem. Soc. 1983. 100. P. 45.
 14. Gordon G., Brubaker C. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. 82. P. 4448—4450.
-

Стандартизация, технико-экономические исследования

УДК 54-4 : (083.72)

ВОПРОСЫ НАУЧНОЙ ТЕРМИНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

Т. Г. МАНОВА, С. Л. ЗЕЛИЧЕНОК, Н. Л. АБХАЗИ

Вопросам создания и применения единых научных принципов терминологии придается в настоящее время большое значение. Номенклатура химических соединений является важной, информационно емкой, сложной областью современной научной терминологии. Без освоения принципов наименования химических соединений невозможно изучение химии, чтение специальной литературы, устное и письменное общение между химиками в пределах одной страны и разных стран, ведение нормативно-технической документации (НТД), обработка информации с помощью вычислительной техники.

Современное развитие промышленности химических реактивов характеризуется не только количественными, но и качественными изменениями, ассортимент реактивов непрерывно пополняется новыми веществами, принадлежащими к самым разнообразным классам химических соединений. Научно-технический прогресс порождает, кроме того, и новые области применения известных продуктов, что способствует выпуску соединений новых марок и квалификаций. Однако рост номенклатуры приводит к тому, что в документации, в том числе и в НТД, часто используют различные названия одного и того же вещества. Это создает трудности при планировании и учете, ценообразовании, ведении Общесоюзного классификатора продукции, и поэтому все более актуальным становится вопрос, связанный с упорядочением терминологии химических соединений и в первую очередь химических реактивов и особо чистых веществ, охватывающей ~20000 наименований неорганических и органических соединений.

Работы по усовершенствованию и стандартизации химической номенклатуры ведутся в рамках терминологических

комиссий ИЮПАК и реферативного журнала «Chem Abstracts» (СА).

«Идеальным» вариантом терминологических правил бы такие, согласно которым каждому химическому соединению можно придать только одно систематическое наименование, точно отражающее его состав и, по возможности, структуру. Тем не менее своей основной задачей комиссии ИЮП считают не создание новой единой системы номенклатуры, упорядочение применения существующих, совершенно справедливо полагая, что никакая номенклатура не может быть создана без учета сложившихся традиций. Этим и объясняется множество допустимых традиционных и тривиальных наименований во всех классах неорганических и органических химических соединений, а также существование наименований, составленных по различным номенклатурным системам. При этом авторам предоставляется право выбирать своему усмотрению наиболее подходящее к конкретному случаю наименование [1]. Подробный анализ этих правил сделан в ряде публикаций [2—8].

Необходимо отметить, что в правилах ИЮПАК недостаточно четко разработаны способы наименований многоатомных спиртов, линейных полиэфиров, отсутствуют номенклатурные правила для нового большого класса соединений, например, краун-эфиров. Тем не менее эти правила имеют огромное значение в развитии номенклатуры химических соединений, так как в них впервые воедино собраны все возможные варианты систематических наименований, очерчивая круг допустимых тривиальных наименований.

Хотя правила ИЮПАК одобрены и рекомендованы к применению почти всеми странами мира, многие авторы, в своих публикациях, а также ведущие зарубежные фирмы, в своих каталогах употребляют старые традиционные наименования (табл. 1).

Следует отметить, что в СССР до сих пор не решены вопросы адаптации к русскому языку правил ИЮПАК, написанных на английском языке. Например, употреблять ли 2-бутен, бут-2-ен или бутен-2; натрий хлорид, хлорид натрия или натрий хлористый; метиловый эфир уксусной кислоты или метилацетат и многие другие — единого мнения по этим вопросам пока нет.

Наиболее близко к «идеальному» варианту терминологических правил подходит практика справочных указателей СА. Основное отличие номенклатуры СА от номенклатуры, предложенной ИЮПАК, заключается в отказе от тривиальных традиционных наименований большинства химических соединений и построений систематического наименования только по одной выбранной номенклатурной системе. Однако эти

Примеры наименований органических соединений

По каталогам зарубежных фирм	По правилам ИЮПАК
4'-Ацетоксиацетофенон	4-Ацетилфенилацетат
1-Ацетокси-1,3-бутадиен	1,3-Бутадиенилацетат
4-Ацетокси-2-бутанон	3-Оксобутилацетат
3-Ацетоксипиридин	3-Пиридилацетат
2-Ацетоксиэтанол	2-Гидроксипиридилацетат
1-Ацетокси-2-этоксипиридин	2-Этоксипиридилацетат
4-Гидроксиакридин	4-Акридинол
4-Гидроксибензилцианид	4-Гидроксифенилацетонитрил
4-(Гидроксиметил)пиридин	4-Пиридилметанол
4-Пиридилкарбинол	»
2-Гидрокси-6-метилпиридин	6-Метил-4-пиридинол
4-Гидроксипиперидин	4-Пиперидинол
2-Гидроксипиридин	2-Пиридинол
8-Гидроксихинальдин	2-Метил-8-хинолинол
8-Гидроксихинолин	8-Хинолинол
Диэтилкетон	3-Пентанон

Таблица 2

Примеры наименований органических соединений

Структурная формула	Наименование	
	употребляемое в СА	по правилам ИЮПАК (тривиальное)
	2,2-Диметокси-1,2-дифенилэтанон	2,2-Диметокси-2-фенилацетофенон
	1,3,5-Тетраазатрицикло[3,3,1,1 ^{3,7}]-декан	Гексаметилен-тетраамин, (Уротропин)
	6,7,9,10,17,18,20,21-Октагидродибензо[<i>b, k</i>]-[1,4,7,10,13,16]-гексаоксациклоокта-децин	Дибензо-18-краун-6

приводит к появлению необычных, труднопроизносимых громоздких в написании наименований (табл. 2).

Исходя из всего сказанного, мы считаем, что правила которые могут быть использованы в современной отечественной справочной литературе и НТД, должны соответствовать современному уровню химической науки; быть как можно более унифицированными; обеспечивать химическому соединению одно наименование; не приводить к значительной ломке существующей номенклатуры; быть по возможности краткими, удобно произносимыми и записываемыми и легко подвергаться машинной обработке. При этом отклонения от международных наименований химических соединений, связанные с адаптацией к русскому языку, должны быть минимальными.

НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На ранней стадии развития химической науки простым веществам и соединениям давали случайные, тривиальные, несистематические названия. Происхождение таких названий связано с природными источниками, из которых получены данные вещества, со способами получения, с именами ученых, получивших эти соединения, например: кетон Михлера, кислота Карро, муравьиная кислота, лимонная кислота, виноградная кислота, Глауберова соль и т. д.

С развитием химической науки во второй половине XVIII в. появилась номенклатура химических соединений, основанная на принципе, согласно которому название вещества должно отражать его состав. В те времена относительно исследованы были только неорганические соединения. Наименования для них подбирали, исходя из представлений о том, что вещество имеет электроположительную и электроотрицательную части, и формировали их с помощью суффиксов, окончаний и приставок: «-ид», «-ат», «-ит», «-истый», «-атый», «орто-», «мета-», «пер-», «гипо-» и т. д. Применение этих частиц не было строго определено и приводило к путанице и разночтениям. Введение систематических наименований для всех классов неорганических веществ разрешило бы эту проблему. Однако именно в неорганической химии очень сильны традиции и химики во всем мире с большой неохотой отказываются от привычных традиционных наименований. Тем не менее новым соединениям следует давать систематические наименования.

В неорганической химии основное значение имеют две номенклатурные системы: номенклатура присоединения и координационная. Каждая система имеет набор определенных правил для составления наименования. Каков бы ни был тип номенклатуры, наименования складываются из наименований элементов, их производных, суффиксов и умножающих префиксов.

В номенклатуре присоединения состав простых соединений описывают, последовательно перечисляя элементы, группы элементов или их производные вместе с числительными префиксами. Эта номенклатура применяется для многих классов неорганических соединений.

Координационную номенклатуру в ее первоначальном значении применяли для соединений, у которых к центральному атому А присоединяли другие атомы или группы в количестве, превышающем то, которое соответствовало классической валентности атома А. Принципы этой номенклатуры позволяют достаточно хорошо описать и другие классы соединений, например кислот и солей. Это дает возможность унифицировать правила, уменьшает расхождения в наименованиях. Очевидно, что со временем приемы координационной номенклатуры будут приобретать все большее значение.

В настоящее время существуют различные способы построения наименований оксидов и гидроксидов (табл. 3). Наименование оксида или гидроксида состоит из двух частей: наименования электроположительной части и слова «оксид» или «гидроксид» соответственно.

В английском варианте правил вслед за письменным наименованием электроположительной части следует слово «оксид», т. е. прочтение формулы идет слева направо.

Один из вариантов в русском языке предполагает прочтение формулы справа налево, причем за словом «оксид» (или «гидроксид») следует наименование электроположительной части в родительном падеже. Другие ученые отдают предпочтение английскому варианту. Замена слова «окись», принятого в отечественной химической школе, на «оксид» не вызывает возражений. Мы считаем, что предпочтение следует отдать английскому варианту как общепринятому в справочной литературе.

Представляет интерес рассмотреть способы выражения состава оксидов и гидроксидов. Правила ИЮПАК предлагают три возможности: с помощью умножающих префиксов; по системе Штока, указывая в скобках после наименования элемента степень его окисления, и по системе Эванса—Баскетта, указывая заряд иона в скобках после наименования иона. Мы предлагаем для простых оксидов и гидроксидов элементов с переменной валентностью указывать стехиометрические соотношения с помощью системы Штока, а для сложных оксидов и гидроксидов дополнительно в скобках указывать соотношение входящих компонентов. Это значительно упрощает прочтение и написание наименований оксидов и гидроксидов с дробным соотношением компонентов и соединений нестехиометрического состава.

Номенклатура кислот имеет давние традиции. Так, для наименования кислот с различной степенью окисления кисло-

Примеры наименований неорганических оксидов и гидроксидов

Формула соединения	Наименование			
	рекомендуемое ИЮПАК		принятое в подотрасли химических реактивов	рекомендуемое авторами
	в английском варианте	с адаптацией к русскому языку		
MgO	Магний оксид	Оксид магния	Магний окись	Магний оксид
MnO	Марганец (II) оксид Марганец оксид	Оксид марганца	Марганец (II) окись	Марганец (II) оксид
MnO ₂	Марганец (IV) оксид Марганец диоксид	Диоксид марганца	Марганец (IV) окись	Марганец (IV) оксид
Cr ₂ CuO ₄	Дихром медь тетраоксид Хром (III) медь (II) тетраоксид	—	Медь (II) - хром (III) окись (1 : 2)	Медь (II) хром (III) оксид (1 : 2 : 4)
Mg _x Co _(1-x) O	—	—	Магний-кобальт (II) окись	Кобальт магний оксид [(1-x) : x : 1]
Mo _{0,3} PbW _{0,7} O ₄	0,3-Молибден свинец 0,7-вольфрам тетраоксид	—	Молибден (IV)-вольфрам (IV) свинец (IV) оксид (0,3 : 0,7 : 1)	Вольфрам (IV) молибден (IV) свинец (IV) оксид (0,7 : 0,3 : 1 : 4)
Li _{0,5} WO ₃	0,5-Литий вольфрам триоксид бронза	—	Литий вольфрамная бронза	Вольфрам литий оксид (1 : 0,5 : 3)-бронза
P ₂ O ₅	Дифосфор пентаоксид Фосфор (V) оксид	Оксид фосфора (V)	Фосфор (V) окись	Фосфор (V) оксид
AlCa ₂ (OH) ₇	Алюминий дикальций гептагидроксид	Гептагидроксид алюминия дикальция	Алюминий-кальций гидроксид (1 : 2)	Алюминий кальций гидроксид (1 : 2 : 7)

тообразующего элемента применяют различные суффиксы и префиксы, что сложно для запоминания. Систематические наименования кислот хорошо описываются с помощью номенклатуры комплексных соединений, однако это приводит к необычным наименованиям, например, водород триоксонитрат для азотной кислоты. Поэтому в современной номенклатуре для широко известных кислот сохранены старые традиционные наименования и только для мало распространенных кислот, таких, как H_2MnO_4 , H_3MnO_4 , H_2ReO_4 , $HReO_3$, H_3ReO_4 , $H_4Re_2O_7$, H_3ReO_5 , рекомендуются систематические наименования: тетраоксомарганцовая(VI) кислота, тетраоксомарганцовая(V) кислота, тетраоксорениевая(VI) кислота, триоксорениевая(V) кислота, тетраоксорениевая(V) кислота, гептаоксодирениевая(V) кислота, пентаоксорениевая(VII) кислота соответственно.

Номенклатура солей тесно связана с номенклатурой кислот. Для солей широко известных кислот сохранены традиционные наименования и только для новых и редких солей применяют систематические наименования. До последнего времени в отечественной литературе и НТД обозначение аниона в солях давали в форме прилагательного (азотнокислый, сернокислый, хлористый и т. д.). Не вызывает сомнений, что обозначать анион следует в виде его краткой формы: хлорид, нитрат, сульфат и т. д. Мы предлагаем внести изменения и в существующую в подотрасли практику наименований «основных» и «кислых» солей, рассматривая их как двойные соли, помещая префиксы «гидро-», «дигидро-», обозначающие количество атомов водорода, перед наименованием анионов. Способы выражения стехиометрических соотношений компонентов в солях аналогичны рассмотренным ранее для оксидов.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В основу научной классификации и номенклатуры органических соединений положена теория химического строения А. М. Бутлерова. Составление наименования органического соединения проводят согласно правилам ИЮПАК [1, 2, с. 197].

Важным этапом в процессе составления наименования является выбор номенклатурной системы. Дело в том, что одному и тому же соединению может соответствовать несколько наименований по разным номенклатурным системам. Чтобы избежать этого, следует иметь строгие правила применения каждой системы.

В правилах ИЮПАК и СА существуют следующие номенклатурные системы: заместительная, радикально-функциональная, присоединительная, заменительная, номенклатура ансамблей идентичных структур и др.

В основе заместительной номенклатуры, широко распространенной в органической химии, лежит принцип замещения атомов водорода в структуре, являющейся основой названия, другими атомами или химическими группами. Некоторые характеристические группы в этой номенклатуре могут быть обозначены только префиксами [1, 2, с. 199], другие — префиксами и суффиксами [1, 2, с. 205].

При применении радикально-функциональной номенклатуры главной характеристической группе дают название соответствующего функционального класса, перед которым помещают название органического радикала. Все остальные функциональные группы называют в виде префиксов. С помощью радикально-функциональной номенклатуры можно составить наименование галогенпроизводных углеводородов, спиртов, простых эфиров, кетонов, нитрилов, азидов, гидропероксидов и др. Во избежание многозначности применение радикально-функциональной номенклатуры должно быть строго ограничено.

Широкое распространение, особенно в практике СА, получила номенклатура объединения (конъюнктивная). Номенклатуру объединения можно применять, когда главная функциональная группа находится в ациклической части соединения, которая углерод—углеродной связью связана с циклической частью. Каждое из объединяемых названий сохраняется, причем название циклической части помещают непосредственно перед названием ациклической. Для упрощения правил мы предлагаем значительно ограничить применение этой номенклатуры и использовать вместо заместительную номенклатуру.

Заместительная номенклатура распространяется на гетероциклические и ациклические структуры, содержащие гетероатомы. Эту номенклатуру применяют в тех случаях, когда построение наименований с помощью других систем становится затруднительным. Однако следует отметить, что правила ИЮПАК недостаточно четко очерчивают рамки применения заместительной номенклатуры. Например, соединение $\text{NOSN}_2\text{CH}_2\text{OSN}_2\text{CH}_2\text{OSN}_2\text{CH}_2\text{OH}$, содержащее всего два гетероатома, предлагается называть по заместительной номенклатуре, т. е. 3,6-диоксаоктан-1,8-диол. В правилах же, описывающих эту номенклатуру, указано, что ее следует применять в сложных соединениях, содержащих не менее четырех гетероатомов.

Номенклатуру ансамблей идентичных структур применяют, когда имеются одинаковые звенья, содержащие функциональные группы, обозначаемые суффиксами, и эти звенья связаны двух- или поливалентным радикалом. Наименования сложных радикалов образуют сочетанием наименований индивидуальных радикалов.

Каждая номенклатурная система имеет набор определенных довольно сложных правил и критериев, с помощью ко-

торых последовательно формируют наименование органического соединения.

Если в химической литературе применение различных номенклатурных систем возможно при условии, что эти названия правильно и однозначно описывают структуру соединения, то при составлении различного рода справочников и НТД это недопустимо.

Выбор оптимальной номенклатурной системы является сложным процессом, поэтому необходимо выработать общие подходы, позволяющие однозначно называть химическое соединение. Например, для первичных аминов азотсодержащих гетероциклических соединений правила ИЮПАК предлагают три способа наименования: добавлением суффикса «-амин» к названию радикала или к названию основы соединения и добавлением префикса «амино-» к названию основы соединения. При этом нет четких указаний, когда применять тот или иной способ. Мы считаем, что в данном случае возможно отступление от общих правил построения наименований, т. е. наименование первичного амина следует составлять, добавляя префикс «амино-» с указанием его положения к наименованию основы соединения.

Для некоторых классов соединений существующая в подотрасли химических реактивов номенклатура значительно отличается от принятой в мире, в том числе в странах-членах СЭВ. Так, например, в подотрасли применяется до настоящего времени наименование «метилвый эфир уксусной кислоты». На наш взгляд, предпочтение следует отдать общепринятому наименованию «метилацетат», так как оно значительно короче и легче подвергается машинной обработке.

В заключение следует добавить, что терминологические правила не являются раз и навсегда установленными, они будут совершенствоваться и уточняться вместе с развитием науки.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1979, 1983. 1—3.
2. Лидин Р. А. и др. Основы номенклатуры неорганических веществ. М.: Химия, 1983.
3. Бокий Г. Б., Голубкова Н. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. 28, № 3. С. 3.
4. Баранник В. П. // Там же. С. 9.
5. Степин Б. Д., Лидин Р. А. // Там же. С. 17.
6. Потапов В. М. // Там же. С. 21.
7. Проскурина М. В. // Там же. С. 29.
8. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983.

ОБ ОБЕСПЕЧЕНИИ СЫРЬЕМ КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Н. С. РОДНЯНСКАЯ, И. А. ГУЛЯЕВ, В. П. КАЛИНИН

В современной химической и нефтеперерабатывающей промышленности катализ является основным способом осуществления химических превращений. Непрерывно расширяется также применение катализаторов и вне сферы химического производства, например для обезвреживания промышленных выбросов предприятий и отработанных газов двигателей внутреннего сгорания, для подготовки технологических газов [1]. Так, в общем объеме валового национального продукта США катализаторы и вещества, прямо или косвенно получаемые при каталитических реакциях, составляют 10—15% [2].

Эффективность каталитических процессов (выход и качество целевых продуктов, длительность работы катализаторов, расход сырья и энергоресурсов) определяется прежде всего качеством катализаторов (активность, селективность и др.), которое зависит, в свою очередь, от качества сырья, используемого для их приготовления. Однако до последнего времени сырьевому обеспечению катализаторных производств в нашей стране не придавалось должного значения и лишь сейчас, в условиях резкой интенсификации промышленных производств, этот вопрос встал достаточно остро.

Следует отметить, что проблема производства «чистого» сырья приобретает все большее значение для многих отраслей народного хозяйства. Степень обеспечения таким сырьем составляет в настоящее время лишь 65%, несмотря на то, что объем производства продуктов реактивной квалификации за последние 20 лет возрос более чем в 5 раз. В связи с этим очевидна необходимость поиска эффективных путей рационального применения реактивов, в том числе и в катализаторных производствах, особенно крупнотоннажных.

Известно [3], что одной из причин снижения активности катализаторов являются примеси в технологическом сырье (хлориды, сульфаты, As, P, тяжелые металлы и др.), которые, сорбируясь на поверхности катализатора и вступая с ним в реакцию, изменяют его свойства. В связи с этим сырье перед подачей в реактор подвергают тщательной очистке [4]. Как правило, количество ядов, достаточное для отравления катализатора, очень мало, при этом действие их часто необратимо. Например, для Ni в реакциях гидрирования ион CN^- ядовит в концентрации $\sim 10^{-6}\%$, H_2S в концентрации $\sim 10^{-4}\%$ и т. д. [5].

Каталитические яды могут попадать в катализатор не только из конвертируемой смеси, подаваемой в реактор, но и с сырьем, которое используется для приготовления катализатора [6—9]. В этом случае катализаторы могут частично дезактивироваться еще до начала их использования, что приводит к ухудшению эксплуатационных показателей каталитических производств в целом. Особенно сильно использование загрязненного сырья для катализаторов сказывается в крупнотоннажных производствах, таких, как производства окиси этилена, полиэтилена, винилхлорида, нитрила акриловой кислоты, стирола, аммиака, метанола и др. Так, эксплуатационные характеристики железооксидного катализатора в производстве стирола в значительной степени зависят от квалификации сырья ($FeSO_4$), используемого при получении контакта. Согласно данным табл. 1 замена $FeSO_4$ реактивной квалификации на технический в производстве катализатора приводит к снижению конверсии этилбензола на 4—20%, а

Таблица 1

Зависимость каталитической активности катализатора дегидрирования этилбензола от квалификации сырья, используемого для его приготовления, и температуры прогрева катализатора (время прогрева 4 ч)

Квалификация $FeSO_4$	400°C		800°C	
	Конверсия этилбензола*, %	Селективность*, %	Конверсия этилбензола*, %	Селективность*, %
«ч.», ГОСТ 4148—77	68,0	90,0	67,8	90,0
«техн.», ГОСТ 6981—75, с. 1	48,0	74,0	46,0	72,5
«техн.», Ждановского металлургического комбината	58,0—64,0**	87,0—88,0**	60,9—62,4**	85,0—85,5**

* По ТУ 38—103404—78 конверсия этилбензола должна быть $\geq 66,0\%$. селективность катализатора $\geq 90,0\%$.

** В зависимости от партии сырья.

селективности железооксидного контакта — на 2—16%. Учитывая производительность аппаратов по производству стирола, такое снижение селективности приведет к перерасходу этилбензола примерно на 3000 т в год или уменьшению выпуска стирола на сумму ~13,8 млн. руб/год.

В техническом FeSO_4 не нормируется ряд примесей (табл. 2), таких, как хлориды и щелочные металлы, оказывающих отравляющее действие на катализатор. Использование в синтезе катализатора более чистого сырья (отдельные партии технического продукта Ждановского металлургического комбината), содержащего меньше хлоридов и щелочных металлов, приводит к увеличению конверсии этилбензола, повышению селективности (см. табл. 1). Однако, несмотря на то, что по содержанию примесей отдельные партии FeSO_4 Ждановского комбината и приближаются к FeSO_4 реактивной квалификации, катализаторы, приготовленные с его использованием, все же уступают таковым на основе реактив-

Таблица 2

Качество FeSO_4 реактивной квалификации, технического и рекомендуемого для производства катализатора дегидрирования этилбензола

Показатели качества, %	Реактивной квалификации (ГОСТ 4148—77)		Технический		«Для катализаторов»
	ч. д. а.	ч.	ГОСТ 6981—75, с. 1	Ждановского металлургического комбината (по анализам отдельных партий)	
Массовая доля основного вещества примесей, не более	98,0	95,0	47,0	96,5	97,0
железа (III) марганца	Не нормируется			0,06 0,05	0,2 0,1
меди	0,005	0,001	Не нормируется	0,01	0,04
мышьяка	0,00005	0,00005	»	0,00005	0,00005
щелочных и щелочноземельных металлов свободной серной кислоты хлоридов	0,1	0,2	То же 1,0	0,02 1,4	0,03 0,3
	0,03	Не нормируется			
нерастворимых в воде веществ	0,002	0,005	Не нормируется	0,004	0,002
	0,01	0,02	1,0	0,1	0,02

ного продукта. Присутствие в технических продуктах значительного количества свободной H_2SO_4 , по-видимому, сказывается как на общей активности катализатора, так и на его термостабильности. Причины такого влияния H_2SO_4 на некоторые катализаторы известны: блокировка активных центров катализатора сульфат-ионами и взаимодействие кислоты с основными компонентами системы с образованием нестабильных соединений, которые разлагаются в условиях эксплуатации [8], что сказывается на механической прочности и сроках службы катализатора.

Рассмотрим еще один пример. В качестве носителей активных компонентов катализаторов часто применяют Al_2O_3 , для производства которого требуется $Al(OH)_3$ реактивной квалификации. Отдельные партии технического $Al(OH)_3$ Павлодарского алюминиевого завода по содержанию некоторых примесей не уступают продукту реактивной квалификации (табл. 3), по содержанию же сульфатов они сильно отличаются: в отдельных партиях технического $Al(OH)_3$ сульфатов в четыре раза больше, чем в реактиве квалификации «ч.». Существует прямая зависимость активности катализаторов на основе Al_2O_3 , в частности катализатора конверсии оксида углерода, от содержания сульфатов, хлоридов и других примесей в сырье, используемом при приготовлении катализаторов [8].

Таблица 3

Качество $Al(OH)_3$ реактивной квалификации и технического $Al(OH)_3^*$ Павлодарского алюминиевого завода

Показатели качества, %	Реактивной квалификации (ГОСТ 11841-76)		Технический, Павлодарского завода			
	ч. д. а.	ч.	по ТУ 43-5-128-79	1 партия	2 партия	3 партия
Массовая доля основного вещества примесей, не более	98,0	97,0	Не нормируется	97,08	97,56	96,40
калия, натрия, кальция, магния	0,2	0,5	0,6	0,36	0,32	0,49
железа	0,002	0,005	0,04	0,004	0,005	0,015
тяжелых металлов	0,002	Не нормируется	Не нормируется	0,002	0,002	0,002
кремневой кислоты	0,05	0,25	0,2	0,4	0,4	0,4
сульфатов	0,005	0,05	Не нормируется	0,2	0,2	0,2
хлоридов	0,002	0,005	»	0,005	0,005	0,005

* Анализ выполнен во ВНИИРеактивэлектрон.

Таким образом, как показывают приведенные данные производство катализаторов вполне обоснованно ориентировано на использование сырья реактивной квалификации. То же время очевидна возможность замены некоторых видов реактивов на аналогичное техническое сырье с предварительной очисткой его от мешающих примесей. В ряде случаев использование реактива в производстве катализатора вызвано отсутствием сведений по фактическому содержанию примесей в техническом сырье.

В связи с вышеизложенным становится очевидной необходимость разработки и выпуска продукции новой квалификации «для катализаторов», качественные показатели которой являются промежуточными между показателями продукта реактивной квалификации и технического продукта. В этом направлении уже сделаны первые шаги. В группе технических продуктов ГОСТ 13869—68 выделена подгруппа «очищенный», куда входят и продукты квалификации «для катализаторов». В настоящее время такой квалификации выпускаются оксид марганца (ТУ 6-09-3798—74), молочная кислота (ТУ 6-09-1269—77), свинец (II, IV) оксид (ТУ 6-09-3359—74) и некоторые другие продукты [10]. Кроме того, ВНИИРеактивэлектрон совместно с ГИАПом разработал новую технологию крупнотоннажного производства меди (II) карбоната дигидроксида квалификации «для катализаторов» (ТУ 6-09-4016—78), используемой в качестве исходного сырья при получении катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода и синтеза метанола. Однако этого недостаточно. Для расширения круга продуктов этой квалификации, используемых в производстве катализаторов, необходима разработка специальных технических требований к ним. Применение таких продуктов будет выгодно и потребителям, поскольку цена очищенного технического сырья будет ниже цены сырья реактивной квалификации, что, в свою очередь, скажется на себестоимости катализатора.

Работа по созданию требований к сырью «для катализаторов» имеет несколько особенностей. Большинство современных катализаторов представляет собой сложные многокомпонентные системы. Зачастую тот или иной реактив, являющийся сырьем для катализатора, очищают согласно требованиям от примеси, которая вводится затем в качестве одного из компонентов этого катализатора. Следовательно, выработка требований к продукту квалификации «для катализаторов» позволит при организации нового или расширении действующего производства реактива отказаться от ряда операций очистки не только от примесей, не влияющих на каталитическую активность, но и от компонентов, которые затем вводятся в состав катализатора, что уменьшит затраты на его производство. Кроме того, учитывая, что катализаторы, как

правило, перед использованием подвергают термообработке при 300—500°C и выше, отпадает необходимость нормирования в сырье «для катализаторов» некоторых соединений, например ионов NH_4^+ , нестабильных при высоких температурах.

Создание производства продуктов квалификации «для катализаторов» экономически выгодно на предприятиях, потребляющих эту продукцию в больших количествах. В первую очередь это связано с тем, что обычно в производстве катализаторов используют растворы солей. Поэтому на вновь создаваемых производствах, например на производстве FeSO_4 , из существующих в настоящее время шести стадий технологического процесса: нейтрализация, фильтрация, выпарка, кристаллизация, центрифугирование и фасовка — останутся лишь первые две, что приведет к повышению эффективности производства.

Нами произведен расчет ожидаемого годового экономического эффекта \mathcal{E} от перевода потребителя на применение раствора FeSO_4 вместо кристаллического продукта реактивной квалификации по формуле

$$\mathcal{E} = (C_1M + EK_1) - (C_2M + EK_2),$$

где C_1, C_2 — себестоимость 1 т продукции до и после внедрения; K_1, K_2 — капитальные вложения до и после внедрения; E — нормативный коэффициент эффективности; M — мощность производства.

В соответствии с расчетом $\mathcal{E} = 61,2$ тыс. руб.

Работа по созданию сырья квалификации «для катализаторов» должна вестись организациями, разрабатывающими технологию производства химических реактивов, в тесном сотрудничестве с организациями-разработчиками технологии производства катализаторов, причем последние должны определять уровень примесей в сырье.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тюкова О. А. // Хим. пром-сть за рубежом. 1982. 10. С. 35.
2. Катализ в промышленности / Под ред. Б. Лича. М.: Мир, 1986. 1.
3. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979.
4. Караваев М. М. и др. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1985.
5. Захарьевский М. С. Кинетика и катализ. Л.: Изд-во ЛГУ. 1963.
6. Будкина О. Г. и др. // Тр. ГИАП. 1975. Вып. 35. С. 27.
7. Joung P. W., Clark C. B. // Chem. Eng. Progr. 1973. 69, № 5. P. 69.
8. Сухоручкина Л. А. и др. // Хим. пром-сть. 1981. № 2. С. 35.
9. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
10. Химические реактивы и высокочистые химические вещества: Каталог. М.: Химия, 1983.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 4-ГИДРОКСИИЗОФТАЛЕОВОГО АЛЬДЕГИДА. *Должникова Е. Е., Покровская И. Е., Полонова Р. В.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 6.

Описан усовершенствованный метод получения 4-гидроксиизофталевого альдегида, основанный на реакции хлорметилирования салицилового альдегида с последующим окислением гексаметилентетрамином полученного хлорметильного производного. Табл. 2, библиогр.: 3 назв.

УДК 547.298.1.07

СИНТЕЗ АМИДОВ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ. *Иванов О. В., Дзюмжо В. М., Виталина Е. Г., Казакова Т. С., Зайцева Е. С.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 9.

Изучено взаимодействие высших жирных кислот с мочевиной при различных условиях проведения реакции. Разработан метод получения амидов высших жирных кислот взаимодействием соответствующей кислоты и мочевины в среде формамида. Выход продукта 69—72%. Табл. 4, рис. 1, библиогр.: 13 назв.

УДК 547.545

УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ 4-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДА. *Дзюмжо В. М., Иванов О. В., Красавин И. А., Романова И. Б., Муратова Н. А., Чернышова Т. В., Евдокимова Н. Н.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 14.

Для уменьшения содержания Сг в сточных водах производства 4-нитробензальдегида окислением 4-нитротолуола хромовым ангидридом в смеси уксусного ангидрида и концентрированной H_2SO_4 предложено осажать соединения Сг добавлением этилацетата к реакционной массе. Удаётся выделить в твердом виде 96—97% Сг, снизив содержание его соединений в сточных водах с 1,2 до 0,044 кг на 1 кг готового продукта с одновременным уменьшением количества сточных вод со 110—120 до 56 л на 1 кг готового продукта и исключением из них кислоты. Выход 4-нитробензальдегида с массовой долей основного вещества $\geq 98\%$ составляет 60%. Табл. 2, библиогр.: 6 назв.

УДК 547.245.07

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДИОКСА-2-СИЛАЦИКЛОАЛКАНОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ДИОЛАМИ. *Недогрей Е. П., Мусавиров Р. С., Рахманкулов Д. Л.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 17.

Взаимодействие 1,3-диокса-2-силациклоалканов с альдегидами и кетонами приводит к циклическим ацеталам с выходом 98%. Наличие *gem*-диметильных заместителей в 4-положении цикла и фенильной группы у атома Si циклических эфиров ортокремневой кислоты способствует протеканию реакции. Повышение температуры до 80°C и

использование в качестве катализатора H_2SO_4 снижает выход 1,3-диоксанов. Реакцией кремнийорганических ацеталей с диолами получены 1,3-диокса-2-силациклогексаны и соответствующие диолы. Повышение температуры и применение кислотного катализатора снижают концентрацию образующегося 1,3-диокса-2-силациклогексана. Табл. 4, библиогр.: 14 назв.

УДК 546-482.07 : 66.023
66.023 : 532.517.4

ДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОТОЧНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ОСОБО ЧИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. *Компаниец В. З., Ефремов А. А., Гринберг Е. Е., Коноплев А. А., Потапова Е. В.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 26.

Рассмотрены общие принципы моделирования химико-технологических процессов синтеза неорганических веществ из элементоорганических соединений, осуществляемых в проточных химических реакторах. Показано, что одним из способов улучшения характеристик технологических процессов и свойств получаемых продуктов является уменьшение соотношения характерных времен смешения и химической реакции, которое может быть осуществлено интенсификацией процессов переноса, обусловленной рециркуляционным характером течения. Сравниваются характеристики модельного процесса для реакторов со спутным и радиальным вводами и реактора с развитой зоной рециркуляции. Рис. 5, библиогр.: 11 назв.

УДК 621.365.55 : 546.821'28-148

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ ЗОЛЕЙ. *Глухан Р. И., Бессарабов А. М., Шимичев В. С., Рябенко Е. А., Шалумов Б. З.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 32.

Экспериментально определены диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость ϵ' и коэффициент диэлектрических потерь ϵ'') семи поликомпонентных силикатных зольей на частоте 2375 МГц. На примере бинарных зольей исследована зависимость диэлектрических свойств от состава золя. Показано, что добавка 2—5% $V(OH)_3$, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ незначительно влияет на ϵ' и ϵ'' . В случае согидролиза эфиратов Si и Ti диэлектрические свойства образующегося золя и других исследованных систем в значительной мере различаются. Табл. 2, рис. 2, библиогр.: 7 назв.

УДК 546.281-31 : 66.046

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЭТОКСИЛЬНЫХ И ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КРЕМНЕЗЕМА И КОМПОЗИЦИИ НА ЕГО ОСНОВЕ. *Семенов В. А., Шалумов Б. З., Глухан Р. И.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 38.

Кинетика процессов дегидроксилирования и дезтоксификации при термообработке SiO_2 и свинецсиликоксановой композиции изучена с помощью хроматографического анализа продуктов пиролиза. Ма-

математическое моделирование с учетом всех термодинамически возможных реакций и их выхода ($\geq 1\%$) дает хорошее совпадение с экспериментом. Проведено сравнение скоростей процессов дегидроксилирования и деэтоксирования и дана оценка влияния на эти процессы легирующей добавки. На основе полученных данных рассчитано время термообработки. Табл. 2, рис. 2, библиогр.: 5 назв.

УДК 546.185'431.07+542.65

ПОВЕДЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА БАРИЯ. [Серебренникова Г. М.], Тараненко Н. П. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 43.

Изучено поведение SO_4^{2-} в растворе и при кристаллизации из раствора $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Показано, что его соосаждение при кристаллизации соли определяется протеканием процесса адсорбции на поверхности твердой фазы. Определена растворимость сульфата бария в системе $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{—BaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ($2,51 \cdot 10^{-4}\%$), которая не зависит от концентрации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и H_3PO_4 в области существования $\text{Ba}(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$. Табл. 3, рис. 2, библиогр.: 2 назв.

УДК 546/547.05 : 542.65
546/547.05 : 541.183

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ СООСАЖДЕНИЕМ ИХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМ КОЛЛЕКТОРОМ. Короткевич И. Б., Тартаковский В. Л., Бессарабов А. М., Бомштейн В. Е. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 47.

Исследованы кинетика и равновесие процесса соосаждения микропримеси железа на коллекторе — свежеприготовленном $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью математического аппарата адсорбции. Составлена модель процесса, позволившая рассчитать параметры изотерм адсорбции, а также определить изменение поверхностных термодинамических функций и кинетические константы в интервале температур 273–348 К. Табл. 3, рис. 1, библиогр.: 10 назв.

УДК 536.42 : 546.621-36

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА втор-БУТИЛАТА АЛЮМИНИЯ. Кузнецов А. И., Жукова Л. А., Дьяконов С. С., Обозненко Ю. В., Ефремов А. А., Фидеева Е. В., Логинов А. Ф. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 52.

Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов исследованы продукты, полученные гидролизом втор-бутилата алюминия и прошедшие обработку в области температур 100—1200°C. Предложена схема фазовых превращений гидроксида алюминия в оксид в процессе термообработки образцов. Рис. 2, библиогр.: 11 назв.

ОБ АКТИВИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ ПРИ АЦЕТОЛИЗЕ ДИМЕТИЛФОСФИТА. Гордон Г. Я., Перевалова И. О. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 57.

Установлено активирующее действие фосфористой кислоты (ФК) при ацетолизе диметилфосфита (ДМФ), возрастающее с увеличением концентрации ФК и заключающееся в сокращении индукционного периода начала отгонки образующегося метилацетата. При концентрации ФК 10% индукционный период сокращается с 51 до 18 мин. Указанное явление может быть объяснено возрастанием скорости таутомерного превращения ДМФ в активную трехкоординатную форму. Табл. 1, библиогр.: 3 назв.

УДК 66.062.612.11 : 542.48

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТИЛАЦЕТАТА-СЫРЦА — ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА ОЭДФ. Макаревич Л. А., Решетников Ю. П., Глазунова И. Л., Самолук С. И. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 59.

При получении гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) из диметилфосфита образуется побочный продукт — метилацетат, содержащий уксусную кислоту и воду. С целью получения товарных продуктов исследована диаграмма фазового равновесия жидкость—пар в системе метилацетат—уксусная кислота и предложена методика разделения метилацетата-сырца ректификацией. На основании полученных данных рассчитана промышленная ректификационная колонна производительностью 1064 кг/ч по исходной смеси. Рис. 2, библиогр.: 2 назв.

УДК [541.49.004.14 : 615.3](048)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ БИСФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ КАЛЬЦИФИКАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ТКАНИ. Матковская Т. А., Зайцев В. В., Мищенко Б. П., Зайцев Л. В., Дятлова Н. М. // Реактивы и особо чистые вещества. Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 63.

Приведены результаты исследований комплексообразования бисфосфоновых кислот с ионами Са и расчетов сложных равновесий в физиологическом растворе с учетом комплексообразования с ионами Na и К. Исследованы *in vivo* процессы кальцификации биологической ткани при пероральном и внутримышечном введении препаратов, содержащих бисфосфоновые кислоты. Показана эффективность этих кислот для предотвращения кальцификации биологической ткани и регуляции кальциевого обмена в живых организмах. Табл. 1, рис. 4, библиогр.: 11 назв.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНА, НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ. *Самакаев Р. Х., Сафина Р. А., Магковская Т. А., Дытюк Л. Т., Дятлова Н. М.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 69.

Изучено влияние комплексонов, производных 2-гидроксипропилен-1,3-диамина, на кристаллизацию CaSO_4 (на значения кинетических параметров зародышеобразования и роста кристаллов CaSO_4) в диапазоне концентраций 6,5—8,5 г/л при температуре $(40 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Установлено, что наибольшее влияние на индукционный период кристаллизации и параметры зародышеобразования CaSO_4 оказывает фосфонметилированное производное 2-гидроксипропилен-1,3-диамина, содержащее в молекуле четыре метилфосфоновые группировки. Табл. 1, рис. 1, библиогр.: 10 назв.

УДК 547.1.386 : 620.197

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛОТРИ(МЕТИЛФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТЫ, ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ. *Тупикин Е. И., Рудомино М. В., Крутикова Н. И.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 74.

Изучено влияние комплексов нитрилотри (метилфосфоновой) кислоты (НТФ) с *d*-элементами I (комплексонат I), II (комплексонат II) и VII (комплексонат III) групп периодической системы на коррозию фосфатированных и нефосфатированных сталей Ст. 3 и Ст. 10 в 3%-ных растворах NaCl при pH 5, 7, 9, 11 и 20°C гравиметрическим, визуальным, хроматографическим и электрохимическим методами. Показано, что исследованные комплексонаты улучшают защитные свойства фосфатных покрытий. При этом наиболее эффективной добавкой является комплексонат II. Вышеуказанные добавки увеличивают сплошность защитных покрытий, что приводит к торможению катодного и анодного процессов. Полученные результаты позволяют рекомендовать исследованные комплексонаты как антикоррозионные добавки для защиты сталей в межоперационные периоды при атмосферной коррозии. Табл. 2, рис. 1, библиогр.: 3 назв.

УДК 547.468 : 628.543

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ В ЗАМКНУТЫХ СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ. *Аришкевич А. М., Васильева И. В., Тысячный В. П., Барсуков А. В., Щеглова И. С.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 78.

Определен защитный эффект при коррозии сталей и сплавов ряда комплексонов, содержащих фосфоновые группировки (ОЭДФ, ДПФ, НТФ, ИСБ-М, ДПФ-1Н), в воде, по составу соответствующей промышленным водам металлургических предприятий с замкнутыми системами водоснабжения. Установлены оптимальные концентрации вводимых комплексонов, влияние их на качество поверхности контактирующего металла. По результатам исследований рекомендован к промышленному применению комплексон ДПФ-1Н. Табл. 2, рис. 2, библиогр.: 7 назв.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ВТОРЫХ МОМЕНТОВ ЯМР ^{31}P ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРА ПРОТОНИРОВАНИЯ ФОСФОНОВЫХ ГРУПП В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНАХ. *Попов К. И.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 83.

Для молекулы нитрилотри(метилфосфоновой) кислоты (НТФ), выбранной в качестве модельного соединения, рассчитаны теоретические внутримолекулярные вклады в значение второго момента линий ЯМР ^{31}P каждого из трех атомов Р. Проведена оценка ожидаемых значений вторых моментов линий ЯМР ^{31}P для различных фрагментов комплексонов, имеющих в своем составе фосфоновые группы. Теоретические значения вторых моментов сравниваются с реальными, полученными экспериментально для кислой трехзамещенной бариевой соли НТФ и поликристаллических образцов N,N-ди(карбоксиметил)-N-метилфосфоновой и этилендиамино-N,N'-ди(изопропилфосфоновой) кислот. Табл. 2, рис. 1, библиогр.: 5 назв.

УДК 541.49 : 543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОПЕНТААЦЕТАТА КАДМИЯ. *Попов К. И.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 90.

Методом ЯМР ^{13}C на рабочей частоте 62,9 МГц при 20°C исследованы водные растворы комплекса Cd с диэтилентриаминопентаксусной кислотой (ДТПА) при соотношении металл:лиганд, равном 1:1, в интервале рН 2—11. Показано, что в указанном диапазоне рН комплексы нелабильны по отношению к межлигандному обмену в шкале времени ЯМР ^{13}C . При рН 8—11 наблюдается нелабильность карбоксильных групп по отношению к внутримолекулярному обмену. Зафиксирована неэквивалентность концевых карбоксильных групп. Установлено, что лиганд при этом имеет симметрию C_2 (правая и левая части молекулы ДТПА равноценны). На основании анализа изменения значений химических сдвигов различных фрагментов органической части комплексоната сделан вывод о дентатности ДТПА, равной 7 при рН 10—11, и снижении дентатности при протонировании. Показано, что протонированию подвергается в первую очередь некоординированная крайняя ацетатная ветвь ДТПА. Рис. 2, библиогр.: 3 назв.

УДК 535.34 : 541.49 : [546.41+.42+.431+.46]

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНО-N,N,N',N'-ТЕТРА(МЕТИЛФОСФОНАТОВ) МАГНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. *Самакаев Р. Х., Гуревич М. Э., Дытюк Л. Т., Сафина Р. А.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 94.

Получены в твердом виде 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N, N, N', N'-тетра(метилфосфонаты) Mg и ЩЗМ. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в депротонированных комплексных соединени-

ях образуется хелатная структура, реализующаяся за счет возникновения слабой связи $M \leftarrow N$. Для протонированных комплексов Mg и ЦЗМ с ДПФ показана возможность существования их как в бетаиновой форме, так и с протонированной фосфоновой группой. Табл. 3, библиогр.: 11 назв.

УДК 535.345.1 : 66.062

ИЗМЕРЕНИЕ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ. *Жаданов Б. В., Полякова И. А., Добрякова Г. М., Афанасьев Е. А.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 100.

Экспериментально показано, что результаты спектрофотометрических измерений важнейшей характеристики растворителей для УФ-спектроскопии и жидкостной хроматографии — оптической прозрачности — сильно зависят от качества воды, сравнением с прозрачностью которой принято оценивать прозрачность растворителей в спектрофотометрии. Предложено регистрировать спектр поглощения слоя растворителя толщиной 1 см путем помещения в рабочий канал и канал сравнения исследуемого растворителя с разницей толщин слоев, равной 1 см. Приведены результаты измерений, свидетельствующие об отсутствии значимых погрешностей такого способа регистрации спектра. Рис. 2.

УДК 543.544 : 541.183.123.2

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОПОРИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА В Fe^{3+} -ФОРМЕ. *Панина Л. И., Кустова Н. Н., Сакодинский К. И.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 103.

Изучены газохроматографические свойства макропористого сульфокатионита в Fe^{3+} -форме. Установлена его высокая селективность к кислород- и азотсодержащим соединениям, возможность регулирования селективности с изменением температуры разделения. Табл. 4, рис. 2, библиогр.: 4 назв.

УДК 543.426.08 : 54-482

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И РЕАКТИВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛУОРИМЕТРА КВАНТ. *Факеева О. А., Степанова А. Г., Соловьев Е. А., Абросимова Н. В., Пархаева Г. Н., Комлева В. И.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 108.

Изучена возможность применения флуориметра Квант в анализе особо чистых веществ и реактивов. Приведены результаты определения ряда показателей качества конкретных объектов. Табл. 1, библиогр.: 6 назв.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦИНКА С мезо-ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНОМ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ. *Факеева О. А., Степанова А. Г., Соловьев Е. А.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 113.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства и условия комплексообразования Zn с мезо-тетра(4-сульфофенил)порфином. Предложен флуориметрический метод определения Zn с пределом обнаружения 0,004 мкг/мл при рН 4,2—5,4. Метод использован в анализе особо чистых веществ с применением флуориметра Квант. Табл. 1, рис. 3, библиогр.: 7 назв.

УДК 543.42' : 546.13'17'22-32

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБОРА С ИНДУКЦИОННЫМ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОЧИСТКИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. *Красильщик В. З., Шлякова Е. Ю., Вороница Г. А., Воропаев Е. И., Аронов А. Р., Чупахин М. С.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 118.

Разработано несколько вариантов простых по конструкции и использованию установок для лабораторной доочистки минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). Показано, что разработанные установки позволяют получать образцы кислот с массовой долей примесей: 10^{-8} — $10^{-6}\%$, пригодные для использования при анализе веществ высокой чистоты. Оценку качества кислот проводили химико-спектральным методом с использованием высокочастотного индукционного разряда с высокими метрологическими характеристиками. Табл. 5, рис. 2, библиогр.: 6 назв.

УДК 546.562 : 543.242.3

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cu^{II} С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ ИНДИКАТОРОВ. *Чернышова Т. В., Евдокимова Н. Н.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 127.

Новые соединения — производные пиразола: 3-метил-1Н-пиразол-(5-азо-1')-2'-оксинафтол (ОКСИ-НАП, индикатор I) и 3-метил-1Н-пиразол-(5-азо-1')-2'-оксинафтол-3',6'-дисульфокислота (дисульфо-ОКСИ-НАП, индикатор II) изучены в качестве металл-индикаторов при комплексометрическом титровании Cu^{II} . Титрование проводят при рН 1,5—4,0 с индикатором II в водной среде (титранты ЭДТА и этилендиаминодиянтарная кислота), в 50—70 %-ной водно-ацетоновой среде при рН 1,5—4,0 с индикатором I (титрант ЭДТА) и при кислотности 0,05 моль/л по HCl — рН 3,5 (титрант ЭДДЯК). В точке эквивалентности наблюдается четкий и контрастный переход малиновой окраски в зеленую (голубовато-зеленую). Определение Cu возможно в присутствии больших количеств практически любых анионов. Сравнение данных по избирательности показало преимущества титранта ЭДДЯК с индикатором I: определению не мешают большие количества Zn , Mg , Ca , Al , Cd , Pb . Разработаны методики определения Cu в химических реактивах, бронзах, латуни с применением индикаторов I и II и титрантов ЭДТА и ЭДДЯК. Табл. 3, библиогр.: 13 назв.

АВТОКЛАВНОЕ ВСКРЫТИЕ ЭВДИАЛИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ. *Ефремова Е. А., Сухановская А. И., Чижевская С. В., Чекмарев А. М.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 133.

Изучено влияние концентрации кислоты, температуры и времени экспозиции на степень извлечения в раствор Zr, Nb, Ti при серно-кислотном вскрытии эвдиалитового концентрата в условиях автоклава. Установлено, что повышение температуры приводит к более полному извлечению целевых компонентов и выделению SiO₂ в кристаллической форме. Максимальные степени извлечения достигают значений 98 % для Zr, 79 % для Nb, 90% для Ti и наблюдаются при концентрации H₂SO₄ 6 моль/л. Рассчитаны значения кажущихся энергий активации извлечения в раствор Zr, Ni и Ti, равные соответственно 22, 25 и 34 кДж/моль. Показано, что применение автоклавного вскрытия позволило с большой степенью селективности отделить целевые компоненты эвдиалита от Si. Рис. 2, библиогр.: 13 назв.

УДК 66.012-52

АВТОМАТИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АППАРАТАХ КИПЯЩЕГО СЛОЯ. *Фалин В. А., Дюльбин В. А., Малышев Е. М.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 137.

Обоснована целесообразность применения АСНИ при изучении процессов, происходящих в кипящем слое (КС). Описан элемент АСНИ «Гидродинамика тепло- и массообмена в КС». Рис. 2, библиогр.: 6 назв.

УДК 66.047.1 : 547.775

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ 1-ФЕНИЛПИРАЗОЛИДОНА-3 В СУШИЛКЕ С ВИБРОАЭРОКИПЯЩИМ СЛОЕМ. *Фокин А. П., Яковенко М. М., Пивненко Е. С., Глух И. С., Зехов А. В., Кармазин В. Б., Гринев В. М., Константинова Л. С.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 141.

Приведены результаты исследования процесса сушки 1-фенилпиразолидона-3 (фенидона) в сушилке с виброаэрокипящим слоем. Отработаны основные технологические параметры процесса. Показана экономическая целесообразность применения сушилок с виброаэрокипящим слоем для сушки термостабильных химических реактивов. Табл. 1, рис. 5, библиогр.: 10 назв.

УДК 658.567 : 661.718.1

ОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСО-

НОВ. *Маклакова В. П., Троц С. В., Богомазова Л. А., Бихман Б. И.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 149.

Исследована способность соединений фосфорсодержащих комплексонов с Са ингибировать процесс кристаллизации CaCO_3 , а также влияние их на коррозионную стойкость углеродистой стали в нейтральных водных средах. Получены результаты, свидетельствующие о перспективности использования отработанных промывочных растворов на основе фосфорсодержащих комплексонов для стабилизационной обработки водооборотных систем охлаждения. Табл. 2, библиогр.: 8 назв.

УДК 661.873 : 658.567 : 542.8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРОИЗВОДСТВА ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА. *Буриан Е. Я., Добрынина Л. А., Жданов С. И., Коннова Г. А., Николаева Т. Д., Рязанов А. И., Селиверстов П. В.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 153.

Проведены исследования по разработке методов извлечения Со из маточных растворов производства $\text{Co}(\text{OH})_2$, содержащих $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, NH_4NO_3 , NH_4OH и примесь соли Ni. С целью изучения распределения Ni в процессе электрохимического извлечения Со изучали электролиз маточного раствора с Ni-электродами. Полярнографическими исследованиями установлено, что в результате электролиза концентрация Co^{3+} в растворе снижается приблизительно в 40 раз. Образующийся осадок обеднен Ni по сравнению с содержанием его в растворе. С целью выбора нерастворимого анода сняты потенциометрические кривые и проведены коррозионные испытания. В результате в качестве нерастворимого анода выбрана Pt. Показано, что при проведении электролиза с Pt-анодом можно снизить концентрацию Со в растворе в три раза и выделить его в виде Co_2O_3 и Co_3O_4 . Табл. 2, рис. 3, библиогр.: 4 назв.

УДК 621.357 : 546.812'226.07

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФАТА ОЛОВА(II). *Чекалин А. С., Чекалина В. Г.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 161.

Приведены существующие способы получения SnSO_4 , описаны и проанализированы свойства системы $\text{SnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Предложена безотходная электрохимическая технология SnSO_4 . Безотходность достигается возвратом маточных растворов в узел синтеза, что возможно при применении оригинального способа «ступенчатого» высаливания и отмывки готового продукта от H_2SO_4 насыщенным раствором $\text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ (поблупродуктом технолгин). Предложена технологическая схема выделения продукта на минимуме единиц стандартного оборудования. Табл. 1, рис. 6, библиогр.: 14 назв.

УДК 54-4 : (083.72)

ВОПРОСЫ НАУЧНОЙ ТЕРМИНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ. *Манова Т. Г., Зеличенок С. Л., Абхази Н. Л.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 173.

Показано состояние химической номенклатуры в подотрасли химических реактивов и особо чистых веществ. Критически рассмотрены основные положения ИЮПАК и СА по вопросам наименований неорганических и органических соединений. Предложено внести ряд изменений в номенклатурные правила, существующие в подотрасли в настоящее время. Табл. 3, библиогр.: 8 назв.

УДК 54-44

ОБ ОБЕСПЕЧЕНИИ СЫРЬЕМ КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ. *Роднянская Н. С., Гуляев И. А., Калинин В. П.* // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА. 1988. Вып. 50. С. 182.

Показана возможность использования в качестве сырья в производстве катализаторов продуктов технической квалификации при условии нормирования в них содержания примесей, оказывающих отравляющее действие на катализаторы. Обоснована необходимость выпуска продукции квалификации «для катализаторов», качественные показатели которой являются промежуточными между показателями технического продукта и продукта реактивной квалификации. Табл. 3, библиогр.: 10 назв.