

ВСЕСОЮЗНЫЙ Ордена Трудового Красного Знамени
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ
И ОСОБО ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Выпуск 52

Москва · 1990

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

ISSN 0236—4093

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

Выпуск 52



МОСКВА — 1990

Редакционный совет:

*Г. Р. Аллахвердов, Г. З. Блюм, В. Е. Бомштейн,
В. М. Дзиомко, Н. М. Дятлова, Н. П. Евсеева,
А. А. Ефремов, А. В. Иващенко, С. У. Крейнгольд,
Р. М. Малышев, Е. А. Рябенко (главный редак-
тор), К. И. Сакодинский, В. К. Трунов*

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 16.04.90 г. Подписано в печать 18.10.90 г.
Формат 60×90¹/₁₆ Усл.-печ. л. 14,5. Уч.-изд. л. 13,8.
Тираж 800 экз. Заказ 1752 Цена 5 р.

**Серпуховская типография
Упрполиграфиздата Мособлисполкома**

СОДЕРЖАНИЕ

Получение и исследование органических реактивов

Образование бигомо- и бигетероядерных этилендиаминотetraацетатов и смешанолигандных комплексов на их основе. <i>Леонтьева М. В., Дятлова Н. М.</i>	5
Исследование комплексообразования Mo^{VI} с гидроксипропилендифосфоновой кислотой в водных растворах. <i>Толкачева Е. О., Крейнгольд С. У., Гуревич М. З., Дятлова Н. М.</i>	15
Изучение реакции карбоксиалкилирования аммиака и алифатических аминов в присутствии ионов переходных металлов. <i>Демина Н. П., Каслина Н. А., Цирульникова Н. В., Темкина В. Я.</i>	22
Изучение реакции карбоксиалкилирования алифатических аминов в присутствии Fe^{2+} . <i>Цирульникова Н. В., Демина Н. П., Темкина В. Я.</i>	26

Химия и технология особо чистых веществ

Глубокая очистка этанола методом ректификации. <i>Егоренко Г. А., Любачивский В. И., Гордеева Е. Л., Цуркова Б. В., Иевлева С. С., Лавренова А. С.</i>	29
Исследование процесса тонкой очистки технического абсолютированного этанола от примеси бензола на активированном угле БАУ. <i>Егоренко Г. А., Любачивский В. И., Цуркова Б. В., Иевлева С. С., Лавренова А. С.</i>	41
Глубокая очистка растворов NaCl от I ⁻ . <i>Горчаков В. Д., Петров В. Р.</i>	45

Физико-химические исследования

Исследование фазового равновесия жидкость—пар в бинарных системах тетрагидрофуран—примесь. <i>Хренникова О. В., Егоренко Г. А., Самсонова Н. И., Семенова Л. В., Родина Г. Л.</i>	51
Исследование фазового равновесия жидкость—пар в бинарных системах пиридин—примесь. <i>Красавин В. Ю., Стяжкин В. Н., Родина Г. Л., Канаева О. А.</i>	59
ЯМР широких линий 1H и ^{31}P поликристаллических комплексов. <i>Попов К. И.</i>	67
Исследование растворимости в системе $Na_2S_2O_3$ —NaCl— H_2O при 25° С. <i>Луничева Е. Б., Демина Л. А., Факеев А. А.</i>	71
Растворимость нитрилотриацетатов РЗЭ. <i>Попов К. И., Митрофанова Н. Д., Макаревич Л. А.</i>	74
ИК-спектры поглощения водных растворов 2-гидроксипропилен-1,3-диамино- N,N,N',N' -тетра(метилфосфонатов) магния и щелочноземельных металлов. <i>Самакаев Р. Х., Жаданов Б. В., Сафина Р. А., Дытюк Л. Т., Дятлова Н. М.</i>	77
Изучение маскирующей способности комплексов. <i>Самакаев Р. Х., Федотова Н. Ф., Дытюк Л. Т., Сафина Р. А., Назыров Р. Р., Дятлова Н. М.</i>	81
Исследование взаимодействия гидроксипропилендифосфоновой кислоты с катионами I группы периодической системы и с NH_4^+ в водных растворах. <i>Бусько Е. А., Мюнд Л. А., Смирнова Н. И., Терехин С. Н., Бурков К. А.</i>	84
Газохроматографическое исследование гидроксилсодержащих полимерных сорбентов. <i>Панина Л. И., Сакодинский К. И., Кустова Н. Н., Горчаков В. Д., Денисова М. В., Макарова С. Б.</i>	93
Полиамфолит — селективный сорбент для газовой хроматографии. <i>Герехова Г. П., Панина Л. И., Сакодинский К. И., Власовская О. Н., Макарова С. Б.</i>	97

Моделирование внутридиффузионного ионного обмена Fe/N из кислот сред на селективных фосфорсодержащих ионитах. <i>Филатова Л. Н., Курдюмова Т. Н., Гартаковский В. Л., Лукьянова О. В., Бессарабов А. М.</i>	104
О фазовом составе продуктов пиролиза $\alpha\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. <i>Цвигунов А. Н., Оликова В. А.</i>	109
Влияние старения «активного» кремнезема на свойства кремнезелей. <i>Балаян Г. Г., Арутюнян Л. И., Балекаев А. I., Гуманян Н. П.</i>	116

Физико-химические методы анализа

Некоторые особенности применения метода добавок в атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционно-связанной плазмой. <i>Красильщик В. З., Афанасьев Е. А., Воропаев Е. И., Чупахин М. С.</i>	120
Применение флуориметра Квант в анализе особо чистых веществ для микроэлектроники. <i>Факеева О. А., Соловьев Е. А., Широкова Э. Н., Мартынкина О. А.</i>	128
Рентгенографическое исследование реактива $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. <i>Цвигунов А. Н.</i>	132

Процессы и аппараты, приборы и автоматика

Исследование сушки водной суспензии цианурата меламина. <i>Косынкин Д. В., Шимичев В. С., Безклубова Л. П.</i>	133
Коррозия стали в водных растворах NaCl, содержащих комплексоанаты железа(II). <i>Типикин Е. И., Рудомино М. В., Крутикова Н. И., Киреева А. Ю.</i>	137
Процессы роста и удаления оксидных пленок с поверхности Ti и его сплавов. <i>Рудомино М. В., Крутикова Н. И., Березина С. Л., Мандругина Т. Н., Сабельникова Т. М., Харитоновна Л. К.</i>	142
Исследование структуры микрофльтрационных мембран. Сообщение 1. Пористая структура ядерных мембран на основе полиэтилентерефталата. <i>Ярошенко А. М., Абузин Ю. М.</i>	148
Исследование структуры микрофльтрационных мембран. Сообщение 2. Пористая структура мембран на основе полимеров целлюлозы. <i>Ярошенко А. М., Блюм Г. З.</i>	156
Тонковолокнистые фильтрующие материалы. <i>Лукьянова Н. Н., Володин В. Ф., Дубровина Н. Б.</i>	161
Очистка раствора AgNO_3 от коллоидов и нерастворимых микропримесей. <i>Якимова З. П., Ясминов А. А., Володин В. Ф., Чукуров П. М.</i>	167
Описание кинетической кривой переноса жидкости через мембрану. <i>Бабунов А. В., Ясминов А. А., Гайдукова И. П.</i>	172
Автоматизированная система научных исследований термохимических процессов «Термохим». <i>Глухан Р. И., Маругин В. В., Бессарабов А. М.</i>	177
Лабораторный универсальный рециркуляционный модуль для проведения газожидкофазных процессов. <i>Мамросов А. Д., Скобелев О. Л., Семеняк О. А.</i>	183

Технико-экономические исследования

Автоматизация функций управления сбытом в подотрасли химических реактивов и особо чистых веществ с использованием банка данных «Реактив». <i>Гаранина Е. И., Мазуренко А. Ю.</i>	189
Анализ отечественного и зарубежного ассортимента комплексонов и их производных. <i>Литвинова Т. В., Попов К. И., Темкина В. Я.</i>	197
Применение экспертных систем в работе руководителей финансово-экономических служб предприятий. <i>Ефремов В. С., Фомин И. В.</i>	202

Получение и исследование органических реактивов

УДК 541.49:547.241

ОБРАЗОВАНИЕ БИГОМО- И БИГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРААЦЕТАТОВ И СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

М. В. ЛЕОНТЬЕВА, Н. М. ДЯТЛОВА

Синтез соединений с заданными свойствами является одной из важнейших задач современной химии. Ее успешному решению может способствовать использование комплексонов, позволяющих модифицировать химические и физико-химические параметры комплексов металлов, что приобретает особое значение при создании управляемых многокомпонентных систем.

В этом отношении большой интерес представляет ЭДТА (H_4Edta) — полидентатный карбоксилсодержащий лиганд, обладающий способностью к поливариантной координации центральных атомов металлов. На ее основе возможно создание соединений двух структурных разновидностей: свернутого и развернутого типа*. В соединениях свернутого типа общей формулы M_2Edta активные донорные центры лиганда различного состава и характеризуются неодинаковой реакционной способностью. В соединениях развернутого типа общей формулы M_2Edta активные донорные центры лиганда Edta^{4-} равноценно распределены между двумя центральными атомами, которые характеризуются одинаковой реакционной способностью. Кроме того, лиганд Edta^{4-} хорошо совместим с немостиковыми лигандами различной природы и дентатности в смешанолигандных биядерных комплексных соединениях. Поэтому нами изучено образование бигомо- и бигетероядерных комплексов ЭДТА и смешанолигандных комплексов на ее основе.

* Классификация М. А. Порай-Кошица.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

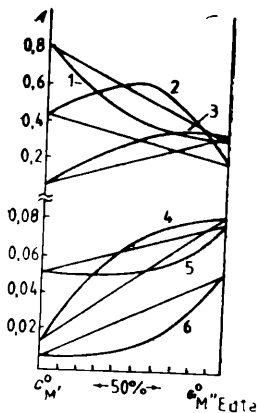
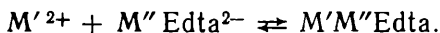


Рис. 1. Зависимость A от состава комплекса в изомолярных сериях растворов (рН 5,4—5,9): 1 — Ni—NiEdta ($c = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 600$ нм); 2 — Cu—Cu \times Edta ($c = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 850$ нм); 3 — Zn—CuEdta ($c = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 810$ нм); 4 — Mn—MnEdta ($c = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 280$ нм); 5 — Co—CoEdta ($c = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 960$ нм); 6 — Zn—NiEdta ($c = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 590$ нм)

Устойчивость биядерных этилендиаминотетраацетатов $M'M''Edta$ (бигомо-: $M'=M''$, бигетеро-: $M' \neq M''$), где $M', M'' = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$, определяли спектрофотометрическим методом изомолярных серий. Оптическую плотность растворов A измеряли на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-26 ЛОМО при постоянных λ с погрешностью $\pm 0,002 \dots \pm 0,004$ ($T = 298$ К, ионная сила раствора (NH_4NO_3 или $NaNO_3$) $\mu = 1,5$ моль/л). Рабочие концентрации растворов c составляли $5 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Максимум отклонения оптической плотности ΔA от аддитивного значения на кривых зависимостей $A = F(x)$ (где x — состав комплекса) в изомолярных сериях, соответствующий соотношению компонентов $M'^{2+} : M''Edta^{2-} = 1:1$ (рис. 1), свидетельствует о том, что образование биядерных этилендиаминотетраацетатов в растворе происходит по реакции



Константы устойчивости биядерных комплексов к распаду на моноядерные K_D определяли из уравнения

$$\frac{c_1^0 c_2^0}{\Delta A} = \left(c_1^0 + c_2^0 + \frac{1}{K_D} \right) \frac{1}{\Delta \epsilon} - \frac{\Delta A}{(\Delta \epsilon)^2}, \quad (1)$$

где $c_1^0 = c_{M'^{2+}}^0$, $c_2^0 = c_{M''Edta^{2-}}^0$, решая его графически методом наименьших квадратов (МНК) с применением мини-ЭВМ; константы их образования β (табл. 1) рассчитывали по уравнению

$$\beta = K_D \beta_{M''Edta^{2-}}. \quad (2)$$

Синтез биядерных этилендиаминотетраацетатов осуществляли по схеме

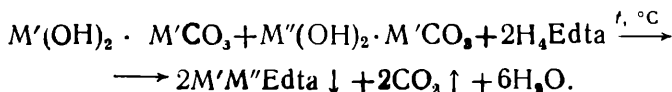


Таблица 1

K_D и lg β биядерных этилендиаминотetraацетатов

Комплекс	K _D	lg β	Комплекс	K _D	lg β
Mn ₂ Edta	6,1±0,2	14,26	CoPb Edta	(6,2±0,1) · 10 ¹	19,49
Zn ₂ Edta	(1,6±0,2) · 10 ¹	17,70	CoCu Edta	(1,7±0,1) · 10 ¹	20,02
Co ₂ Edta	(4,3±0,7) · 10 ¹	17,73	CoNi Edta	(3,3±0,1) · 10 ²	20,96
Cd ₂ Edta	(2,2±0,1) · 10 ²	18,82	ZnCo Edta	(1,7±0,1) · 10 ²	18,33
Ni ₂ Edta	(6,0±1,0) · 10 ¹	20,23	ZnNi Edta	(5,0±1,0) · 10 ¹	20,15
Pb ₂ Edta	(4,7±0,2) · 10 ²	20,87	ZnCu Edta	(2,5±0,5) · 10 ²	21,20
Cu ₂ Edta	(5,7±0,1) · 10 ²	21,37	PbCu Edta	(5,3±0,2) · 10 ²	21,53
CdCo Edta	(3,8±0,1) · 10 ¹	17,68	PbNi Edta	(4,7±0,3) · 10 ³	22,12
CdNi Edta	(4,6±0,3) · 10 ²	21,09	NiCu Edta	(8,4±0,2) · 10 ³	22,73
CdCu Edta	(9,6±0,4) · 10 ²	21,46			

Таблица 2

Состав и растворимость биядерных этилендиаминотetraацетатов

Состав комплекса	S · 10 ² , моль/л	Состав комплекса	S · 10 ² , моль/л
Mn ₂ Edta · 2H ₂ O	13,2	CdNi Edta	2,58
Co ₂ Edta · 6H ₂ O	11,0	CdCu Edta · 2H ₂ O	1,43
Zn ₂ Edta · 6H ₂ O	3,9	CdCo Edta	1,2
Ni ₂ Edta · 6H ₂ O	3,13	CoNi Edta · 6H ₂ O	5,2
Cu ₂ Edta · 6H ₂ O	3,0	CoCu Edta · 7H ₂ O	1,04
Cd ₂ Edta · 6H ₂ O	1,6	CoPb Edta	0,46
Pb ₂ Edta · 4H ₂ O	0,1	PbCu Edta	3,81
ZnCo Edta · 6H ₂ O	4,57	PbNi Edta	3,72
ZnNi Edta · 6H ₂ O	3,74	NiCu Edta · H ₂ O	0,62
ZnCu Edta · 6H ₂ O	1,85		

Комплексы анализировали на содержание металла и элементов, входящих в состав органической части. Содержание воды определяли термогравиметрически. Кроме того, определяли растворимость S синтезированных комплексов (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что все исследованные комплексы относятся к малорастворимым соединениям.

Строение биядерных этилендиаминотетраацетатов устанавливали, используя спектроскопический критерий, основанный на фундаментальных положениях теории кристаллического поля и теории поля лигандов. Определение критерия осуществляли сопоставлением электронных спектров кристаллических соединений $M'M'' \text{Edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где M' (или M'') = Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} для которых имелись данные рентгеноструктурного анализа (РСТА), с электронными спектрами соответствующих комплексов в растворе $M'M''\text{Edta}_{\text{aq}}$. Если при этом параметр расщепления электронных уровней центрального атома в поле лиганда, т. е. волновое число максимума полосы поглощения ν_{max} в электронном спектре соответствующего комплекса, остается практически постоянным, то характер окружения этого атома при изменении агрегатного состояния соединения не изменяется. Наличие в электронных спектрах биядерных этилендиаминотетраацетатов полос поглощения, ν_{max} которых близки к таковым для моноядерных комплексов с известным характером окружения центральных атомов, позволяет делать выводы о строении исследуемых биядерных комплексов [1, 2].

Электронные спектры растворов снимали в области 240—1200 нм на спектрофотометре СФ-26 ЛОМО. Концентрации растворов $c_{\text{общ}}$ подбирали таким образом, чтобы молярная доля α биядерного этилендиаминотетраацетата была максимальной. Значения $c_{\text{общ}}$ определяли из соотношения $K_D = \alpha / (c_{\text{общ}} \cdot (1 - \alpha)^2)$. Молярный показатель поглощения в комплексе $M'M''\text{Edta}$ в растворе рассчитывали по уравнению

$$\epsilon_{M'M''\text{Edta}} = \frac{1}{\alpha} [\bar{\epsilon} - (1 - \alpha)(\epsilon_{M'^{2+}} + \epsilon_{M''\text{Edta}^{2-}})], \quad (3)$$

где $\bar{\epsilon}$, $\epsilon_{M'^{2+}}$ и $\epsilon_{M''\text{Edta}^{2-}}$ — молярные показатели поглощения всего раствора и растворов M'_{aq}^{2+} и $M''\text{Edta}_{\text{aq}}^{2-}$ соответственно.

Достоверность выбранного критерия подтверждена данными РСТА* для монокристаллов комплексов, полученных нами из водного раствора $[\text{Zn}(\text{MEDta})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} (рис. 2).

На основе спектроскопического критерия установлено, что соединения развернутого типа $M'M'' \text{Edta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются в условиях высокой концентрации инертного электролита, а из водного раствора кристаллизуются соединения свернутого типа $[M'(M''\text{Edta})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При высокой концентрации инертного электролита растворимость бигомоядерных этилендиаминотетраацетатов возрастает в 10—100 раз, число молекул воды в составе соединения уменьшается.

* РСТА осуществляли совместно с сотрудниками ИРЕА В. М. Агре и Т. Ф. Сысоевой.

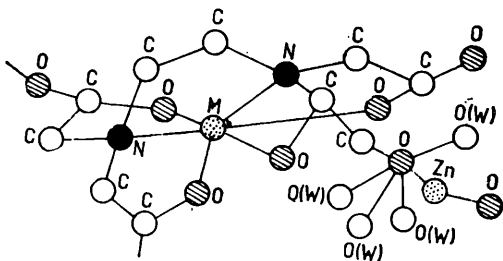
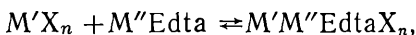


Рис. 2. Молекулярная структура комплексов $[Zn(MEdta)] \cdot 6H_2O$

Образование биядерных смешанолигандных этилендиаминотетраацетатов $M'M''EdtaX_n$, где X — второй лиганд аминного типа ($En, Imda^{2-}, Nta^{3-}$)*, $n=1, 2$, изучали спектрофотометрическим методом изомолярных серий. Константы равновесия реакций



характеризующие устойчивость биядерных смешанолигандных комплексов к распаду на моноядерные K_D , определяли из уравнения (1), а константы их образования β — из уравнения

$$\beta = K_D \beta_1 \beta_2, \quad (4)$$

где β_1 и β_2 — константы образования моноядерных соединений $M'X_n$ и $M''Edta$ соответственно.

Константы устойчивости аммиачных ($X=NH_3$) биядерных этилендиаминотетраацетатов $M'M''Edta(NH_3)_n$ определяли потенциометрическим методом Бьеррума. Расчет производили, применяя МНК, с использованием мини-ЭВМ.

Сопоставление полученных значений K_D в порядке изменения дентатности и числа молекул вторых лигандов показало, что при добавлении 1 моль полидентатного лиганда ($En, Imda^{2-}, Nta^{3-}$) на 1 моль раствора биядерного комплекса образуются смешанолигандные соединения $M'M''EdtaX$ меньшей устойчивости, чем исходные, а при добавлении 2 моль второго лиганда на 1 моль раствора комплекса устойчивость образующихся смешанолигандных соединений $M'M''EdtaX_2$ возрастает. Максимальной устойчивостью характеризуются смешанолигандные комплексы $M'M''EdtaX_n$, где $X=NH_3$, $n=5$ (табл. 3).

Строение смешанолигандных биядерных этилендиаминотетраацетатов исследовали методом электронной спектроскопии, исходя из разработанного нами спектроскопического критерия. В электронных спектрах всех изученных смеша-

* En — этилендиамин, $Imda$ — иминодиуксусная, Nta — нитрилотриуксусная кислоты.

K_D и β смешанолигандных биядерных комплексов M'M'EdtaX_n

Комплекс	K_D	$\lg \beta$	Комплекс	K_D	$\lg \beta$
NiNtaNiEdta	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^1$	28,29	ZnImdaCuEdta	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^1$	28,51
NiImdaNiEdta	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^1$	31,20	ZnNtaCuEdta	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^1$	30,36
NiEnNiEdta	$(3,3 \pm 0,7) \cdot 10^1$	27,57	ZnNtaCoEdta	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$	28,41
NiEn ₂ NiEdta	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^2$	34,53	CuEnZnEdta	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$	29,70
CuImdaCuEdta	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^1$	30,26	CuEn ₂ ZnEdta	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^2$	39,33
CuNtaCuEdta	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^1$	32,66	CoImdaZnEdta	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^1$	30,64
CuEnCuEdta	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	31,91	CoEnZnEdta	$(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^2$	25,24
CuEn ₂ CuEdta	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$	43,67	CoEn ₂ ZnEdta	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	30,50
ZnImdaZnEdta	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^1$	24,65	ZnNH ₃ CuEdta	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$	24,62
ZnNtaZnEdta	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^1$	28,00	Zn(NH ₃) ₄ CuEdtaNH ₃	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^6$	36,00
ZnEnZnEdta	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	25,23	Cu(NH ₃) ₃ ZnEdta	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3$	32,35
ZnEn ₂ ZnEdta	$(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^2$	29,97	Cu(NH ₃) ₄ ZnEdta	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3$	32,25

политандных комплексов $M'M''EdtaX_n$ имеется две полосы поглощения, ν_{\max} которых близки к таковым в спектрах моноядерных соединений $M'X$ и $M''Edta^{2-}$. Например, в спектре комплекса $NiNtNiEdta$ (рис. 3) в области ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{2g}$ (F) перехода Ni имеется две полосы с ν_{\max} ($9700, 10040 \text{ см}^{-1}$), близкими к ν_{\max} в спектрах $NiNta^-$ (9880 см^{-1}) и $NiEdta^{2-}$ (10000 см^{-1}). Следовательно, один центральный атом в комплексе $NiNtNiEdta$ входит в состав этилендиаминового цикла, а второй связан с ионом Nta^{3-} и двумя атомами кислорода COO^- -групп $Edta^{4-}$.

Полученные результаты для всех рассмотренных комбинаций центральных атомов и вторых лигандов свидетельствуют о том, что координация одного моно-, би-, три- и тетрадентатного лиганда осуществляется за счет замещения молекул H_2O в сфере центрального атома, не входящего в состав этилендиаминового цикла $Edta^{4-}$. При этом образуются соединения свернутого типа.

При добавлении 2 моль бидентатного лиганда En на 1 моль бигомоядерного комплекса в водном растворе образуются соединения состава $M'M''En_2Edta$, где $M'=M''=Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$. В электронных спектрах таких комплексов одна полоса поглощения свидетельствует о равноценном окружении обоих центральных атомов.

Из анализа электронных спектров комплексов $Ni_2En_2Edta_{aq}, NiEdta_{aq}^{2-}, NiEn_{aq}^{2+}, NiEn_{2aq}^{2+}$ (рис. 4) следует, что

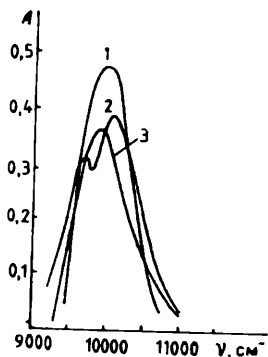


Рис. 3. Электронные спектры комплексов:
1 — $NiEdta_{aq}$ ($c=1 \times 10^{-2}$ моль/л); 2 — $NiNta \times NiEdta_{aq}$ ($c=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 3 — $NiNta^-_{aq}$ ($c=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

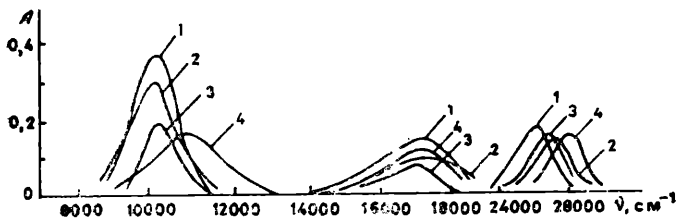
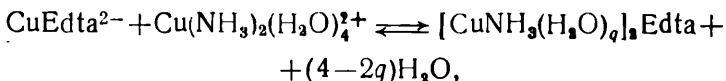


Рис. 4. Электронные спектры комплексов (рН 5,6):
1 — $NiEdta_{aq}^{2-}$ ($c=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 2 — $(NiEn)_2Edta$ ($c=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 3 — $NiEn_{aq}^{2+}$ ($c=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 4 — $NiEn_{2aq}^{2+}$ ($c=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

ν_{\max} полосы поглощения в спектре $\text{Ni}_2\text{En}_2\text{Edta}_{\text{aq}}$ (10300 см^{-1}) в области ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ перехода близко к ν_{\max} полосы поглощения в спектре NiEn_2^{2+} (10250 см^{-1}) и отличается от ν_{\max} полосы поглощения в спектрах $\text{NiEdta}_{\text{aq}}^{2-}$ (10000 см^{-1}) и NiEn_2^{2+} (10850 см^{-1}).

Таким образом, при соотношении $c_{\text{Ni}_2\text{Edta}} : c_{\text{En}} = 1 : 2$ в водном растворе образуется комплекс $(\text{NiEn})_2\text{Edta}$ развернутого типа.

Образование смешанолигандных комплексов состава $M'M''X_2\text{Edta}$, когда $X = \text{NH}_3$, происходит лишь при концентрации электролита $c_{\text{NH}_3\text{NO}_3} \approx 7$ моль/л. Например, комплекс $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2\text{Edta}$ образуется в соответствии с реакцией



K_D которой составляет $(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^3$ [3].

В комплексе $(\text{CuNH}_3)_2\text{Edta}$ к.ч. Cu^{2+} равно 4, каждый центральный атом Cu связан с атомом N , двумя атомами O двух карбоксильных групп Edta^{4-} и с одной молекулой NH_3 . Таким образом, строение $(\text{CuNH}_3)_2\text{Edta}$ в солевых растворах подобно строению $[(\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O})_2\text{Edta}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Увеличение числа молекул NH_3 до четырех не приводит к образованию смешанолигандного комплекса в водном растворе, комплекс образуется при $n=5$ [4].

При добавлении 2 моль бидентатного хелатообразующего лиганда En на 1 моль раствора бигетероядерного комплекса $M'M''\text{Edta}$ образуются соединения свернутого типа $M'\text{En}_2(M''\text{Edta})$ или $M''\text{En}_2(M'\text{Edta})$, в которых положение центральных атомов относительно этилендиаминового цикла Edta^{4-} определяется соотношением произведений $\beta_{M'\text{En}_2, \beta_{M''\text{Edta}}$ и $\beta_{M''\text{En}_2, \beta_{M'\text{Edta}}$. В электронных спектрах таких комплексов имеется две полосы поглощения, ν_{\max} которых близки к ν_{\max} полос в спектрах соответствующих моноядерных комплексов $M'\text{En}_2$ и $M''\text{Edta}$ или $M''\text{En}_2$ и $M'\text{Edta}$. Так, в комплексе $\text{CuEn}_2\text{ZnEdta}_{\text{aq}}$ в состав этилендиаминового цикла Edta^{4-} входит атом Zn , а атом Cu связан с двумя молекулами En , поскольку положение максимумов в электронных спектрах комплексов $\text{CuEn}_2\text{ZnEdta}_{\text{aq}}$ и $[\text{CuEn}_2(\text{ZnEdta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ совпадает (рис. 5). Следовательно, при переходе от раствора к кристаллам способ координации центральных атомов лигандом Edta^{4-} и в смешанолигандном комплексе не изменяется. Сделанный на основе данных электронной спектроскопии вывод подтвержден данными РСТА для полученных нами монокристаллических комплексов $[\text{CuEn}_2(\text{ZnEdta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6).

При добавлении различного числа молекул монодентатного лиганда NH_3 к раствору бигетероядерного этилендиами-

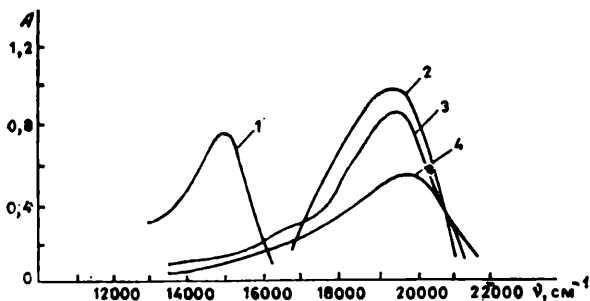


Рис. 5. Электронные спектры комплексов:
 1 — CuEdta^{2-} ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 2 — CuEn_2^{2+} ($c = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 3 — $\text{Cu}_2\text{En}_2\text{ZnEdta}_{\text{aq}}$ ($c = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 4 — $[\text{CuEn}_2(\text{ZnEdta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

нотетраацетата во всех случаях образуются соединения свернутого типа. Положение центральных атомов относительно этилендиаминового цикла Edta^{4-} в значительной степени зависит от числа молекул второго монодентатного лиганда NH_3 (табл. 4).

Таким образом, в зависимости от числа молекул и природы вторых лигандов меняется способ координации лиганда Edta^{4-} . В бигомоядерных соединениях увеличение числа молекул вторых полидентатных лигандов (En , Imda^{2-} , Nta^{3-}) от 1 до 2 приводит к переходу от комплексов свернутого строения с неравноценной координацией центральных атомов $\text{MX}(\text{MEdta})$ к комплексам развернутого типа $(\text{MX})_2\text{Edta}$, где оба цент-

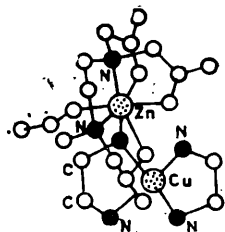


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса $[\text{CuEn}_2(\text{ZnEdta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Таблица 4

Значения ν_{max} полос поглощения в спектрах би- и моноядерных комплексов

Биядерный комплекс	ν_{max} , cm^{-1}	Моноядерный комплекс	ν_{max} , cm^{-1}
$\text{ZnNH}_3\text{CuEdta}$	13700	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^+$	33950
		CuEdta^{2-}	13850
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{ZnEdta}$	15820	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	16000
		ZnEdta^{2-}	33000
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{ZnEdta}$	16000	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$	16700
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CuEdtaNH}_3$	14100	CuEdtaNH_3	14000
		$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$	35600

ральных атома одинаковым образом связаны с Edta^{4-} -ионом и в которых этилендиаминовый цикл Edta^{4-} отсутствует.

В бигетероядерных смешанолигандных комплексах всегда образуются соединения свернутого типа $M'X_n(M''\text{Edta})$, в которых состав сферы металлохелатного лиганда зависит от числа молекул и дентатности вторых лигандов аминного типа. Положение центральных атомов в комплексе $M'X_nM''\text{Edta}$ определяется соотношением $\beta_{M'X_n} \beta_{M''\text{Edta}} > \beta_{M''X_n} \beta_{M'\text{Edta}}$. Если $\beta_{M'X_n} \beta_{M''\text{Edta}} \approx \beta_{M''X_n} \beta_{M'\text{Edta}}$, то в состав металлохелата входит металл, характеризующийся большей электроотрицательностью и меньшей ионной поляризуемостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридман А. Я., Леонтьева М. В., Дятлова Н. М. // Координац. химия. 1986. 12, вып. 6. С. 736—739.
 2. Леонтьева М. В., Фридман А. Я. // Там же. 1988. 14, вып. 3. С. 320.
 3. Леонтьева М. В., Барханова Н. Н., Фридман А. Я. // Там же. 1985. 11, вып. 7. С. 1007—1009.
 4. Леонтьева М. В., Фридман А. Я. // ЖНХ. 1966. 31, вып. 3. С. 703—706.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Mo^{VI} С ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. О. ТОЛКАЧЕВА, С. У. КРЕЙНГОЛЬД, М. З. ГУРЕВИЧ,
Н. М. ДЯТЛОВА

Биологически активные комплексы переходных металлов с комплексонами вызывают пристальный интерес исследователей. Широко известно применение в различных областях народного хозяйства такого комплексона, как гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ, H_4L), а также ее комплексоноватов [1]. Комплексные соединения Mo^{VI} с ОЭДФ являются перспективными препаратами для сельского хозяйства, так как Mo играет существенную роль в жизнедеятельности растений, снижает содержание нитратов в продуктах [2, 3].

Цель настоящей работы — изучение комплексообразования в системе Mo^{VI} —ОЭДФ при 25°C в интервале pH 3,5—6,0.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексообразование изучали спектрофотометрическим и pH-метрическим методами. Значения pH измеряли на pH-метре pH-262 со стеклянным ЭСЛ 43—07 и вспомогательным ЭВЛ-1МЗ электродами (погрешность измерений $\pm 0,05$ ед. pH). Электронные спектры растворов записывали на спектрофотометре UV-VIS Specord M-40 (погрешность отсчета λ $\pm 0,03$ нм).

С целью установления области pH существования комплексов Mo^{VI} с ОЭДФ сняты спектры поглощения растворов, приготовленных из реактивов квалификации «х. ч.», в интервале $\lambda = 200$ — 350 нм при молярном соотношении компонентов Na_2MoO_4 : ОЭДФ = 1 : 1 ($c_{\text{Mo}^{\text{VI}}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и ис-

следована зависимость оптической плотности A от pH . Все измерения производили в растворах $NaClO_4$ и $HClO_4$ с ионной силой $\mu=0,01$ моль/л. В интервале pH 3,0—4,5 в спектре поглощения смеси Na_2MoO_4 с ОЭДФ появляется полоса поглощения с $\lambda_{max}=253$ нм (рис. 1), отсутствующая в спектре Na_2MoO_4 при тех же значениях pH . При $pH>5,0$ спектр поглощения Na_2MoO_4 совпадает со спектром его смеси с ОЭДФ, что указывает на отсутствие комплексообразования. Растворы собственно ОЭДФ в исследуемой области практически не поглощают.

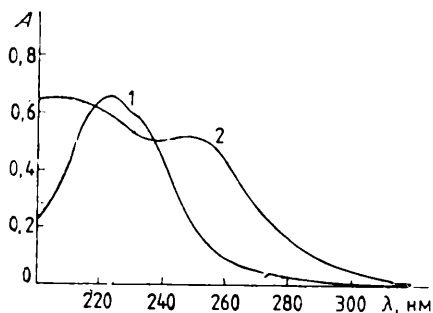


Рис. 1. УФ-спектры поглощения водных растворов Na_2MoO_4 (1) и смеси Na_2MoO_4 с ОЭДФ (2)

Соотношение $Mo^{VI}:OEDF$ в образующемся комплексе, определенное методом молярных соотношений (рис. 2), составляет 2:1.

Число протонов, участвующих в процессе комплексообразования, определяли методом, описанным в [4]. Предварительно изучали зависимость A от pH раствора смеси $Na_2MoO_4 : OEDF = 2 : 1$ при $c_{Mo^{VI}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (табл. 1). Характер указанной зависимости свидетельствует о том, что

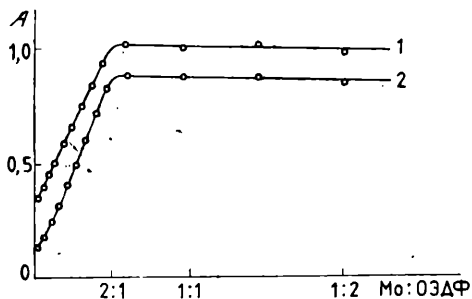
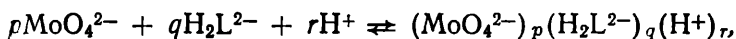


Рис. 2. Зависимость A от соотношения $Mo^{VI} : OEDF$ при pH 3,8:

1 — при $\lambda=250$ нм; 2 — при $\lambda=260$ нм

комплекс состава $\text{Mo}^{\text{VI}}:\text{OЭДФ}=2:1$ образуется по мере подкисления в интервале рН 5,5—3,5. При рН < 3,5 поглощение уменьшается, что может быть связано с изменением характера комплексообразования.

При выборе комплексообразующих форм учитывали константы равновесий Mo^{VI} в водных растворах и константы протонирования ОЭДФ [5]. Как показали расчеты и анализ литературных данных [6, 7] (табл. 2), в указанных условиях в начальной точке процесса комплексообразования, т. е. при рН ~ 5,5, преобладающими ионными формами являются MoO_4^{2-} и H_2L^{2-} . Следовательно, суммарное уравнение комплексообразования записывается следующим образом:



где $p=2$, $q=1$.

Т а б л и ц а 1
Зависимость A
от рН растворов

рН	A при λ , нм	
	250	260
4,21	0,5181	0,4597
4,24	0,5100	0,4531
4,35	0,5089	0,4495
4,42	0,5029	0,4431
4,50	0,4943	0,4341
4,60	0,4766	0,4149
4,67	0,4708	0,4082
4,73	0,4485	0,3844
4,77	0,4540	0,3909
4,88	0,4065	0,3422
4,91	0,3907	0,3239
5,16	0,2887	0,2163
5,24	0,2477	0,1754
5,33	0,1971	0,1207
5,61	0,1337	0,0560

Т а б л и ц а 2

Константы равновесия молибдат-иона при 25°С
в растворе NaCl

μ , моль/л	$\lg \beta_{101}$	$\lg \beta_{102}$	$\lg \beta_{202}$	$\lg \beta_{204}$
1	$3,40 \pm 0,05$	$7,11 \pm 0,06$	$14,84 \pm 0,10$	—
0,01*	3,33	6,92	14,27	19,29

* Значения $\lg \beta_{pqr}$ для $\mu=0,01$ пересчитаны нами по уравнению Дэвиса [8].

Расчет $\lg \beta_{21r}$ и r осуществляли с учетом уравнений баланса частиц $[(\text{MoC}_4^{2-})_p(\text{H}^+)_r]^{-2p+r}$ и лиганда

$$\beta_{21r} = \frac{[X]}{[\text{H}^+]^r [\text{MoO}_4^{2-}]^2 [\text{H}_2\text{L}^{2-}]}; \quad (1)$$

$$c_{\text{Mo}^{\text{VI}}} = 1 \cdot 10^{-4} = [1,0] + [1,1] + 2[2,3] + 2[2,4] + 2[X]; \quad (2)$$

$$c_{\text{L}} = 0,5 \cdot 10^{-4} = [\text{H}_2\text{L}^{2-}] + [X]; \quad (3)$$

$$[X] = \frac{0,5 \cdot 10^{-4} (A_i - A_0)}{A_{\max} - A_0}, \quad (4)$$

где $[X]$ — концентрация комплекса $(\text{ЕоО}_4^{2-})_2(\text{H}_2\text{L}^{2-})(\text{H}^+)_r$; A_{\max} — максимальное значение оптической плотности раствора, соответствующее количественному образованию комплекса; A_0 — значение оптической плотности раствора, в котором комплекс отсутствует; A_i — текущее значение оптической плотности раствора.

После математических преобразований выражение для $\lg \beta_{21r}$ примет вид

$$\lg \beta_{21r} = \lg \frac{[X]}{[1,0](0,5 \cdot 10^{-4} - [X])} - r \lg [\text{H}^+] \quad (5)$$

или

$$\lg \omega = \lg \beta_{21r} - r \text{pH}, \quad (6)$$

$$\text{где } \omega = \frac{[X]}{[1,0](0,5 \cdot 10^{-4} - [X])}.$$

Значения параметров этого уравнения найдены методом наименьших квадратов: $r = \text{tg } \alpha = 4,8 \pm 0,2$; $\lg \beta_{21r} = 31,0 + 1,3$ (рис. 3). Поскольку r может принимать только целые значе-

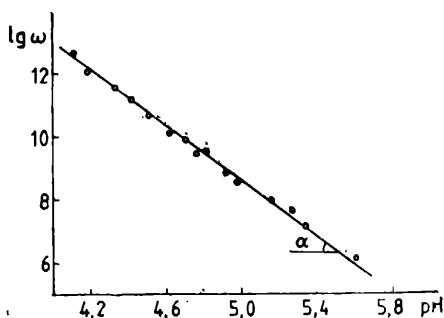
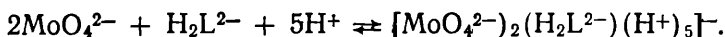


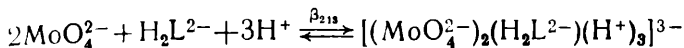
Рис. 3. Зависимость $\lg \omega$ от pH при $\lambda = 250$ нм

ния, то $r = 5$, т. е. в процессе комплексообразования участвуют 5H^+ . Суммарное уравнение комплексообразования имеет вид

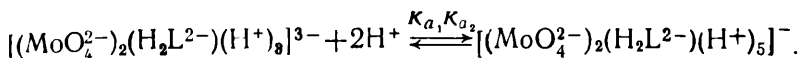


Для уточнения значения $\lg \beta_{pqr}$ использовали pH-метрическое титрование (титрант HClO_4 концентрации 0,2086 моль/л). Совпадение кривых титрования растворов ОЭДФ и смеси

ОЭДФ с Na_2MoO_4 в области рН 8,8—6,5 указывает на отсутствие комплексообразования частиц MoO_4^{2-} с HL^{3-} , что подтверждает данные, полученные методом УФ-спектроскопии. При рН < 6,0 на кривой титрования смеси наблюдаются две буферные области при различных молярных соотношениях $a = \text{HClO}_4 : \text{H}_2\text{L}^{2-}$; $0 < a < 3$ при $6,0 < \text{pH} < 4,5$ и $3 < a < 5$ при $4,5 < \text{pH} < 3,0$ (рис. 4), которым соответствуют уравнения равновесий



и



Для расчета $\lg \beta_{213}$ использовали уравнения материального баланса частиц $l(\text{MoO}_4^{2-})_p(\text{H}^+)_r \text{L}^{-2p+r}$, лиганда и H^+ -ионов

$$\sum c_{\text{MoVI}} = 2 \cdot 10^{-3} [1,0] + [1,1] + 2[2,3] + 2[2,4] + 2[Y]; \quad (7)$$

$$\sum c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_2\text{L}^{2-}] + [Y]; \quad (8)$$

$$ac_{\text{L}} = a \cdot 10^{-3} = [1,1] - 3[2,3] + 4[2,4] + 3[Y]; \quad (9)$$

$$\beta_{213} = \frac{[Y]}{[\text{H}^+]^3 [1,0] [\text{H}_2\text{L}^{2-}]}, \quad (10)$$

где $[Y]$ — концентрация комплекса $[(\text{MoO}_4^{2-})_2(\text{H}_2\text{L}^{2-}) \times (\text{H}^+)_3]^{3-}$.

Решение системы уравнений (7)—(10) с учетом значений констант протонирования частиц $[(\text{MoO}_4^{2-})_p(\text{H}^+)_r]^{-2p+r}$ (см. табл. 1) и зависимости рН от a (табл. 3) дает среднее значе-

Таблица 3

Влияние зависимости рН от a при рН-метрическом титровании на значения $\lg \beta_{213}$

a	рН	$\lg \beta_{213}$
0,88	5,90	23,02
1,09	5,85	23,10
1,29	5,77	23,09
1,50	5,69	23,09
1,71	5,63	23,00
1,92	5,53	23,07
2,13	5,46	23,22
2,34	5,33	24,18
2,55	5,17	23,31
2,75	4,97	23,48

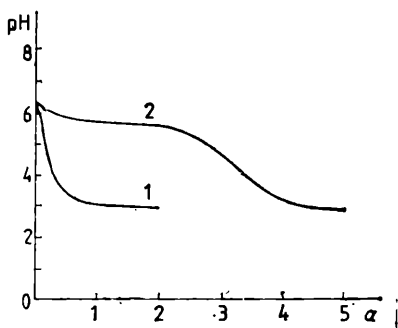
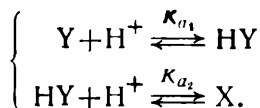


Рис. 4. Кривые рН-метрического титрования растворов ОЭДФ (1) и смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{ОЭДФ} = 2 : 1$ (2)

$$c_{\text{MoVI}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

ние $\lg \beta_{213} = 23,3 \pm 0,5$. Для буферной области $3 < a < 5$ по методу Шварценбаха [9] рассчитаны $\lg K_{a_1}$ и $\lg K_{a_2}$ для равновесий



Найдено, что $\lg K_{a_1} = 3,61 \pm 0,13$ и $\lg K_{a_2} = 3,29 \pm 0,03$.

Таким образом, с помощью рН-метрического титрования установлено, что в разбавленных растворах ($c_{\text{MoVI}} = 10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л, $\mu = 0,01$ моль/л, NaClO_4) комплексобразование Mo^{VI} с ОЭДФ происходит в две стадии. При $\text{pH} \sim 5,0$ образуется комплекс $(2,1,3)^{3-}$, а при дальнейшем подкислении при $\text{pH} \sim 3,5$ к этому комплексу присоединяются последовательно еще два протона с образованием комплексов $(2,1,4)^{2-}$ и $(2,1,5)^{-}$.

Значения $\lg \beta_{215} = 31 \pm 1$ и $\lg \beta_{215} = \lg \beta_{213} + \lg K_{a_1} + \lg K_{a_2} = 30,0 \pm 1,5$, полученные на основании спектрофотометрических и рН-метрических данных соответственно, хорошо согласуются, расхождение между ними в рамках t -критерия [10] незначимо.

Поглощение растворов молибдатов зависит от кислородного окружения Mo^{VI} [11—16]. Так, например, поглощение с λ_{max} в интервале 240—260 нм наблюдается для растворов, содержащих катионные димеры типа HMo_2O_6^+ , $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_6^{2+}$ и $\text{H}_3\text{Mo}_2\text{O}_6^{3+}$, в которых два атома Мо соединены атомом О [15], а с λ_{max} в интервале 330—360 нм поглощают растворы, содержащие диоксочастицы MoO_2^{2+} [12, 13]. Известные димерные комплексы Mo^{VI} , исследованные методом рентгеноструктурного анализа [17—19], содержат фрагмент $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$. Наблюдаемое нами поглощение с $\lambda_{\text{max}} = 253$ нм в системе Mo^{VI} —ОЭДФ, вероятно, свидетельствует об образовании комплекса $(2,1,5)^{-}$ предположительного строения $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HL})]^-$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988.
2. Ягодин Б. А. и др. // Химия в с. х. 1987. № 4. С. 42.
3. Стоянов Д. // Почвоведение, агрохимия и растительная защита, Болгария. 1985. 20, № 1. С. 89—95.
4. Галактионов Ю. П., Астахов К. В. // ЖНХ. 1963. 8, вып. 4. С. 896—904.
5. Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants. 1977. 3.
6. Cruywagen J. J. // Inorg. Chem. 1980. 19, № 3. P. 552—554.
7. Tytko K. H., Baethe G., Cruywagen J. J. // Ibid. 1985. 24, № 20. P. 3132—3136.
8. Кумок В. М.: Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. Томск: Изд-во Том. ун-та. 1977. С. 7.

9. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 42.
 10. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. С. 141.
 11. Barteck A., Denbicka D. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. 29. P. 2907—2916.
 12. Ежовска-Тшебятковска Б., Копач С., Бартецки А. // *ЖНХ.* 1968. 13. С. 1899—1908.
 13. Копач С. // Там же. 1974. 19, вып. 3. С. 794—799.
 14. Rangor E., Halacz A. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. 32. P. 1187—1197.
 15. Cruywagen J. J., Heyns J. B. B. // *Inorg. Chem.* 1987. 26, № 16. P. 2569—2572.
 16. Cruywagen J. J., Heyns J. B. B., Rohwer E. F. C. H. // *Ibid.* 1978. 40, № 1. P. 53.
 17. Knobler C. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1980. P. 248—252.
 18. Ткачев В. В., Атовмян Л. О. // *Ж. структурн. химии.* 1975. 2, № 1. С. 89.
 19. Cotton F. A., Morehouse J. M., Wood J. S. // *Inorg. Chem.* 1964. 3, № 11. P. 1603—1608.
-

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КАРБОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ АММИАКА И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Н. П. ДЕМИНА, Н. А. КАСЛИНА, Н. В. ЦИРУЛЬНИКОВА,
В. Я. ТЕМКИНА*

Карбоксиалкилирование аминов монохлоруксусной кислотой (МХА) продолжает оставаться весьма распространенным и достаточно технологичным методом получения карбоксилсодержащих комплексонов.

Основными продуктами подобной реакции являются, как известно, комплексоны в ряду третичных аминов.

В [1, 2] детально изучены условия получения классических комплексонов: ЭДТА, диэтилентриамино- N, N, N', N'', N''' -пентауксусной (ДТПА), нитрилотриуксусной (НТА), N -(β -гидроксиэтил)этилендиамино- N, N', N'' -триуксусной и других подобных кислот этим методом.

Проведенные исследования показали, что карбоксиалкилирование аминов представляет собой ряд последовательных реакций, скорости которых возрастают при переходе от первой к последней [3, 4], в результате чего комплексоны, содержащие вторичные аминогруппы и являющиеся промежуточными продуктами этой реакции, данным методом получены быть не могут. Другие технологически доступные пути их синтеза также неизвестны. Вместе с тем, такие лиганды представляют практический интерес в качестве синтонов для введения «комплексонных» фрагментов в структуры органических соединений с целью создания полидентатных хелантов [5] и комплексообразующих реагентов для решения некоторых конкретных проблем [6—8].

В отдельных случаях в присутствии ионов металлов-комплексообразователей удается изменить ход реакции и выде-

лить промежуточные соединения, что нельзя осуществить при обычном взаимодействии исходных компонентов [9, 10]. Более того, имеются сведения, что иногда можно получить такие соединения, синтез которых в отсутствие ионов металлов вообще невозможен [11].

Учитывая это обстоятельство, нам казалось интересным изучить карбоксиалкилирование NH_3 и алифатических аминов: этилендиамина (ЭДА) и диэтилентриамина (ДЭТА) монохлоруксусной кислотой в присутствии ионов переходных металлов (M^{2+}): Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Изучить процесс в присутствии Fe^{3+} не представляется возможным, так как Fe^{3+} в условиях реакции выпадает в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции во всех случаях проводили в условиях, обеспечивающих практически полное отсутствие гидролиза МХА: при 50—55°С и рН 9—11 к нейтрализованной МХА добавляли соль соответствующего металла, после чего постепенно вводили в реакционный раствор амин (NH_3) и NaOH .

Карбоксиалкилирование осуществляли при молярном соотношении амин (NH_3): МХА=1:2, NH_3 : МХА=1:3, ЭДА: МХА=1:4, ДЭТА: МХА=1:5.

В качестве нейтрализующего и конденсирующего средства использовали NaOH .

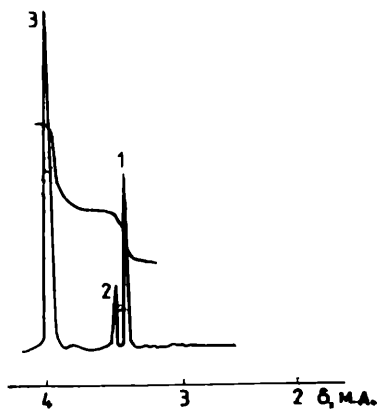
Исследования проводили в присутствии каталитических и макроколичеств металлов (0,05 и 1 моль M^{2+} на 1 моль амина).

Анализ реакционных растворов осуществляли методом ПМР-спектроскопии с предварительным осаждением M^{2+} в виде M_2S .

Проведенные исследования показали, что присутствие 0,05 моль M^{2+} не оказывает влияния на карбоксиалкилирование NH_3 и аминов: реакции заканчиваются образованием соответствующих продуктов полного карбоксиалкилирования: НТА, ЭДТА, ДТПА.

При введении в реакцию с NH_3 1 моль M^{2+} независимо от соотношения NH_3 : МХА в основном образуется глицин, в значительно меньшей степени иминодиуксусная кислота (ИДА); НТА практически отсутствует (рисунок). Дополнительным подтверждением завершения процесса на промежуточной стадии является отсутствие взаимодействия глицина с МХА в тех же условиях.

При добавлении одного эквивалента Cu^{2+} или Ni^{2+} к ЭДА и ДЭТА независимо от соотношения амин: МХА реакция практически полностью тормозится. Реакционные растворы содержат в основном исходные амины (до 90%) и в качестве примесей (3—9%) продукты их частичного и полного карбоксиалкилирования (соответственно этилендиамино-N, N'-диуксус-



ПМР-спектр реакционной массы, полученной в результате карбоксиалкилирования NH_3 монохлоруксусной кислотой в присутствии Cu^{2+} :

1 — глицин; 2 — ИДА; 3 — МХА

ДЭТА, нуклеофильность атома N в NH_3 снижена в меньшей степени, поэтому первая стадия карбоксиалкилирования NH_3 осуществляется. Комплекс с глицином, образующийся в результате этой реакции, имеет большие по сравнению с исходным NH_3 значения K , нуклеофильность атома N в нем снижена больше, и последующие стадии карбоксиалкилирования не протекают.

Таким образом, как мы и предполагали, в присутствии макроколичеств Cu^{2+} и Ni^{2+} удалось изменить направление реакции карбоксиалкилирования NH_3 . К сожалению, получить ИДА таким путем мы не смогли. Не увенчалась успехом и попытка синтезировать ЭДДА и ДТДА: взаимодействие ЭДА и ДЭТА с МХА в присутствии ионов металлов практически отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. С. 22—53.
2. Яшунский В. Г., Самойлова О. И. // Успехи химии. 1976. 45, № 9. С. 1538—1567.
3. Ogata J., Kawasaki A., Takakijo G. // J. Org. Chem. 1968. 33, № 3. P. 1107—1111.
4. Темкина В. Я. и др. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА, 1977. Вып. 39. С. 2—7.
5. Цирульникова Н. В. и др. Комплексоны — реагенты для органического синтеза: Обз. информ. / НИИТЭХИМ. М.: НИИТЭХИМ, 1987. — (Сер. «Общепромышленные вопросы»).

ную кислоту (ЭДДА) и ЭДТА, диэтилентриамино- N,N'' -диуксусную кислоту (ДТДА) и ДТПА).

Влияние Cu^{2+} и Ni^{2+} на карбоксиалкилирование NH_3 , ЭДА и ДЭТА может быть объяснено по аналогии с влиянием щелочноземельных металлов [12] с позиций комплексобразования: Cu^{2+} и Ni^{2+} образуют устойчивые комплексы с глицином ($\lg K_{\text{Cu}}=8,3$, $\lg K_{\text{Ni}}=5,6$); ЭДА ($\lg K_{\text{Cu}}=10,7$, $\lg K_{\text{Ni}}=7,6$) и ДЭТА ($\lg K_{\text{Cu}}=16,0$, $\lg K_{\text{Ni}}=10,7$). В результате нуклеофильность атома N в них снижается, что затрудняет процесс карбоксиалкилирования. Константы устойчивости указанных ионов с NH_3 ($\lg K_{\text{Cu}}=3,9$, $\lg K_{\text{Ni}}=2,6$) меньше, чем с ЭДА и

6. Рудометкина Т. Ф. и др. // ЖАХ. 1982. 37, вып. 12. С. 2207—2211.
 7. Motekaitis R. J., Martell A. E. // J. Coord. Chem. 1985. 14, № 2. P. 139—149.
 8. Hubicka H., Hubicki Z. // Solvent Extr. Exch. 1986. 4, № 4. P. 383—399.
 9. Кукушкин Ю. Н. // Успехи химии. 1970. 39, № 3. С. 361—379.
 10. Гэрбэлэу Н. В. Реакция на матрицах. Кишинев: Штиинца, 1980.
 11. Кендлин Д., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координированных соединений переходных металлов. М.: Мир, 1970.
 12. Цирульникова Н. В. и др. // Химия комплексонов и их применение: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1985. С. 32—35.
-

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КАРБОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ Fe^{3+}

Н. В. ЦИРУЛЬНИКОВА, Н. П. ДЕМИНА, В. Я. ТЕМКИНА

В продолжение работ по исследованию влияния ионов металлов-комплексообразователей на карбоксиалкилирование алифатических аминов монохлоруксусной кислотой (МХА) [1, 2] нам казалось интересным изучить ход процесса в присутствии Fe^{3+} . При этом учитывали, что каталитические количества ионов металлов практически не оказывают влияния на протекание реакции, изменение направления процесса наблюдается лишь в присутствии макроколичеств металлов [2]. В подобных условиях конечным продуктом карбоксиалкилирования является соответствующий комплекс. Введение в сферу реакции Fe^{3+} заслуживало внимания еще и потому, что комплексоны его широко применяют для лечения хлороза растений [3], анемии животных [4], для поглощения H_2S [5] и при решении некоторых других задач [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осуществить процесс с одновременным введением в реакцию всех исходных компонентов, в том числе неорганической соли железа, невозможно, так как в условиях карбоксиалкилирования в щелочной среде ионы Fe^{3+} выводятся из реакционной массы в виде $Fe(OH)_3$. Вместе с тем, предполагалось изучить влияние Fe^{3+} на степень превращения исходных реагентов постепенным введением их в реакционные растворы, поскольку в ряде случаев конденсация аминов (диэтилентриамин (ДЭТА), β -гидроксиэтилэтилендиамин и др.) с МХА приводит к образованию соответствующих комплексонов с выходом 60—65% и реакционные растворы содержат, наряду с конечными продуктами, исходный амин и МХА. Общее количество вводимой при этом в реакцию соли железа (III) соот-

пестствовало молярному соотношению исходный амин: Fe^{III} , равному 1 : 1. Благодаря взаимодействию комплексона с Fe^{3+} с образованием высокоустойчивого комплекса удалось предотвратить выпадение $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Кроме того, по мере прибавления Fe^{III} наблюдалось дальнейшее взаимодействие непрореагировавших ранее исходных аминов с МХА, о чем свидетельствует увеличение концентрации Cl^- в реакционной массе, и последующее комплексообразование Fe^{3+} с вновь образующимся продуктом карбоксиалкилирования. При этом общее количество выделившихся ионов Cl^- после прибавления рассчитанного количества Fe^{3+} соответствует практически 100%-ному образованию диэтилентриаминопентауксусной (ДТПА) и β -гидроксиэтилэтилендиаминотриуксусной кислот.

Дополнительным подтверждением смещения реакции в сторону образования продуктов полного карбоксиалкилирования аминов в присутствии Fe^{3+} является ПМР-спектроскопическое исследование реакционных растворов по завершении процесса с использованием этилендиамина*. После осаждения Fe^{3+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в спектрах реакционных растворов наблюдается два синглета, один из которых ($\delta = 2,66$ м. д.) относится к протонам этиленового мостика, второй ($\delta = 3,15$ м. д.) — к метиленовым протонам ацетатных групп ЭДТА; соотношение интенсивностей сигналов 4 : 8.

К сожалению, использовать ПМР-спектроскопию при анализе реакционных растворов, полученных при карбоксиалкилировании других алифатических аминов, не представляется возможным, так как ионы Fe^{3+} полностью из них не удаляются ни в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ни в виде Fe_2S_3 . Вместе с тем, при карбоксиалкилировании ДЭТА не удастся определить Fe^{3+} и комплексонометрическим титрованием реакционного раствора с помощью ДТПА, вероятно, из-за связывания металла в высокопрочный комплекс с ДТПА ($\lg K = 28,0$ [8]).

О взаимодействии в присутствии Fe^{3+} непрореагировавших ДЭТА и МХА свидетельствуют ИК-спектры реакционной массы: по мере введения Fe^{3+} уменьшается интенсивность полос 1076 и 1122 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям группы $\text{C}-\text{N}$ в ДЭТА, и возрастает интенсивность полосы 1098 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям группы $\text{C}-\text{N}$ в комплексе Fe^{3+} с ДТПА [9].

Концентрация комплекса в растворе по окончании процесса соответствует вычисленному с помощью предварительно построенного градуировочного графика значению в расчете на 100%-ное превращение ДЭТА.

Таким образом, введение ионов Fe^{3+} в реакционные растворы по завершении основной реакции карбоксиалкилирования аминов не создает препятствий нуклеофильной атаке не-

* ПМР-спектры сняты канд. хим. наук Н. А. Каслиной.

прореагировавших ионов МХА атомом N аминогруппы, поскольку в отличие от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} для Fe^{3+} нехарактерно образование комплексов с исходными аминами, вследствие чего снижения нуклеофильности атомов N не происходит.

Кроме того, одной из вероятных причин увеличения степени превращения амина в присутствии ионов Fe^{3+} может являться, по нашему мнению, образование промежуточного смешанного комплекса Fe^{3+} —МХА—амин, благодаря чему возникают условия для дальнейшего взаимодействия амина с МХА. В этом случае создается благоприятная геометрическая ориентация всех компонентов реакционной смеси, что и способствует успешному завершению процесса.

Полученные результаты явились основой для создания современной безотходной технологии получения антихлорозного препарата — комплекса Fe^{3+} —ДТПА и композиции для поглощения H_2S — комплекса Fe^{3+} —ЭДТА [10—12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Цирульникова Н. В. и др. // Химия комплексонатов и их применение: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1985. С. 32—35.
2. Демина Н. П. и др. // Наст. сб. С. 22—25.
3. Петренко С. Г. // Комплексонаты как средство против известкового хлороза растений. Киев: Наук. думка, 1965. С. 146—158.
4. Перельдик Н. Ш., Снежко В. С., Перельдик Д. Н. // Кролиководство и звероводство. 1980. № 6. С. 33.
5. Пат. 4189462 США, МКИ С. 01 В 17/04.
6. Пат. 4243638 США, МКИ С. 06: С. 43/00.
7. Заявка 59-167595 Японии, МКИ В 01, D, С 10 В.
8. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексонаты и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. С. 510.
9. Полякова И. А. и др. // Методы анализа и контроля качества продукции. М.: НИИТЭХИМ, 1982. С. 29—31.
10. А. с. 802267 СССР, МКИ С. 07 С. 101/26.
11. А. с. 1134221 СССР, МКИ. В. 01 D 53/14.
12. Цирульникова Н. В. и др. // Хим. пром-сть. 1983. № 3. С. 146—148.

Химия и технология особо чистых веществ

УДК 547.262.05 : 66.048.3

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ЭТАНОЛА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ

*Г. А. ЕГОРЕНКО, В. И. ЛЮБАЧИВСКИЙ, Е. Л. ГОРДЕЕВА,
Б. В. ЦУРКОВА, С. С. НЕВЛЕВА, А. С. ЛАВРЕНОВА*

Этанол ос. ч. с массовой долей воды $< 0,05$ и органических примесей $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4} \%$ широко используется в научно-исследовательских работах, особенно в биологии, медицине, аналитической и тонкой органической химии.

Описаны [1] методы получения этанола ос. ч. из синтетического этанола-ректификата, представляющего собой азеотропную смесь основного вещества ($\leq 95,6 \%$) и воды ($\geq 4,4 \%$). В частности, высокочистый этанол с массовой долей, %: основного вещества 99,98, воды 0,005 и органических примесей 0,001, характеризующийся степенью светопропускания в УФ-области спектра 45, 90 и 98% при 210, 240 и 290 нм соответственно, получен обработкой синтетического спирта-ректификата этилатом алюминия с последующим выделением целевого продукта ректификацией.

Помимо синтетического этанола-ректификата, определенный интерес в качестве исходного продукта представляет технический абсолютированный спирт, производимый в промышленном масштабе азеотропной ректификацией тройной смеси: синтетического этанола, воды и бензола. По данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [2—4], в таком этаноле массовые доли примесей составляют, %: бензола 0,02—0,04, этилацетата 0,1—0,3, метанола, ацетона, диэтилового эфира и ацетальдегида по 0,1—0,01, 2-пропанола и других алифатических спиртов $C_3 - C_5 < 0,005$. Массовая доля примеси воды, определяемая методом Фишера, в разных партиях исходного спирта $\leq 0,1 - 0,3 \%$.

Известно [5, 6], что бензол, этилацетат и вода образуют с этанолом азеотропные смеси, содержащие при атмосферном давлении 67,60, 69,20 и 95,57% этанола соответственно и кипящие при температура, ниже чем $t_{\text{кип}}$ этанола ($78,39^\circ \text{C}$):

67,80, 71,80 и 78,15° С. При очистке технического абсолютированного этанола методом ректификации эти примеси концентрируются в более летучей, чем целевой продукт, головной фракции, которая обогащается также такими легколетучими примесями, как метанол, ацетон, диэтиловый эфир и ацетальдегид. Примеси алифатических спиртов C_3-C_5 , кипящие при температуре, выше чем $t_{\text{кип}}$ этанола, концентрируются в менее летучей, чем целевой продукт, кубовой фракции.

Изучение равновесия жидкость—пар в разбавленных растворах воды, 2-пропанола, пропанола, бутанола и пентанола в этаноле при атмосферном и пониженных давлениях и массовой доле примесных компонентов от 0,02 до 3,00% показало [7, 8], что коэффициенты разделения α этих примесей не зависят от их концентраций и равны при атмосферном давлении 1,10, 0,75, 0,41, 0,20 и 0,10 соответственно.

Ранее [9] нами были определены α летучих примесей этанола: этилацетата, диэтилового эфира и ацетальдегида при атмосферном давлении, равные 1,39, 4,50 и 7,20 соответственно.

В литературе, однако, отсутствуют данные о равновесии жидкость—пар в разбавленных растворах бензола, метанола и ацетона в этаноле. Кроме этих статистических характеристик процесса, отсутствуют также и сведения о гидродинамических и массообменных характеристиках контактных устройств ректификационной колонки, знание которых необходимо для оценки эффективности и расчета параметров ректификационной очистки технического абсолютированного спирта.

Цель настоящего исследования — определение эффективности ректификационной очистки технического абсолютированного этанола, т. е. нахождение оптимальных технологических параметров процесса, позволяющих снизить содержание примесей в исходном продукте: 2-пропанола в 2—5, воды в 2—6, бензола в 100—200, этилацетата в 100—300 и других примесей более чем в 10 раз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование равновесия между жидкой и паровой фазами в бинарных системах, образованных этанолом и примесными компонентами, проводили при атмосферном давлении и массовой доле примесей 0,01—0,05% в приборе однократного испарения Бушмакина [10].

В работе использовали абсолютированный этанол ос. ч. с массовой долей, %: основного вещества $>99,98$, воды $<0,005$ и органических примесей $<0,001$, который получали каталитической обработкой синтетического спирта-ректификата алюминием с последующим выделением целевого продукта ректификацией [11]. В качестве примесных компонентов ис-

Коэффициенты разделения жидкость — пар
в бинарных системах этанол—примесь

Примесь	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{\text{ид}}$	α		Коэффициент активности γ
			экспериментальные значения	литературные данные	
Ацетальдегид	20,20	—	—	7,20 [9]	—
Диэтиловый эфир	34,48	—	—	4,50 [9]	—
Ацетон	56,24	2,01	$1,86 \pm 0,02$	—	$1,081 \pm 0,002$
Метанол	64,60	1,68	$1,59 \pm 0,01$	—	$1,057 \pm 0,001$
Бензол	67,80*	—	$1,32 \pm 0,01$	—	—
Этилацетат	71,80*	—	$1,39 \pm 0,02$	—	—
Вода	78,15*	—	$1,06 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,05$ [7]	—
2-Пропанол	82,40	0,85	$0,90 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,03$ [8]	$0,944 \pm 0,003$
трет-Бутиловый спирт	82,90	—	—	0,86 [1]	—
Пропанол	97,20	0,47	$0,52 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,02$ [8]	$0,904 \pm 0,004$
втор-Бутиловый спирт	99,50	—	—	0,48 [1]	—
Изобутиловый спирт	108,50	—	—	0,36 [1]	—
Бутанол	117,70	—	—	$0,20 \pm 0,01$ [8]	—
Пентанол	137,80	—	—	$0,10 \pm 0,01$ [8]	—

* $t_{\text{кип}}$ азеотропной смеси.

пользовали продукты реактивных квалификаций или ос. ч. после их дополнительной очистки в ректификационной насадочной колонке.

Содержание примесных соединений этанола в паровой и жидких фазах определяли методом ГЖХ [4, 8] с пределом обнаружения до $1 \cdot 10^{-4}\%$. Погрешность экспериментальных значений определяли статистически, рассчитывая стандартное отклонение [12].

Сопоставление экспериментальных и литературных данных о равновесии жидкость—пар в системах этанол—примесь приведено в табл. 1. Установлено, что в исследованном интервале концентраций примесных компонентов этанола коэффициенты разделения подчиняются закону Генри. В ряду более летучих примесей, чем основной компонент, трудноудаляемыми при ректификационной очистке технического абсолютного этанола являются примеси воды [7], бензола и этилацетата ($\alpha = 1,10, 1,32$ и $1,39$ соответственно), в ряду менее летучих, чем основной компонент, — примесь 2-пропано-

Конструкционные параметры ректификационных установок
и гидродинамические характеристики контактных устройств

Тип насадочной колонки (материал)	Ректификационная установка					Контактное устройство					$H^0, \text{ м}^3/\text{м}^3$	
	Внутренний диаметр, мм	Высота слоя насадки, мм	Объем начальной загрузки, л	Площадь поверхности насти дефлектора, м^2	Тип насадки	Материал	Размер, мм	Для свободного объема, $\text{м}^3/\text{м}^3$	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{м}^3$	$L_{уд}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$		$\Delta P, \text{ мм вод. ст./м}$
Лабораторная (пирекс)	22	1200	2	0,04	Кольца Фенске	Стекло	$5 \times 0,8$	0,66	2520	2450	215	0,127
Лабораторная (стекло)	22	1200	2	0,04	Спирально-призматическая Лещая вина	Нержавеющая сталь	$2 \times 2 \times 0,1$	0,84	3240	2500	140	0,104
Пилотная (стекло)	60	2000	25	0,30	То же	То же	$2,5 \times 2,3 \times 0,3$	0,80	2140	2900	100	0,087
Промышленная (нержавеющая сталь)	600	4000	—	30,00	»	»	$8 \times 8 \times 0,8$	0,82	970	4275	35	0,046

ла ($\alpha=0,90$). Таким образом, эффективность ректификационной очистки спирта определяется степенью удаления этих примесей.

Гидродинамика и кинетика ректификационной очистки технического абсолютированного этанола изучена при атмосферном давлении на различных лабораторных и пилотных установках.

В табл. 2 приведены основные конструкционные характеристики ректификационных установок и контактных устройств колонки. Пропускную способность $L_{уд}^*$ и гидравлическое сопротивление мелких насадок $\Delta P/l$ определяли по перепаду давления между головкой и кубом колонки. Из полученных данных (рис. 1) найдена максимальная пропускная способность $L_{уд}$ насадок. Удерживающую способность H_0 мелких насадок определяли по изменению содержания стеариновой кислоты в кубе до и после вывода колонки на стационарный режим. Из данных табл. 2 следует, что насадка Левина более эффективна, чем насадка Фенске: первая имеет большую пропускную способность и меньшее сопротивление.

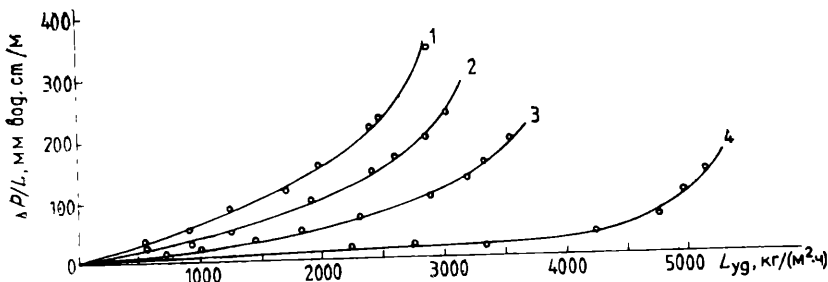


Рис. 1. Зависимость $\Delta P/l$ колец Фенске (1) и насадок Левина размером $2 \times 2 \times 0,1$ (2), $2,5 \times 2,3 \times 0,3$ (3) и $8 \times 8 \times 0,8$ мм (4) от $L_{уд}$ ректификационной колонки

Следует отметить, что во всех случаях значения гидродинамических характеристик мелких насадок, определенные нами экспериментально, хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по соответствующим эмпирическим выражениям [10]. На основании выявленных закономерностей гидродинамические характеристики спирально-призматической насадки Левина из нержавеющей стали размером $8 \times 8 \times 0,8$ мм, применяемой в качестве контактного устройства в высокопроизводительных ректификационных колонках диаметром до 600 мм, оценивали по соответствующим уравнениям, приведенным в [10]. Массообменные и рассчитанные гидродинамические характеристики этой насадки приведены в табл. 2.

Исследование кинетики ректификационной очистки этанола от примесных соединений проводили в лабораторных колонках $d=22$ мм, заполненных стеклянной насадкой Фенске или спирально-призматической насадкой Левина из нержавеющей стали размером $2 \times 2 \times 0,1$ мм. Высоту слоя насадки для трудноразделяемых примесных соединений (2-пропанол, вода, бензол, этилацетат) варьировали в интервале 500—100 мм, а для легкоразделяемых — в интервале 250—500 мм.

Массообменные характеристики насадок определяли при работе колонки в безотборном режиме: после выведения колонки на стационарный режим отбирали пробы из головки и куба установки через определенный интервал времени. Содержание воды в пробах определяли методом Фишера, органических примесей методом ГЖХ [4, 8]. Как показали исследования, постоянное содержание примеси в пробах достигалось в зависимости от природы примесного компонента через 1—6 ч.

Расчет числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР) n и числа единиц переноса (ЧЕП) N производили по уравнениям [10]

$$n = \ln K / \ln \alpha;$$
$$N = n \ln \alpha / (\alpha - 1),$$

где $K = c_r / c_k$ — степень разделения примесного компонента; c_r и c_k — концентрация примесного компонента в головной и кубовых фракциях соответственно.

Результаты исследования кинетики ректификационной очистки этанола от примесных компонентов (табл. 3) показывают, что насадка Левина более эффективна, чем насадка Фенске. Так, высота единицы переноса (ВЕП) для насадки Левина в 1,5—2 раза меньше, чем для насадки Фенске. Обращает на себя внимание тот факт, что значения ВЕП для всех изученных примесных компонентов для одного и того же типа мелких насадок в пределах ошибок опытов одинаковы. Исключением являются примеси воды и метанола, что может быть обусловлено существенным различием их коэффициентов диффузии при их незначительном различии для других примесных соединений [10].

Эффективность ректификационной очистки технического абсолютированного этанола исследована на пилотной установке, состоящей из стального куба вместимостью 20 л с рубашкой для обогрева паром, насадочной стеклянной колонки $D_{\text{внут}}=60$ мм, оборудованной по высоте через каждые 750 мм тремя царгами, в нижней части которых имеется парожидкостный распределитель, стеклянной головки полной конденсации с площадью поверхности охлаждения $F=0,3$ м², снабженной автоматическим устройством, регулирующим скорость отбора фракций ($R=2-200$), и двумя емкостями из стекла си-

Массообменные характеристики мелких насадок при ректификационной очистке этанола

Примесь (а)	Одновитковая насадка Феенке из пирекса 5×0,8 мм				Спирально-призматическая насадка Левина 2×2×0,1 мм			
	ЧТСР	ВЭТС,* м	ЧЕП	ВЕП, м	ЧТСР	ВЭТС, м	ЧЕП	ВЕП, м
Ацетальдегид (7,20)	50	0,020	16	0,062	86,5	0,012	27,5	0,006
Диэтиловый эфир (4,50)	31	0,032	13,5	0,074	55	0,018	23,5	0,043
Ацетон (1,86)	20	0,050	14,5	0,069	34,5	0,029	25	0,040
Метанол (1,59)	22	0,045	17,5	0,057	38	0,026	30	0,033
Этилацетат (1,39)	16	0,063	13,5	0,074	27	0,037	23	0,043
Бензол (1,32)	15,5	0,065	13,5	0,074	26,5	0,038	23	0,043
Вода (1,10)	12,5	0,080	12	0,083	22	0,045	21	0,048
2-Пропанол (0,90)	13,5	0,074	14	0,071	23	0,043	24	0,042
трет-Бутиловый спирт (0,86)	12,5	0,080	13,5	0,074	21,5	0,047	23	0,043
Пропанол (0,52)	10,5	0,095	14,5	0,069	18,5	0,054	25	0,040
втор-Бутиловый спирт (0,48)	9,5	0,105	13,5	0,074	16,5	0,061	23	0,043
Изобутиловый спирт (0,36)	8,5	0,118	13,5	0,074	14,5	0,069	23	0,043
Бутанол (0,25)	7,5	0,133	14	0,071	13	0,077	24	0,042
Пентанол (0,13)	5,5	0,182	13	0,077	9,5	0,105	22	0,046

* ВЭТС — высота, эквивалентная теоретической ступени разделения.

макс вместимостью 5 и 20 л для сбора головной и целевой фракций соответственно. Царги колонки заполнены спирально-призматической насадкой Левина из нихрома Х20М80 размером $2,5 \times 2,3 \times 0,3$ мм, высота слоя насадки 2 м.

Согласно полученным данным по статическим (см. табл. 1), гидродинамическим (см. табл. 2) и массообменным (см. табл. 3) характеристикам процесса ректификационной очистки этанола в колонке реализовали 42—45 ЧЕП (20—170 т. т.) при $L_{уд} = 11,4$ л/ч. При этих условиях задержка жидкости на насадке $V_n = 1,0$ и в дефлегматоре $V_d = 0,1$ л, сопротивление слоя насадки 200 мм вод. ст. Начальная загрузка очищаемого спирта $V_0 = 15$ л.

На основании математической модели периодической ректификационной очистки разбавленных растворов [13] имеем

$$f = b \left(\frac{\beta_a}{\beta_a - a} \right)^{K_a} \frac{1}{1 - [1 - b/(\beta_b - a)]^{K_b}},$$

где a и b — массовые доли головной и целевой фракции от исходной загрузки; K_a и K_b — степени разделения на стадии соответствующих фракций; β_a и β_b — параметры, учитывающие задержку жидкости на насадке и в дефлегматоре на стадии отбора головной и целевой фракций; $f = x_0/x_{пр}$ — степень очистки вещества от примеси, характеризуемая отношением содержания этой примеси до x_0 и после $x_{пр}$ очистки.

Для описанной установки на ЭВМ рассчитаны оптимальные режимные параметры проведения процесса для получения этанола различной степени очистки (табл. 4, рис. 2).

Экспериментально эффективность очистки апробирована на двух партиях технического абсолютированного этанола, состав которых и требуемая степень очистки приведены в табл. 5.

Как следует из данных табл. 5, в партии 1 исходного продукта необходимо понизить содержание воды, бензола, этилацетата и спиртов (по 2-пропанолу) в 4,6, 400, 300 и 5 раз соответственно. Согласно номограмме (см. рис. 2) такие степени очистки будут реализованы при следующих условиях разгонки: $a = 0,15$, $R_a = 200$, $b = 0,8$ и $R_b = 20$. При разгонке партии 2 можно получить этанол ос. ч. при несколько других условиях: $a = 0,25$, $R_a = 75$, $b = 0,7$, $R_b = 10$.

При опытной разгонке партии 1 этанола ($V_0 = 15$ л) через 1 ч после вывода колонки на стационарный режим, когда $L_{уд} = 11,5$ л/ч, а сопротивление слоя насадки 250—270 мм сп. ст., отбирали 2,1 л головной фракции со скоростью 0,06 л/ч ($R_a \sim 200$). Отбор осуществляли в течение 39—42 ч (3 сут по 13—14 ч/сут). При этом головная фракция обогащена примесями воды, бензола, этилацетата, метанола и ацетона. Состав головной фракции по данным анализа, массовая доля, %: 1,45, 0,285, 2,14, 0,071, 0,0035 соответственно.

Оптимальные технологические параметры
периодической ректификационной очистки этанола

f^*	Головная фракция		Целевая фракция		Продолжительность очистки, ч	Производительность, л/ч
	a	R_a	b	R_b		
20, 13, 2, 4	0,11	100	0,8	13,5	26,5	0,45
93, 48, 3, 4	0,145	100	0,8	16,5	36	0,33
315, 140, 4, 4	0,14	150	0,8	16	43,5	0,28
790, 330, 5, 4	0,15	175	0,8	17,5	51	0,24
1750, 690, 6, 4	0,15	200	0,8	17	57	0,21
18000, 6500, 10, 4	0,25	125	0,7	17,5	56	0,19
18000, 6500, 10, 2	0,24	125	0,7	10,5	49	0,21
1150, 190, 6, 2	0,24	100	0,7	10	38	0,28
745, 275, 5, 2	0,24	75	0,7	10,5	34	0,31

* Степень очистки этилацетата, бензола, воды и 2-пропанола соответственно.

Отбор целевого продукта $V_b=11,5$ л производили после отбора головной фракции со скоростью 0,55 л/ч ($R_b=20$). Отбор осуществляли в течение 24—26 ч (2 сут по 12—13 ч/сут). Массовая доля воды в полученном этаноле ос. ч. 0,038%, содержание органических примесей на уровне или ниже предела обнаружения методом ГЖХ [4], остаток после выпаривания $5 \cdot 10^{-4}\%$, кислотность (по CH_3COOH) $< 1 \cdot 10^{-3}\%$. Степень светопропускания в УФ-области спектра этанола ос. ч. составляла 25, 85 и 98% при 210, 240 и 260 нм соответственно.

Кубовая фракция, полученная в количестве 1 л, несколько отличается от целевой фракции по остаточному содержанию воды ($< 0,005\%$) и алифатических спиртов ($< 0,05\%$), а также по степени светопропускания в УФ-области.

При опытной разгонке партии 2 технического абсолютированного этанола получены аналогичные по составу головная, целевая и кубовая фракции. После загрузки 15 л исходного продукта и через 1 ч после вывода колонки на стационарный режим отбирали 3,75 л головной фракции со скоростью 0,15 л/ч ($R_a \approx 75$). Отбор головной фракции производили в течение 28—30 ч (2 сут по 14—15 ч/сут), отбор 10 л

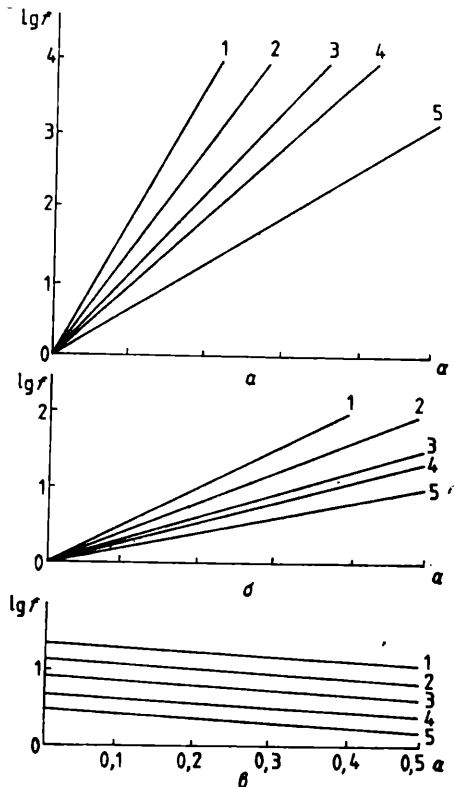


Рис. 2. Зависимость f этанола от a для бензола (a) и воды (b) при R_a :
 1 — 200; 2 — 150; 3 — 100; 4 — 75;
 5 — 50
 и 2-пропанола (c) при R_b :
 1 — 50; 2 — 30; 3 — 20; 4 — 15; 5 — 10

целевой фракции в течение 10 ч со скоростью 1 л/ч ($R_b \approx 10$).

Таким образом, получение абсолютированного этанола ос. ч. из технического продукта методом ректификационной очистки возможно лишь при использовании высокоэффективных ректификационных колонок (≥ 50 ЧЕП) и при относительно больших энергетических затратах, обусловленных медленным отбором головной фракции (R варьируется в зависимости от качества исходного сырья в интервале 50—200).

Исследование статических и массообменных характеристик процесса ректификационной очистки этанола от большого числа примесных соединений позволяет сделать важный вы-

**Количественный состав исходного и очищенного технического
абсолютированного этанола**

Примесь	Массовая доля примеси, %		<i>f</i>	
	исходной	после очистки	требуемая	после очистки
Партия 1				
Спирты C ₃ —C ₅	0,005	7,5·10 ^{-4*}	5	6,6*
Вода	0,230	0,038	4,6	6,0
Бензол	0,040	6·10 ^{-5*}	400	6,3·10 ^{2*}
Этилацетат	0,300	2·10 ^{-4*}	300	1,7·10 ^{3*}
Метанол	0,010	7·10 ^{-7*}	10	1,5·10 ^{4*}
Ацетон	0,005	5·10 ^{-8*}	50	1·10 ^{5*}

Партия 2

Спирты C ₃ —C ₅	0,001	4,5·10 ^{-4*}	1	2,3*
Вода	0,250	0,05	5	5,2*
Бензол	0,023	1·10 ^{-4*}	250	250*
Этилацетат	0,200	3·10 ^{-4*}	200	660*
Метанол	0,008	1·10 ^{-6*}	8	8,1·10 ^{3*}
Ацетон	0,002	2·10 ^{-8*}	2	1,2·10 ^{5*}

* Расчетные значения.

вод о практической возможности данного метода. На рис. 3 представлены обобщенные экспериментальные данные о степени очистки этанола в реальной ректификационной колонке (ЧЭП=42—45, $R=50-200$, $b=0,7-0,8$) в зависимости от α примесного компонента. Согласно диаграмме в результате периодической ректификационной очистки реально понизить содержание примеси в целевом продукте в зависимости от значения α : при $\alpha=1,04-1,40$ и $\alpha=1,4-2,2$ в $2-500$ и $5 \cdot 10^2-1 \cdot 10^6$ раз соответственно. Отсюда следует, например, что если требуется понизить массовую долю

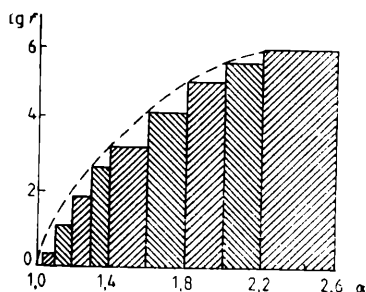


Рис. 3. Зависимость *f* этанола в реальной ректификационной колонке от α примесного компонента

примеси с 0,5 до $1 \cdot 10^{-4}\%$ ($f=5000$), то метод ректификационной очистки будет практически эффективен для удаления примесей с $\alpha > 1,5$. В ином случае необходимо сочетание метода ректификационной очистки с другим методом, например сорбционным, химическим, кристаллизационным. В частности, получение абсолютированного этанола ос. ч. для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) методом ректификационной очистки технического абсолютированного спирта будет технологически эффективно, когда массовая доля, %, примесей воды, бензола, этилацетата, метанола, ацетона и алифатических спиртов C_3-C_5 в исходном сырье не превышает 0,3, 0,05, 0,3, 0,5, и 0,005—0,5 соответственно.

В результате тонкой ректификационной очистки технического абсолютированного этанола получен продукт ос. ч. по своим свойствам удовлетворяющий требованиям ВЭЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоренко Г. А. и др. Методы получения растворителей высокой чистоты: Обз. информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1986. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
2. Грязнов В. П. и др. Газохроматографические методы анализа и состав примесей в пищевом этиловом спирте. М.: Пищепромиздат, 1963. С. 21.
3. Федоров В. А. и др. // ЖАХ. 1974. 29, вып. 9. С. 1837—1841.
4. Zelvensky V. Ju. et al. // J. Chromatogr. 1986. 364. P. 305—314.
5. Огородников С. К. и др. Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971.
6. Коган В. М. и др. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966.
7. Елиев Ю. Е., Зверева В. И., Девятых Г. Г. // ЖПХ 1984. 57, № 11. С. 2578—2581.
8. Зверева В. И., Елиев Ю. Е. // Там же. 1985. 58, № 7. С. 1561—1563.
9. Блюм Г. З. Разработка физико-химических основ процесса очистки кислот и растворителей: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Горький, 1984.
10. Зельвенский Я. Д. и др. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974.
11. А. с. 1209676 СССР, МКИ С 07 С 31/08, 29/84.
12. Батунер Л. М. и др. Математические методы в химической технологии. Л.: Химия, 1968.
13. Фетисов Ю. М. и др. Математические методы в производстве особо чистых веществ: Обз. информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1983. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОГО АБСОЛЮТИРОВАННОГО ЭТАНОЛА ОТ ПРИМЕСИ БЕНЗОЛА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ БАУ

Г. А. ЕГОРЕНКО, В. И. ЛЮБАЧИВСКИЙ, Б. В. ЦУРКОВА,
С. С. ИВЛЕВА, А. С. ЛАВРЕНОВА

При ректификационной очистке технического абсолютного этанола одной из трудноудаляемых примесей является бензол. Известно, что адсорбционная очистка на активированном угле является эффективным методом очистки газов и жидкостей от примесей неполярных соединений, в частности ароматических углеводородов.

В настоящей работе исследован процесс тонкой очистки этанола от примеси бензола на активированном угле БАУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент—активированный уголь БАУ (ТУ 6—09—3247—83) засыпали в колонку размером 300×20 мм в количестве 33 г (объем адсорбента $V_a = 94 \text{ см}^3$). Из напорной емкости вместимостью 250 см^3 в колонку с определенной скоростью приливали этанол. Фильтрование проводили при $18\text{--}20^\circ \text{C}$ и атмосферном давлении. Очищенный этанол отбирали через верхний отвод колонки в калиброванную колбу вместимостью 250 см^3 , из которой периодически брали пробы для определения содержания в них бензола методом ГЖХ [1]. Скорость потока определяли измерением объема жидкости, профильтрованной через колонку за единицу времени (1 ч).

Исследование кинетики адсорбции бензола проводили при различных значениях удельной объемной скорости фильтрования w , л/(л·ч) и массовой доли примеси c_0 , % (рис. 1 и 2). Найдено, что количество очищенного растворителя V_p , л, ха-

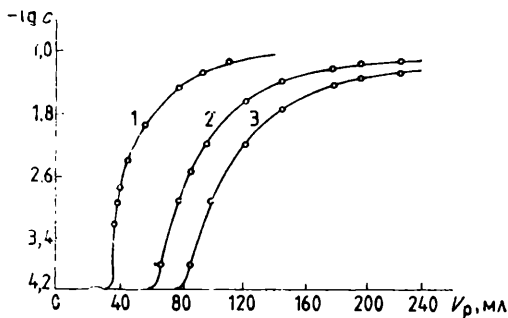


Рис. 1. Кинетика очистки этанола от бензола ($c_0=0,1\%$) на активированном угле БАУ при различных w , л/(л·ч):
1 — 2,55; 2 — 1,27; 3 — 0,64
Высота слоя адсорбента $H=30$ см

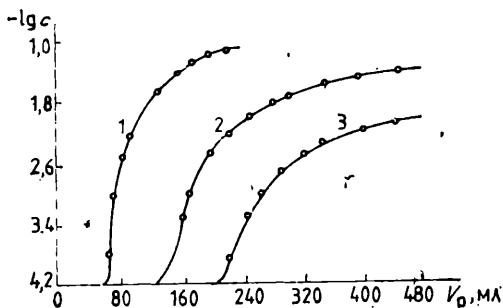


Рис. 2. Кинетика очистки этанола от бензола на активированном угле БАУ при различных c_0 , %:
1 — 0,10; 2 — 0,05; 3 — 0,01
 $w=1,27$ л/(л·ч); $H=30$ см

рактически заданной остаточной массовой долей примеси c , %, прямо пропорционально V_a и w (см. рис. 1). При пропускании раствора, содержащего 0,1% бензола, с $w=0,64$ л/(л·ч) через сорбент объемом 94 см^3 можно получить 90 см^3 этанола, содержащего $\leq 1 \cdot 10^{-4}\%$ бензола, или 120 см^3 этанола, содержащего $\leq 5 \cdot 10^{-3}\%$ бензола. Увеличение скорости фильтрования в 4 раза уменьшает выход этанола в $\sim 2,5$ раза.

Количество очищенного этанола также пропорционально c_0 : при фильтровании через одно и то же количество сорбента ($V_a=94 \text{ см}^3$) с одной и той же скоростью ($w=1,27$ л/(л·ч)) этанола с массовой долей бензола 0,1, 0,05 и 0,01% можно

получить 65, 155 и 225 см³ соответственно очищенного спирта с $c \leq 1 \cdot 10^{-4}\%$.

Графическая обработка экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 и 2 в координатах $V_p/(V_a - \omega)$ и $V_p/(V_a - c_0)$ соответственно, приводит к следующей линейной зависимости

$$V_p = kV_a (0,135 - c_0) (3,5 - \omega), \quad (1)$$

где $k=8,4, 9,2, 10,0, 11,5$ и $13,0$ при $c=1 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}\%$ соответственно.

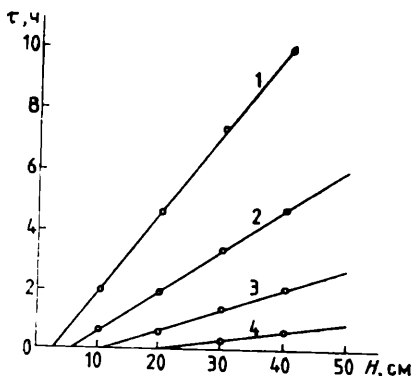


Рис. 3. Кинетика очистки этанола от бензола при различных H и ω , мм/мин:
1 — 1,6; 2 — 3,2; 3 — 6,4; 4 — 12,7
 $c_0=0,05, c=1 \cdot 10^{-4}\%$

Изучена кинетика очистки этанола от высоты слоя адсорбента при различной скорости фильтрации этанола ω , мм/мин (рис. 3). Установлено, что высота неработающего слоя адсорбента H_0 , см, пропорциональна ω

$$H_0 = 1,65\omega. \quad (2)$$

На основании полученных данных возможно произвести расчет работы адсорбера с активированным углем БАУ для очистки этанола от примеси бензола. По графической зависимости, приведенной на рис. 4, можно определить количество спирта, очищенного до остаточной массовой доли бензола ниже предела обнаружения при аналитическом определении ($\leq 1 \cdot 10^{-4}\%$). Очистку этанола проводили в адсорбере ($d=60$ мм), заполненном углем БАУ ($V_a=5$ л, $H=180$ см), со скоростью фильтрации 2,5 л/ч ($\omega=0,5$ л/(л·ч), $\omega=15$ мм/мин). При фильтрации этанола, содержащего 0,04% бензола, в течение ~ 4 ч можно получить 10,5 л очищенного

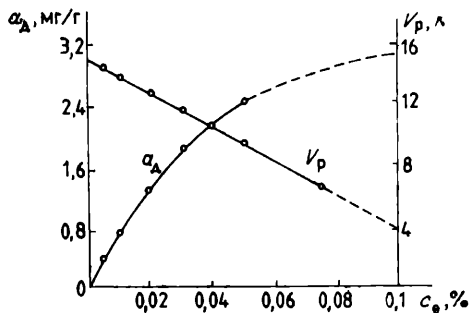


Рис. 4. Зависимость динамической емкости α_d активированного угля БАУ и количества очищенного этанола от начального содержания бензола

этанола, а при фильтровании этанола, содержащего 0,01% бензола, через 5,5 ч можно получить 14 л этанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров В. А. и др. // ЖАХ. 1974. 29, вып. 9. С. 1837.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ NaCl ОТ I⁻

В. Д. ГОРЧАКОВ, В. Р. ПЕТРОВ

Одним из важных элементов технологии особо чистых химических веществ является сорбционная очистка. Применение ионитов для этой цели позволяет решить проблему извлечения примесей диссоциированных соединений из концентрированных растворов электролитов.

Целью данной работы является изучение механизма равновесной ионообменной сорбции микроколичеств I⁻ из водных растворов NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартизацию анионитов перед исследованием проводили в цикле H₂O—5%-ная HCl—H₂O до отсутствия Cl⁻ в промывных водах. Стандартизованные аниониты высушивали в вакууме над P₂O₅ до постоянной массы.

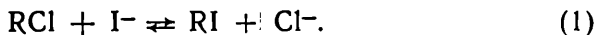
Навески сухих анионитов по 0,2 г, взятые с погрешностью до 0,0001 г, переносили в колбы, заливали 50 мл рабочего раствора, содержащего NaI концентрации 10⁻⁴—10⁻⁶ моль/л и NaCl постоянной фоновой концентрации 0,5 моль/л. Концентрацию I⁻ и Cl⁻ контролировали аргентометрическим титрованием с ионоселективным электродом. В рабочий раствор вводили ¹³¹I⁻. Смесь анионита с раствором выдерживали в течение 2 нед при периодическом перемешивании. Параллельно проводили контрольный опыт с рабочим раствором, не содержащим анионит. После установления равновесия анионит отделяли, промывали на фильтре Шотта 5 мл дистиллированной воды и определяли активность раствора в колодезном счетчике Berthold BF 1017-2 (ФРГ).

Расчет концентрации сорбированного I⁻ с_{обр} производили по формуле

$$c_{\text{обр}} = \frac{A_{\text{обр}} c_{\text{эт}}}{A_{\text{эт}} m},$$

где $A_{\text{обр}}$ и $A_{\text{эт}}$ — активности образца и эталона; $c_{\text{эт}}$ — концентрации эталона, моль/л; m — масса образца, г.

Для системы, состоящей из водного раствора NaI, NaCl и сильноосновного анионита R в Cl⁻-форме, можно записать следующее уравнение ионообменной реакции



Учитывая, что в системе имеется значительный избыток Cl⁻ (0,5 моль/л), намного превышающий его выделение в раствор в ходе ионного обмена, и применяя к уравнению (1) закон действующих масс, получим

$$K = \frac{[\text{RI}][\text{Cl}^-]}{[\text{RCl}][\text{I}^-]} = \frac{0,5c_{\text{R}}}{(S - c_{\text{R}})c_{\text{s}}}, \quad (2)$$

где K — константа равновесия; c_{R} и c_{s} — равновесные концентрации I⁻ в фазе ионита и фазе раствора; S — предельная емкость анионита по I⁻.

Преобразованием уравнения (2) получаем

$$\frac{1}{c_{\text{R}}} = \frac{1}{S} + \frac{0,5}{SK} \frac{1}{c_{\text{s}}}. \quad (3)$$

Для определения K и S применен ранее предложенный метод расчета коэффициентов регрессионного уравнения вида $y = Ax + B$, включающий минимизацию относительных экспериментальных и расчетных значений величин [1]

$$A = \frac{\sum \frac{1}{y_i} \sum \left(\frac{x_i}{y_i}\right)^2 - \sum \frac{x_i}{y_i^2} \sum \frac{x_i}{y_i}}{\sum \frac{1}{y_i^2} \sum \left(\frac{x_i}{y_i}\right)^2 - \left(\sum \frac{x_i}{y_i^2}\right)^2}; \quad (4)$$

$$B = \frac{\sum \frac{1}{y_i^2} \sum \frac{x_i}{y_i} - \sum \frac{1}{y_i} \sum \frac{x_i}{y_i^2}}{\sum \frac{1}{y_i^2} \sum \left(\frac{x_i}{y_i}\right)^2 - \left(\sum \frac{x_i}{y_i^2}\right)^2}. \quad (5)$$

Расчет изменения свободной энергии Гиббса ΔG реакции анионного обмена производили с использованием полученных значений K

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (6)$$

Как следует из полученных данных (табл. 1), увеличение степени сшивки гелевых анионитов приводит к возрастанию

Параметры изотерм сорбции I⁻ макропористыми анионитами АВ-17

Анионит	S, моль/кг	K	- ΔG, кДж/моль
АВ-17×2	3,03	17,3	7,066
АВ-17×4	2,68	26,8	8,151
АВ-17×6,5	2,25	46,8	9,533
АВ-17×8	1,82	57,5	10,040

селективности сорбции I⁻ и образованию более устойчивого комплекса I⁻ с анионогенными группами. Аналогичный эффект отмечен ранее для сорбции I⁻ из водных растворов, не содержащих конкурирующего иона [2].

Отметим, что изменение ΔG изученной ионообменной реакции пропорционально содержанию сшивающего агента *c* в матрице анионитов. Эта зависимость с высоким коэффициентом корреляции (0,9968) описывается уравнением вида

$$\Delta G = -6,102 - 0,5063 c. \quad (7)$$

На основании уравнения (7) можно прогнозировать значения *K* для конкретных анионитов, применяемых в практических целях. Значение *c* может быть найдено исходя из данных ИК-спектроскопии [3].

Преобразованием уравнения (2) для случая [Cl⁻] = const можно получить

$$K = \frac{c_R [Cl^-]}{c_s (S - c_R)} = \frac{D [Cl^-]}{S - c_R}, \quad (8)$$

где *D* — коэффициент распределения.

При логарифмировании уравнения (8) с учетом $c_R \ll S$ получим

$$\lg D = \lg (KS) - \lg [Cl^-]. \quad (9)$$

Зависимость *D* от концентрации Cl⁻ c_{Cl^-} является линейной в логарифмических анаморфозах. Для интервала концентраций Cl⁻ 0,14—1,00 моль/л получены значения параметров уравнения (9) и рассчитаны *K* (табл. 2).

Таким образом, *K* может быть с удовлетворительной точностью определено из независимого эксперимента по влиянию концентрации фонового электролита на *D* в области микроконцентраций I⁻. Это дает возможность проводить экспресс-оценку сорбционных характеристик анионитов при извлечении следовых количеств I⁻.

Таблица 2

Константы равновесия
ионообменного процесса сорбции
микроколичеств I^- анионитами АВ-17

Анионит	S , моль/кг	K_1	K_2
АВ-17×4	2,89	26,8	30,1
АВ-17×6,5	2,78	46,8	45,3
АВ-17×8	2,62	57,5	71,1

* K_1 и K_2 рассчитаны по уравнениям (3) и (9) соответственно.

ных макропористых матриц, не обладающих «ситовым эффектом» по отношению к I^- .

Изотермы сорбции I^- , полученные на фоне 0,5 моль/л раствора NaCl для серии макропористых анионитов (содержащих пиридиновые группы (АМ-п), этиленбисаммониевые симметричные (АН-221 «Ч») и несимметричные (АМ-21), триметиламмониевые (АМ) и трипропилфосфониевые (ЧФО) основания), а также для пиридинсодержащего сополимера (АН-251), кватернизованного метилхлоридом (АН-251 «Ч») и эпихлоргидрином (АН-251 «Э»), обработаны в соответствии с уравнением (3). Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют о том, что изменение химического строения ониевого центра оказывает существенное влияние на K . Так, для анионитов с однотипной матрицей на основе макропористого сополимера стирола и дивинилбензола отмечается следующий ряд средства: АМ-п < АМ-21 < АН-221 «Ч» < АМ < ЧФО.

Таким образом, при переходе от анионитов АМ-п, АН-221 «Ч» и АМ-21 к анионитам АМ и особенно ЧФО K воз-

Важным направлением изменения средства анионита с целевым компонентом, наряду с изменением степени сшивки полимерной матрицы, является варьирование химического строения анионогенных группировок в однотипной полимерной матрице. Подобный подход, открывающий возможность направленного синтеза селективных анионитов, реализован нами при использовании высокопроницаемых

Изменения энергии Гиббса электростатического взаимодействия при обмене

Анионит	r_{A^+} , нм	$\alpha \cdot 10^{23}$, м ³	$G_{кул}$, кДж/моль	
			Cl^-	I^-
АМ	0,434	10,60	287,7	272,0
АМ-п	0,411	11,60	302,1	284,8
АН-251 «Ч»	0,434	11,74	287,7	272,0
АН-251 «Э»	0,434	17,60	287,7	272,0
ЧФО	0,605	25,30	212,6	203,9

растает в несколько раз. Очевидно, в данном случае наряду с чисто электростатическим взаимодействием существенную роль начинает играть и ориентационное взаимодействие легко деформируемого аниона I^- с ионогенными группами. Это подтверждается и сопоставлением значений K АН-251 «Ч» и АН-251 «Э». К аналогичному выводу можно придти, сопоставляя сильноосновные аниониты АН-251 «Ч», АМ, ЧФО.

Важным фактором изменения селективности макропористого анионита при сорбции I^- , как и в случае гелевых анионитов, является концентрация конкурирующего иона Cl^- . Параметры уравнения (9), связывающего D и c_{Cl^-} , представлены также в табл. 3.

Таблица 3

Параметры изотерм сорбции I^- макропористыми анионитами

Анионит	S , моль/кг	K_1	K_2	$-\Delta G$, кДж/моль
АМ-21	2,17	121	120	11,89
АМ-п	1,33	91	126	11,18
АМ	1,13	398	321	14,82
АН-251 «Ч»	2,70	118	178	11,83
АН-221 «Ч»	1,69	227	—	13,44
АН-251 «Э»	1,53	149	140	12,41
ЧФО	1,91	471	447	15,26

Таким образом, варьирование c_{Cl^-} практически не влияет на значения K при сорбции микроколичеств I^- , что также позволяет прогнозировать сорбционные характеристики анио-

Таблица 4

Cl^-/I^- на макропористых сильноосновных анионитах

$\Delta G_{кул'}$ кДж, моль	$G_{ор'}$, кДж/моль		$\Delta G_{ор'}$ кДж/моль	$\Delta G_{эл'}$ кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
	Cl^-	I^-			
15,7	18,1	18,6	-0,5	15,2	64,3
17,3	23,6	23,0	0,6	17,9	61,6
15,7	19,6	19,7	-0,1	15,6	69,9
15,7	27,0	25,7	1,3	17,0	62,5
8,7	11,0	10,6	0,4	9,1	70,4

нитов, используя зависимость D от c фонового электролита. В интервале концентраций Cl^- 0,15—1,00 моль/л полученные данные удовлетворительно описываются представленной моделью. Значения K_2 хорошо коррелируются со значениями K_1 , определенными из соответствующих изотерм (см. табл. 3).

Для объяснения изменения селективности обмена Cl^-/I^- при варьировании строения активных групп макропористых анионитов нами привлечена теория, развития Эйзманом [4], согласно которой селективность анионного обмена определяется разностью энергий Гиббса электростатического взаимодействия Cl^- и I^- с анионогенными группами $\Delta G_{\text{эл}}$, а также разностью энергий Гиббса гидратации этих анионов $\Delta G_{\text{гидр}}$. Значение $\Delta G_{\text{гидр}}$ не зависит от химической природы активных групп и равно $-79,5$ кДж/моль [5]. Расчет $\Delta G_{\text{эл}}$ производили с учетом вклада кулоновского $\Delta G_{\text{кул}}$ и ориентационного $\Delta G_{\text{ор}}$ взаимодействий

$$\Delta G_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{кул}} + \Delta G_{\text{ор}} = \left(\frac{e^2}{r_{\text{A}^+} + r_{\text{Cl}^-}} - \frac{e^2}{r_{\text{A}^+} + r_{\text{I}^-}} \right) + \\ + \left[\frac{\alpha_{\text{A}^+} - \alpha_{\text{Cl}^-}}{(r_{\text{A}^+} + r_{\text{Cl}^-})^4} - \frac{\alpha_{\text{A}^+} - \alpha_{\text{I}^-}}{(r_{\text{A}^+} + r_{\text{I}^-})^4} \right],$$

где r — эффективный радиус анионогенных групп (r_{A^+}) и анионов (r_{Cl^-} , r_{I^-}) соответственно; α — поляризуемость анионогенных групп (α_{A^+}), рассчитанная из рефракций соответствующих связей, и анионов (α_{Cl^-} , α_{I^-}).

Исходя из полученных данных (табл. 4), можно построить следующий ряд сродства макропористых сильноосновных анионитов с I^- при его сорбции на фоне макроконцентраций Cl^- : ЧФО > АМ > АН—251 «Ч» > АН—251 «Э» > АМ-п. Этот ряд практически полностью совпадает с экспериментальным, хотя, разумеется, он характеризует качественную сторону процесса сорбции и значения ΔG не могут быть использованы для расчета K . Вместе с тем, можно заключить, что I^- в присутствии избытка Cl^- наиболее селективно извлекается анионитом с четвертичными фосфониевыми группами, имеющими большой эффективный радиус, для которых $\Delta G_{\text{кул}}$ минимален.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров В. Р., Горчаков В. Д., Джела М. Равновесная сорбция микроколичеств иодида сильноосновными анионитами / МХТИ им. Д. И. Менделеева. Черкассы, 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМа 11.08.88, № 6524-88.
2. Кокотов Ю. А., Пасечник В. П. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. С. 156.
3. Ласкорин Б. Н., Федорова А. А., Ступин Н. П. // Пластмассы. 1971. № 2, С. 4.
4. Eisenman G. // Biophys. J. 1962. 2. p. 259—323.
5. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. С. 139.

УДК 541.122.3:66.062.785

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ТЕТРАГИДРОФУРАН—ПРИМЕСЬ

*О. В. ХРЕННИКОВА, Г. А. ЕГОРЕНКО, Н. И. САМСОНОВА,
Л. В. СЕМЕНОВА, Г. Л. РОДИНА*

Для расчета очистки тетрагидрофурана (ТГФ) методом ректификации необходимо располагать надежными данными по фазовому равновесию жидкость—пар ТГФ с присутствующими в нем примесями, а именно: ацетоном, фураном, 2-пропанолом, водой, 1-бутанолом. В литературе имеются данные лишь для системы ТГФ с 2-пропанолом и водой [1, 2].

Цель работы — исследование равновесия жидкость—пар бинарных систем ТГФ с ацетоном, 2-пропанолом, фураном, водой и 1-бутанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование равновесия жидкость—пар в системе, содержащей 10—95% ТГФ, проводили на эбулиометре Свенто-славского при атмосферном давлении. Объем загружаемой смеси 16 мл. Для исследования применяли вещества: ТГФ, ТУ 6—09—3686—77, ч., подвергнутый химической обработке и ректификации; фуран, ТУ 6—09—11—1405—80, ч.; ацетон, ТУ 6—09—3513—75, ос. ч. 9—5; 2-пропанол, ТУ 6—09—712—76, ос. ч. 11—5; 1-бутанол, ГОСТ 6006—78, ч. д. а. Температуру смеси измеряли термометром с погрешностью до 0,1 К.

Равновесные составы паровых фаз рассчитывали по температурам кипения бинарных смесей при постоянном давлении в предположении, что коэффициенты активности компонентов γ_i не зависят от температуры. Содержание основного вещества (ТГФ) в жидкой фазе, известное заранее, точно определялось гравиметрическим способом.

Для описания парожидкостного равновесия использовали модель Вильсона

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 p_1} = -\ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right); \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 p_2} = -\ln(x_2 + A_{21} x_1) + x_1 \left(\frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} - \frac{A_{12}}{A_{12} x_2 + x_1} \right); \quad (2)$$

$$A_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp - \frac{\Delta \lambda_{ij}}{RT}, \quad (3)$$

где $\Delta \lambda_{ij}$ — эмпирически определяемый энергетический член, который непосредственно связан с разностью энергий взаимодействия; x_i и y_i — молярные доли компонентов в жидкой и паровой фазах; p_i — парциальные давления чистых компонентов; P — общее давление в системе; V_i и V_j — молярные объемы компонентов; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Давление паров чистых компонентов определяли, исходя из уравнения Антуана [3]

$$\ln p_i = A_i - B_i / (T_i - C_i), \quad (4)$$

где A_i , B_i и C_i — константы уравнения Антуана; T_i — температура чистых компонентов.

Молярный объем компонента при любой температуре определяли по квадратичной аппроксимации.

$$V_i = \sum_{k=0}^2 B_k T^k. \quad (5)$$

Поиск экспериментальных параметров модели Вильсона осуществляли методом программирования Нелдер—Мида [4]. Рассчитанные коэффициенты аппроксимаций уравнений (4) и (5) приведены в табл. 1.

В результате расчета получены значения равновесного состава паровой фазы y , коэффициентов активности в изучаемой

Таблица 1

Коэффициенты аппроксимации уравнений (4) и (5)

Вещество	A_i	B_i	C_i	B_0	B_1	$B_2 \cdot 10^3$
ТГФ	16,1069	2768,38	46,90	78,07841	17,0170	- 0,92000
Ацетон	16,6513	2940,46	35,93	75,4900	4,0045	0,54749
1-Бутанол	17,2160	3137,02	94,43	90,2780	4,1900	0,97000
Вода	18,3036	3816,44	46,13	17,9740	0,2280	0,06000
2-Пропанол	18,6929	3640,20	53,54	71,9190	7,0298	0,48552
Фуран	16,0612	2442,70	45,41	66,5080	56,0940	-12,59600

мой области концентраций, коэффициентов разделения α (табл. 2).

Проверка полученных результатов на термодинамическую согласованность с условием Херрингтона и Редлиха—Кистера [5] показала, что для всех изученных систем значение интеграла Редлиха—Кистера $\int_0^1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0$ не превышало $\pm 0,02$.

Все системы характеризуются положительным отклонением от закона Рауля, за исключением системы ТГФ—фуран (рис. 1—3). Для последней характерно отрицательное отклонение от закона Рауля. ТГФ образует с водой азеотропную смесь: 85%, $t_{\text{кип}} = 337,15$ К. Данные по равновесию для этой системы опубликованы ранее: азеотропная смесь содержит 84% ТГФ, $t_{\text{кип}} = 336,95$ К [6] и 81,7% ТГФ, $t_{\text{кип}} = 336,65$ К [7], что хорошо согласуется с нашими данными.

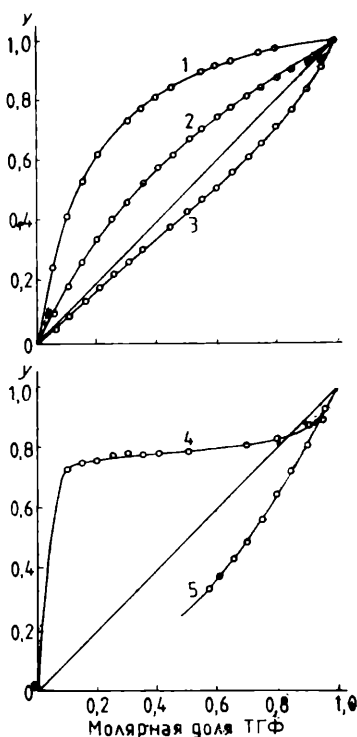


Рис. 1. Кривые равновесия систем:
1 — ТГФ—1-бутанол; 2 — ТГФ—2-пропанол; 3 — ТГФ—ацетон; 4 — ТГФ—вода; 5 — ТГФ—фуран

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshikawa Y., Takagi A., Kato M. // J. Chem. and Eng. Data. 1980. 25. P. 344—346.
2. Hajduk R., Smith O., Laudu H. // Ibid. 1973. 18. P. 373—376.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
4. Химмельблау Д. Прикладное линейное программирование. М.: Мир, 1975. С. 172.
5. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966. Кн. 1. С. 84—86.
6. Signa R., Sebastiani E. // Ann. Chem. (Rome). 1964. 54. P. 1048.
7. Шнитко В. А., Коган В. Б. // ЖПХ: 1968. 41, № 6. С. 1305.

Равновесие жидкость—пар в системах ТГФ—примесь

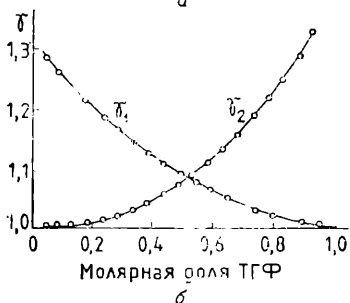
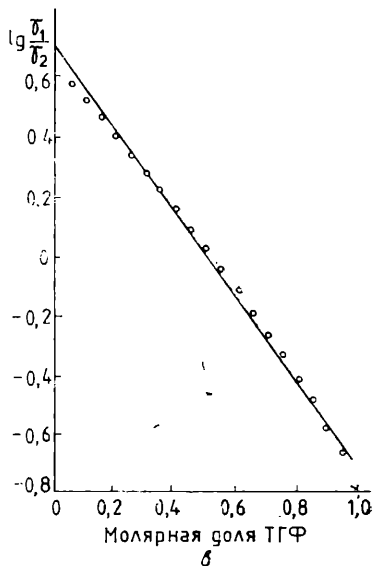
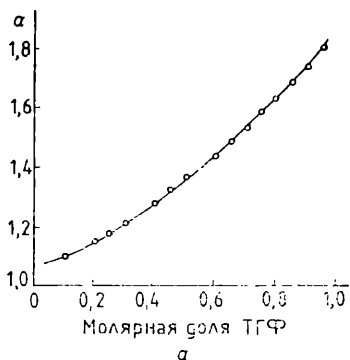
x_1	y_1	T, K	γ_1	γ_2	α	x_1	y_1	T, K	γ_1	γ_2	α
ТГФ—ацетон											
0,05	0,047	329,45	1,292	1,001	1,08	0,05	0,094	354,05	1,191	1,000	1,99
0,10	0,092	329,55	1,263	1,002	1,10	0,10	0,181	352,85	1,182	1,001	2,00
0,15	0,135	329,65	1,235	1,006	1,12	0,15	0,261	351,85	1,172	1,002	2,00
0,20	0,177	329,85	1,209	1,010	1,15	0,20	0,334	350,75	1,162	1,004	2,01
0,25	0,219	330,15	1,184	1,016	1,19	0,25	0,402	349,75	1,152	1,007	2,01
0,30	0,260	330,35	1,161	1,024	1,22	0,30	1,464	348,85	1,141	1,011	2,00
0,35	0,301	330,65	1,139	1,033	1,25	0,35	0,520	347,85	1,130	1,016	1,99
0,40	0,341	330,95	1,119	1,044	1,28	0,40	0,571	346,85	1,118	1,022	1,98
0,45	0,384	331,45	1,101	1,057	1,33	0,45	0,616	345,85	1,106	1,030	1,97
0,50	0,426	331,85	1,084	1,071	1,37	0,50	0,661	345,05	1,094	1,041	1,95
0,55	0,468	332,25	1,068	1,088	1,41	0,55	0,701	344,25	1,082	1,054	1,92
0,60	0,512	332,75	1,054	1,108	1,45	0,60	0,740	343,55	1,070	1,071	1,88
0,65	0,558	333,25	1,042	1,129	1,49	0,65	0,773	342,75	1,058	1,092	1,84
0,70	0,605	333,75	1,031	1,154	1,54	0,70	0,807	342,15	1,046	1,118	1,79
0,75	0,653	334,25	1,022	1,181	1,59	0,75	0,839	341,55	1,035	1,151	1,74
0,80	0,705	334,85	1,014	1,212	1,64	0,80	0,869	340,95	1,026	1,192	1,67
0,85	0,765	335,65	1,008	1,246	1,70	0,85	0,901	340,45	1,015	1,246	1,59
0,90	0,833	336,65	1,004	1,284	1,75	0,90	0,931	339,95	1,007	1,315	1,51
0,95	0,912	337,85	1,001	1,327	1,82	0,95	0,962	339,45	1,002	1,406	1,41
ТГФ—2-пропанол											

ТГФ—1-бутанол

ТГФ—вода

0,05	0,254	383,15	1,411	1,002	6,46	0,05	—	—	—	—	—	—
0,10	0,415	378,55	1,316	1,007	6,37	0,10	0,727	339,35	7,217	1,061	—	26,32
0,15	0,529	373,95	1,241	1,015	6,35	0,15	0,752	338,35	5,138	1,113	—	18,07
0,20	0,610	371,15	1,184	1,024	6,27	0,20	0,764	337,95	3,970	1,176	—	13,28
0,25	0,675	368,35	1,140	1,034	6,23	0,25	0,770	337,65	3,230	1,248	—	10,22
0,30	0,726	366,15	1,107	1,045	6,18	0,30	0,776	337,55	2,722	1,332	—	8,08
0,35	0,770	363,75	1,080	1,056	6,20	0,35	0,778	337,35	2,354	1,429	—	6,53
0,40	0,806	361,75	1,060	1,067	6,21	0,40	0,781	337,25	2,075	1,541	—	5,34
0,45	0,838	359,35	1,043	1,077	6,30	0,45	—	—	—	—	—	—
0,50	0,865	357,05	1,031	1,086	6,41	0,50	0,786	337,05	1,683	1,829	—	3,66
0,55	0,889	354,75	1,022	1,095	6,55	0,55	—	—	—	—	—	—
0,60	0,910	352,35	1,015	1,102	6,74	0,60	—	—	—	—	—	—
0,65	0,928	349,95	1,010	1,109	6,96	0,65	—	—	—	—	—	—
0,70	0,943	348,15	1,006	1,114	7,12	0,70	0,811	336,95	1,243	2,889	—	1,71
0,75	0,956	346,35	1,004	1,119	7,31	0,75	—	—	—	—	—	—
0,80	0,968	344,75	1,002	1,123	7,50	0,80	0,827	336,75	1,117	3,995	—	1,12
0,85	0,978	343,15	1,001	1,125	7,70	0,85	0,853	337,15	1,070	4,885	—	0,87
0,90	0,986	341,75	1,000	1,128	7,90	0,90	0,884	337,55	1,034	6,209	—	0,66
0,95	0,994	340,35	1,000	1,129	8,10	0,95	0,929	338,15	1,009	8,322	—	0,48
ТГФ—фуран												
0,48	0,228	320,85	0,895	0,846	3,13	0,75	0,563	331,15	0,980	0,707	—	2,27
0,57	0,326	325,05	0,931	0,801	2,78	0,80	0,638	332,65	0,988	0,682	—	2,17
0,60	0,367	326,35	0,943	0,783	2,63	0,85	0,717	334,15	0,993	0,656	—	2,04
0,65	0,427	327,95	0,958	0,758	2,50	0,90	0,806	335,85	0,997	0,630	—	1,96
0,70	0,494	329,65	0,970	0,732	2,38	0,95	0,902	337,55	0,999	0,604	—	1,85

ТГФ-ацетон



ТГФ-1-бутанол

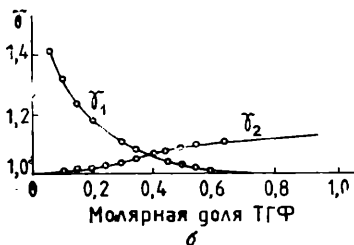
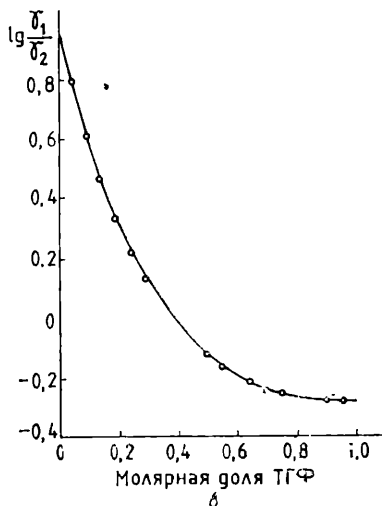
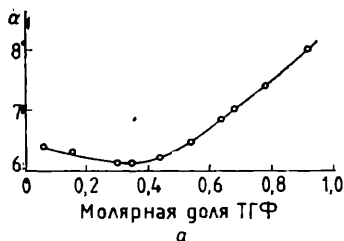
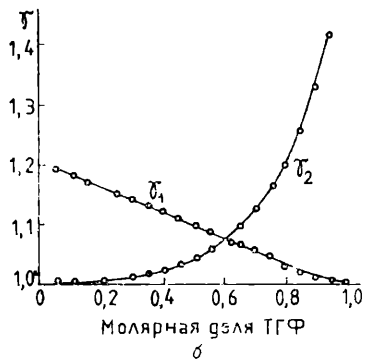
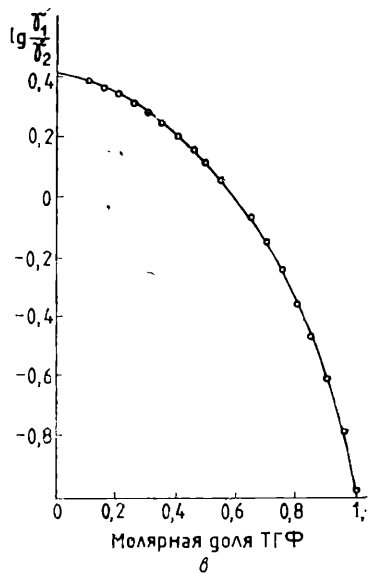
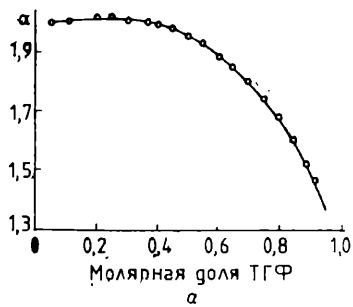
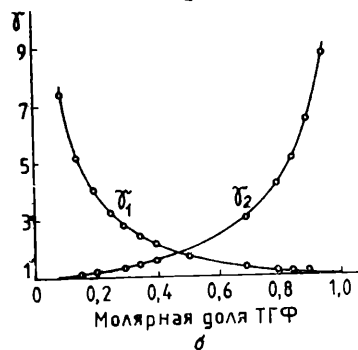
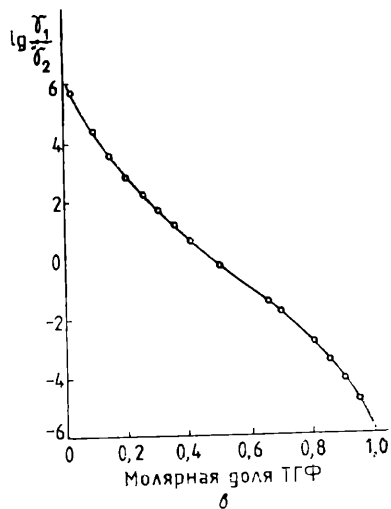
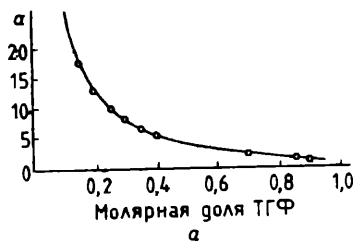


Рис. 2. Зависимость состава жидкой фазы от α (а), γ_1 и γ_2 (б) и $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$

ТГФ-2-пропанол



ТГФ-вода



(в) для систем ТГФ—примежь

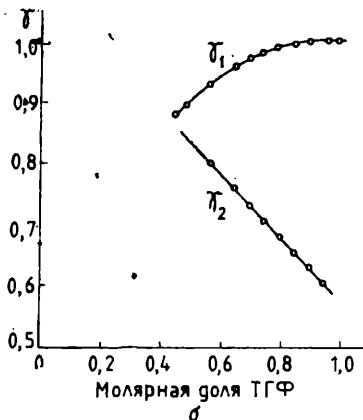
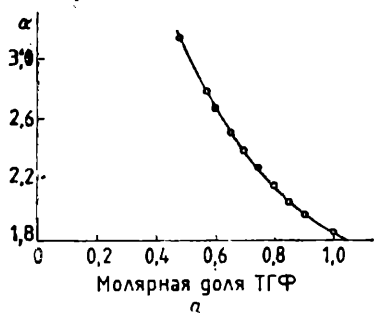


Рис. 3. Зависимость состава жидкой фазы от α (а), γ_1 и γ_2 (б) для системы ТГФ—фуран

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ПИРИДИН—ПРИМЕСЬ

В. Ю. КРАСАВИН, В. Н. СТЯЖКИН, Г. Л. РОДИНА, О. А. КАНАЕВА

Выделение и очистка пиридина в промышленности осуществляется методом ректификации [1]. Для расчета ректификационных установок и выбора параметров технологического процесса получения пиридина высокой чистоты необходимо располагать надежными данными по фазовому равновесию жидкость—пар в системах пиридин—примесь.

С помощью комплексного применения различных независимых методов анализа в пиридине идентифицированы следующие примесные компоненты: вода, бензол, тиофен, толуол, 2- и 3-пиколин [2]. Результаты исследования фазового равновесия жидкость—пар ряда разбавленных растворов на основе пиридина при давлении 760, 400 и 200 мм рт. ст. приведены в [3].

Для подтверждения термодинамической достоверности полученных ранее [3] результатов необходимо изучить фазовое равновесие жидкость—пар в области соизмеримых концентраций компонентов, так как имеющиеся данные [4, 5] неудовлетворительно согласуются с условием Херингтона и Редлиха—Кистера [6]. Наиболее подробно изучена система пиридин—вода [7, 8]. Результаты, полученные разными авторами, хорошо согласуются между собой и с условием термодинамической достоверности.

Цель работы — исследование фазового равновесия жидкость—пар в бинарных системах: пиридин—бензол, пиридин—тиофен, пиридин—толуол, пиридин—2-пиколин, пиридин—3-пиколин в области молярной доли примесного компонента 5—95% при давлении 1,034, 0,544 и 0,272 атм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование парожидкостного равновесия проводили по методике Бушмакина в модернизированном эбулиометре Свентославского. В качестве компонентов исследуемых растворов использовали пиридин, толуол, 2- и 3-пиколин, бензол и тиофен квалификации «ч. д. а.». Все вещества дополнительно очищали на ректификационной насадочной колонне эффективностью 25 т. т. Массовая доля примесей $\leq 0,01\%$.

Чистоту используемых веществ контролировали по данным хроматографического анализа и спектрам пропускания в УФ-области спектра.

Исходный раствор известного состава загружали в предварительно промытый и просушенный эбулиометр. Контроль и необходимую в процессе коррекцию давления осуществляли, основываясь на показаниях дифманометра. Интенсивность кипения исследуемого раствора регулировали, меняя нагрев масляной бани. Температуру кипения измеряли с погрешностью $\pm 0,05$ К. Анализ отбираемых проб осуществляли хроматографически по описанной ранее методике [9].

Равновесные составы фаз рассчитывали по температурам кипения смесей при постоянном давлении в предположении, что коэффициенты активности компонентов γ_i не зависят от температуры.

Для описания парожидкостного равновесия использовали модель Вильсона [8] *.

В результате обработки литературных данных [10] рассчитаны коэффициенты аппроксимации (табл. 1).

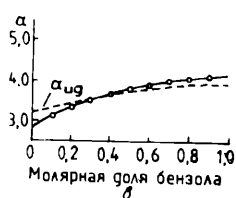
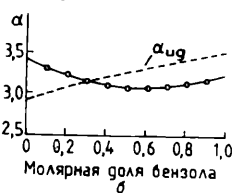
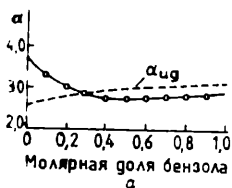
Таблица 1

Коэффициенты аппроксимации уравнений (4) и (5)

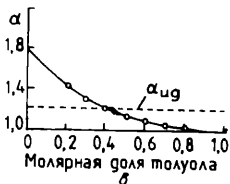
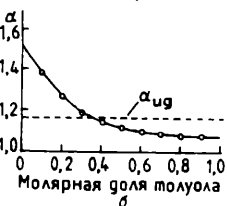
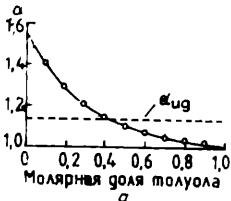
Вещество	A_i	B_i	C_i	B_0	B_1	$B_2 \cdot 10^3$
Пиридин	6,88270	1281,30	205,00	56,3362	0,0824	0,00
Бензол	6,91210	1214,64	221,20	70,8630	0,0150	0,16
Толуол	6,95334	1343,94	219,38	98,8647	-0,0558	0,28
Тиофен	6,95926	1246,04	221,35	53,0830	0,0890	0,00
2-Пиколин	7,03450	1417,58	211,87	96,2564	0,1179	0,00
3-Пиколин	7,03247	1469,89	209,91	69,3410	0,0960	0,00

* Подробно модель рассмотрена в предыдущей статье (см.: Наст. сб., с. 51). Там же приведены уравнения (4) и (5) для расчета коэффициентов аппроксимации A_i , B_i , C_i .

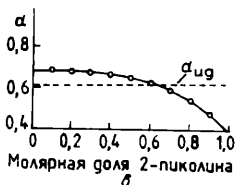
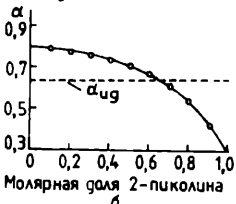
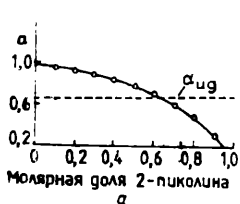
Пиридин-бензол



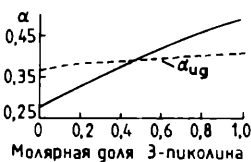
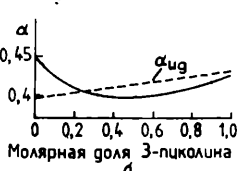
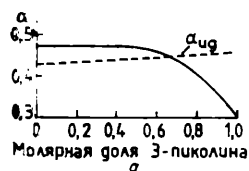
Пиридин-толуол



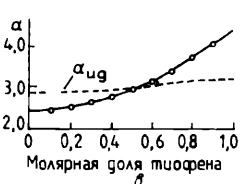
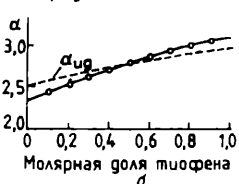
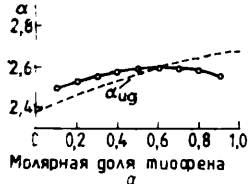
Пиридин-2-пиколин



Пиридин-3-пиколин



Пиридин-тиофен



Равновесие жидкость—пар в системах пиридин—примесь при 0,272 (а), 0,544 (б) и 1,034 атм (в)

Поиск энергетических параметров модели Вильсона $\Delta\lambda_{ij}$ осуществляли методом нелинейного программирования Нелдер—Мида [10]. Задание начальных приближений проводили с помощью датчика случайных чисел. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показывает удовлетворительную сходимость, что свидетельствует об адекватности двухпараметрической модели Вильсона (рисунок).

Проверка полученных результатов на термодинамическую согласованность с условием Херингтона и Редлиха—Кистера показала (табл. 2), что для всех изученных систем значение интеграла Редлиха—Кистера не превышало 0,01, что свидетельствует о достаточной надежности полученных данных.

Таблица 2

Значения λ и интегралов Редлиха—Кистера для исследованных систем

Система	λ_{12}	λ_{21}	$\int_{1,034}$	$\int_{0,544}$	$\int_{0,272}$
Пиридин—бензол	884,44	-221,38	0,01	0,001	0,002
Пиридин—толуол	-853,54	-235,41	0,005	0,01	0,01
Пиридин—тиофен	-707,30	1383,90	0,01	0,001	0,01
Пиридин—2-пиколин	1860,58	- 99,42	0,007	0,01	0,008
Пиридин—3-пиколин	1901,70	-873,70	0,003	0,004	0,01

Установлено, что отклонение изученных систем от идеальности зависит от давления в системе (табл. 3), причем если в случае растворов толуола, бензола и 2-пиколина в пиридине меняется только значение отклонения от закона Рауля, то в случае растворов тиофена и 3-пиколина в пиридине меняется также и знак отклонения от закона Рауля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоножко А. Л. Новые производства в коксохимической промышленности. Киев: Техника, 1965.
2. Попонова Р. В. и др. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1986. Вып. 48. С. 103.
3. Красавин В. Ю. и др. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1987. Вып. 49. С. 69.
4. Vriens G. N., Medkolf E. C. // Ind. Eng. Chem. 1953. 45, № 5. S. 1098.
5. Brostowski W., Malanowski S. // Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. géol. et géogr. 1959. 7, № 6. S. 421.
6. Коган В. Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. С. 437.
7. Andon R. J. L., Cox J. D., Herrington E. F. G. // Ind. Faraday Soc. 1957. 53, № 4. P. 410.
8. Ярым-Агаев Н. Л., Коган Е. А., Солдатов Е. Д. // ЖПХ. 1962. 36, № 6. С. 1173.
9. Красавин В. Ю. и др. // Кокс и химия. 1987. № 7. С. 34.
10. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. С. 274.

Равновесие жидкость — пар в системах пиридин — примесь

T, K	Молярная доля примеси		T, K	γ_2	Молярная доля примеси		γ_1	γ_2
	в жидкой фазе x_1	в паровой фазе y_1			в жидкой фазе x_1	в паровой фазе y_1		
Пиридин—бензол $P=0,272$ атм								
341,75	0,1	0,254	344,15	0,993	0,919	0,213	0,852	0,999
336,85	0,2	0,450	340,65	0,982	0,940	0,388	0,873	0,994
332,15	0,3	0,600	337,15	0,976	0,959	0,528	0,894	0,985
328,25	0,4	0,708	334,15	0,971	0,976	0,648	0,916	0,972
325,35	0,5	0,790	331,65	0,968	0,986	0,757	0,936	0,953
322,65	0,6	0,853	329,15	0,966	0,991	0,845	0,956	0,929
319,65	0,7	0,903	327,15	0,965	0,996	0,931	0,973	0,897
317,95	0,8	0,942	324,65	0,964	0,997	0,981	0,987	0,853
316,35	0,9	0,974	322,65	0,963	0,998	1,031	0,996	0,810
Пиридин—тиофен $P=0,272$ атм								
$P=0,544$ атм								
360,45	0,1	0,272	363,86	1,014	1,140	0,221	0,951	0,999
354,95	0,2	0,448	359,35	1,026	1,079	0,390	0,959	0,998
350,65	0,3	0,576	355,65	1,038	1,048	0,526	0,966	0,995
346,95	0,4	0,677	352,65	1,050	1,028	0,644	0,974	0,991
344,05	0,5	0,758	349,25	1,059	1,013	0,726	0,981	0,984
341,35	0,6	0,826	346,75	1,066	1,010	0,808	0,987	0,976
338,95	0,7	0,881	344,65	1,073	1,005	0,884	0,992	0,966
336,85	0,8	0,927	342,65	1,077	1,003	0,949	0,996	0,954
335,15	0,9	0,966	340,15	1,082	1,001	0,983	0,999	0,938

Т, К	Молярная доля примеси		Т, К	γ_2	Молярная доля примеси		γ_1	γ_2
	в жидкой фазе x_1	в паровой фазе y_1			в жидкой фазе x_1	в паровой фазе y_1		
$P = 1,034$ атм								
381,95	0,1	0,273	383,15	1,023	1,281	0,1	1,034	1,000
376,75	0,2	0,433	378,25	1,046	1,156	0,2	1,030	1,001
372,15	0,3	0,547	375,35	1,066	1,067	0,3	1,025	1,002
368,15	0,4	0,650	372,15	1,087	1,048	0,4	1,021	1,005
364,95	0,5	0,733	369,05	1,099	1,036	0,5	1,016	1,008
361,95	0,6	0,805	366,15	1,108	1,031	0,6	1,012	1,013
358,85	0,7	0,866	363,45	1,114	1,023	0,7	1,007	1,021
356,45	0,8	0,917	361,15	1,116	1,016	0,8	1,004	1,032
354,65	0,9	0,962	359,15	1,118	1,008	0,9	1,001	1,048
Пиридин—толуол $P = 0,272$ атм								
346,15	0,1	0,131	347,95	1,018	1,148	0,05	1,117	1,000
344,95	0,2	0,241	348,15	1,041	1,096	0,15	1,114	1,001
344,15	0,3	0,347	348,65	1,062	1,086	0,25	1,109	1,006
343,55	0,4	0,442	349,15	1,070	1,051	0,35	1,099	1,009
Пиридин—2-пиколин $P = 0,272$ атм								
346,15	0,1	0,131	347,95	1,018	1,148	0,05	1,117	1,000
344,95	0,2	0,241	348,15	1,041	1,096	0,15	1,114	1,001
344,15	0,3	0,347	348,65	1,062	1,086	0,25	1,109	1,006
343,55	0,4	0,442	349,15	1,070	1,051	0,35	1,099	1,009

343,15	0,5	1,026	1,072	349,55	0,45	0,347	1,091	1,018
342,95	0,6	1,013	1,074	349,95	0,55	0,439	1,076	1,030
342,75	0,7	1,007	1,075	350,55	0,65	0,531	1,052	1,049
342,65	0,8	1,003	1,076	351,65	0,75	0,635	1,021	1,077
342,55	0,9	1,002	1,076	353,15	0,85	0,743	1,009	1,219
				357,45	0,95	0,886	1,001	1,494

$P = 0,544 \text{ атм}$

365,65	0,1	1,215	1,023	368,85	0,05	0,040	1,256	1,000
363,95	0,2	1,143	1,057	369,15	0,15	0,122	1,245	1,001
363,55	0,3	1,090	1,080	369,55	0,25	0,206	1,233	1,008
363,35	0,4	1,052	1,089	369,85	0,35	0,290	1,210	1,012
363,15	0,5	1,027	1,090	370,35	0,45	0,377	1,186	1,026
363,05	0,6	1,014	1,091	371,15	0,55	0,461	1,156	1,053
362,95	0,7	1,008	1,092	371,95	0,65	0,547	1,121	1,104
362,85	0,8	1,004	1,093	373,15	0,75	0,631	1,082	1,204
362,75	0,9	1,003	1,093	374,95	0,85	0,727	1,041	1,413
				378,65	0,95	0,862	1,007	1,950

$P = 1,034 \text{ атм}$

385,75	0,1	1,312	1,031	388,35	0,05	0,049	1,501	1,001
384,55	0,2	1,165	1,063	388,55	0,15	0,145	1,462	1,003
383,95	0,3	1,096	1,086	388,75	0,25	0,237	1,418	1,011
383,85	0,4	1,057	1,099	389,05	0,35	0,322	1,371	1,026
383,83	0,5	1,028	1,105	389,45	0,45	0,404	1,318	1,054
383,81	0,6	1,014	1,113	389,75	0,55	0,478	1,261	1,103
383,79	0,7	1,009	1,116	390,15	0,65	0,554	1,199	1,190
383,77	0,8	1,0045	1,121	390,75	0,75	0,623	1,134	1,359
383,75	0,9	1,0033	1,123	392,15	0,85	0,699	1,069	1,738
				397,15	0,95	0,814	1,012	2,926

Т, К	Молярная доля примеси		Т, К	γ_2	γ_1	Молярная доля примеси		γ_1	γ_2
	в жидкой фазе x_1	в паровой фазе y_1				в жидкой фазе x_1	в паровой фазе y_1		
Пиридин—3-пиколин									
$P=0,272$ атм									
350,78	0,05	0,018	379,65	0,931	0,998	0,55	0,339	1,027	1,004
352,65	0,15	0,059	382,40	0,932	0,995	0,65	0,439	1,014	1,011
354,30	0,25	0,107	385,15	0,934	0,992	0,75	0,553	1,009	1,025
355,98	0,35	0,126	388,15	0,937	0,988	0,85	0,694	1,004	1,051
358,15	0,45	0,229	392,35	0,944	0,984	0,95	0,884	1,002	1,099
360,55	0,55	0,318		0,954	0,977				
362,90	0,65	0,421		0,971	0,966				
365,65	0,75	0,549	388,78	0,983	0,945	0,05	0,024	1,099	1,001
369,40	0,85	0,710	390,15	0,991	0,918	0,15	0,077	1,098	1,002
374,75	0,95	0,895	392,35	0,997	0,886	0,25	0,136	1,095	1,003
			394,55			0,35	0,204	1,091	1,004
			397,25			0,45	0,279	1,084	1,009
			400,00			0,55	0,362	1,072	1,022
			402,78			0,65	0,455	1,056	1,046
368,75	0,05	0,022	405,65	1,000	1,066	0,75	0,562	1,038	1,093
369,70	0,15	0,070	408,85	1,000	1,063	0,85	0,688	1,018	1,184
371,75	0,25	0,123	413,05	1,001	1,057	0,95	0,865	1,003	1,369
373,78	0,35	0,188		1,002	1,049				
377,15	0,45	0,258		1,003	1,038				
$P=0,544$ атм									

Пиридин—3-пиколин

 $P=0,544$ атм $P=1,034$ атм

ЯМР ШИРОКИХ ЛИНИЙ ^1H И ^{31}P ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ

К. И. ПОПОВ

Ранее [1] было показано, что протоны фосфоновых групп нитрилотри(метилфосфоновой) кислоты (НТФ) при 20—25 °С подвержены трансляционным перемещениям в объеме кристалла. Одновременно наблюдается повышенная подвижность у фосфоновых групп, а метиленовые группы и бетаиновый протон сохраняют «жесткофиксированное» состояние.

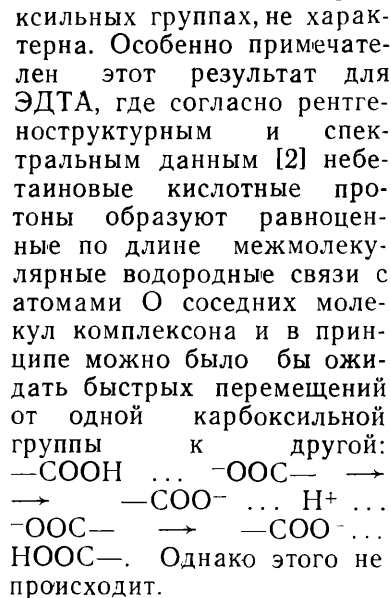
Представлялось интересным выяснить, является ли миграция кислотных протонов при 20—25 °С общим свойством комплексонов в кристаллическом состоянии или же их способность к диффузии строго специфична для хелантов аминокислотного ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны безводные ЭТДА, нитрилотриуксусная (НТА), глицин-N,N-ди(метилфосфоновая) (ГФ) кислоты, а также моногидрат этилендиаминотетра(метилфосфоновой) кислоты (ЭДТФ). Наряду с поликристаллическим образцом ГФ исследовали также небольшой монокристалл. Во всех соединениях согласно химическому анализу массовая доля основного вещества $\geq 98\%$.

Спектры ЯМР ^1H (ПМР) и ^{31}P записывали на спектрометре широких линий Varian WL-112 на частотах 29 и 30 МГц соответственно. Для записи спектров при 20—25 °С использовали ампулы $d=15$ мм, при этом объем образца достигал 5 см³. Съемку спектров при температуре жидкого N₂ вели в запаянных ампулах $d=8$ мм, полезный объем в этом случае составлял ~ 1 см³.

В спектрах ПМР карбоксилсодержащих комплексонов НТА, ЭДТА, ГФ основной вклад в форму линии поглощения вносят неподвижные протоны метиленовых групп (рис. 1, линия III) и неподвижных карбоксильной и фосфоновой групп (см. рис. 1, линия II). Ширина соответствующих сигналов ПМР составляет 12—15 и 5—6 э. Линия I трансляционно подвижных протонов шириной около 0,1 э у ЭДТА и ГФ имеет очень малую интегральную интенсивность, свидетельствующую об отсутствии сколько-нибудь значительной тенденции кислотных протонов к миграции и скорее всего обусловленную протонами молекул H_2O , адсорбированных поверхностью кристаллов. У НТА эта линия вообще не детектируется. Таким образом, для комплексонов аминокарбонового ряда (НТА и ЭДТА) внутрикристаллическая подвижность кислотных протонов, как бетаиновых, так и локализованных на карбоксильных группах, не характерна. Особенно примечателен этот результат для ЭДТА, где согласно рентгеноструктурным и спектральным данным [2] небетаиновые кислотные протоны образуют равноценные по длине межмолекулярные водородные связи с атомами О соседних молекул комплексона и в принципе можно было бы ожидать быстрых перемещений от одной карбоксильной группы к другой:



У ГФ как в поликристаллическом образце, так и в монокристалле, несмотря на относительно высокое содержание фосфоновых групп, подвижности кислотных протонов также не наблюдается, что резко отличает ее от НТФ. Таким образом, очевидно, что высокая подвижность протонов не является только следст-

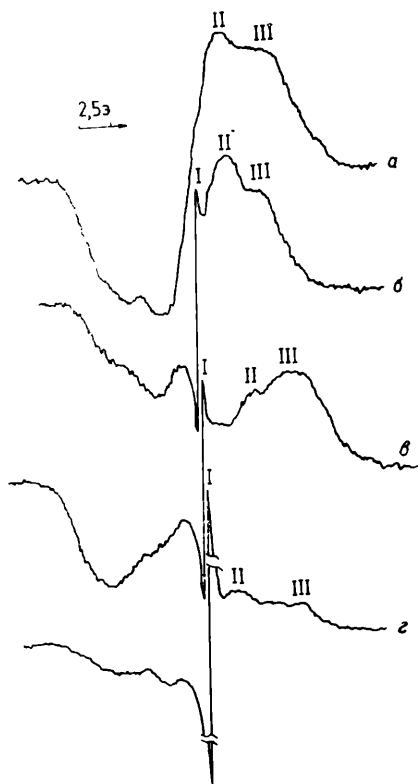


Рис. 1. Первые производные спектров ПМР НТА (а), ГФ (б), ЭДТА (в) и ЭДФ (з), записанные при 20°C

Амплитуда модуляции 0,4 э

вием наличия в структуре молекулы фосфоновых групп.

Кристаллогидрат ЭДФ занимает в рассматриваемом ряду особое положение, так как содержит кристаллизационную воду. В спектре ПМР при 20°C у этого хеланта хорошо видна интенсивная полоса I. Соотношение интегральных интенсивностей линий I, II и III в пределах погрешности измерения отвечает соотношению протонов 2:8:12, что предполагает соотношение линии I с подвижными молекулами H₂O*.

Дополнительная информация может быть получена при использовании ЯМР ³¹P (рис. 2). При 20—25°C хорошо различимы 3 линии резонанса ядер P. Наиболее интенсивная линия III аналогична линии в спектре ЭДФ, записанном при -196°C, и характеризуется шириной 7 э и значением второго момента 6—7 э². Такие параметры согласно теоретическим оценкам [3] отвечают неподвижным полностью протонированным фрагментам —CH₂PO₃H₂, что является дополнительным свидетельством подвижности в образце молекул H₂O, а не кислотных протонов. Поскольку в соответствии со структурными данными в силу бетаинового строения [4] как минимум половина фосфоновых групп должна иметь второй момент около 4,6 э², следует предположить, что экспериментально получаемое значение обусловлено дополнительными межмолекулярными связями, т. е. таким состоянием, когда магнитный момент протона одновременно взаимодействует с несколькими ядрами P, компенсируя таким образом уменьшение второго момента, связанное с формированием бетаина.

Узкая линия II по интенсивности составляет всего 12%, что соответствует поглощению только 1/8 фосфоновых групп,

* При полной неподвижности линия H₂O по своим параметрам должна быть близка к линии III и тогда соотношение интегральных интенсивностей линий III и II должно быть не 12:8, а 14:6 [2]. Возможно, правда, и маловероятное, на наш взгляд, совпадение, когда трансляционную подвижность приобретают 2 из 8 кислотных протонов, а молекулы H₂O лишь ограниченно подвижны, например за счет только вращения. Тогда линия H₂O может сужаться и накладываться на область поглощения неподвижных кислотных протонов.

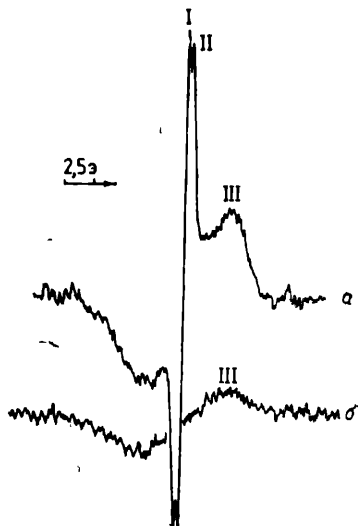


Рис. 2. Первые производные спектров ЯМР ³¹P ЭДФ, записанные при 20 (а) и -196°C (б). Амплитуда модуляции 0,8 (а) и 1,6 э (б).

а по параметрам она идентична узкому дублету, наблюдавшемуся в спектре ЯМР ^{31}P НТФ. Таким образом, аномальная подвижность фосфоновых групп НТФ [1] зафиксирована также и у ЭДТФ. С другой стороны, совершенно очевидно, что кислотные протоны, связанные с подобными фосфоновыми группами, неизбежно должны обладать если не трансляционной, то по крайней мере вращательной подвижностью. Соответственно, помимо протонов молекул H_2O , вклад в линию I вносит и небольшая доля кислотных протонов.

Подводя итоги, следует отметить, что, несмотря на то что для комплексонов аминокарбонового и аминокислотного рядов характерна бетаиновая структура, переход протона с групп $-\text{COOH}$ или $-\text{PO}_3\text{H}_2$ на атом N хотя и усиливает межмолекулярные водородные связи, в целом не способствует интенсификации миграции остальных кислотных протонов между молекулами комплексона или между кислотными фрагментами внутри одной молекулы. Подвижность в объеме кристалла, наблюдавшаяся для НТФ, по-видимому, является, скорее, исключением, чем правилом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов К. И. и др. // ЖНХ. 1982. 27. С. 2756.
 2. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.
 3. Попов К. И. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРФА, 1988. Вып. 50. С. 83.
 4. Полянчук Г. В. и др. // Ж. структурн. химии. 1985. 26. С. 109.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{—NaCl—H}_2\text{O}$ ПРИ 25 °С

Е. Б. ЛУНИЧЕВА, Л. А. ДЕМИНА, А. А. ФАКЕЕВ

Тиосульфат натрия успешно используется в современных отраслях промышленности [1], при этом к продукту предъявляются довольно высокие требования по содержанию большого числа примесей (10^{-4} — $10^{-5}\%$), в том числе Cl^- -иона. В связи с этим представляют интерес данные о растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{—NaCl—H}_2\text{O}$.

В работе 1928 г. [2] эта система исследована при 25 °С. В качестве твердых фаз в ней кристаллизуются NaCl и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взаимодействие компонентов не установлено. При изучении системы содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определяли титрованием раствором иода, а второй компонент рассчитывали по разности.

Настоящая работа проведена с целью уточнения литературных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использованы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. (ГОСТ 27025—86) и NaCl х. ч. (ГОСТ 4233—77), предварительно перекристаллизованные.

Растворимость в системе изучали изотермическим методом в стеклянных сосудах вместимостью 100 мл с магнитными мешалками. Термостатирование при $(25,0 \pm 0,1)$ °С обеспечивали с помощью термостата И-10. Равновесие устанавливалось за 1 сут.

Составы жидкой и твердой фаз определяли из одной навески. Метод анализа основан на цериметрическом титровании иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии катализатора (KI) с визуальным определением конечной точки титрования по образованию иода с последующим титрованием Cl^- -иона раствором

AgNO₃. Конечную точку титрования находили по дифференциальной кривой. Суммарная погрешность определения S₂O₃²⁻ и Cl⁻ не превышала ±1%. Расхождение между параллельными определениями 0,6%.

Анализ экспериментальных данных (таблица, рисунок) показал, что система относится к простому эвтоническому типу. Компоненты системы оказывают взаимное высаливающее действие.

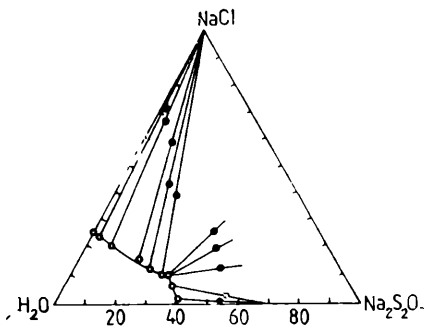
Изотерма растворимости в системе Na₂S₂O₃—NaCl—H₂O

Номер точки	Массовая доля, %			
	в жидкой фазе		в твердой фазе	
	Na ₂ S ₂ O ₃	NaCl	Na ₂ S ₂ O ₃	NaCl
1	42,68	0	56,50	0
2	41,62	0,63	54,70	0,40
3	33,90	7,50	55,00	2,30
4	32,57	9,73	48,60	11,40
	—	—	43,80	19,40
	—	—	40,30	24,30
5	31,50	9,14	20,18	39,23
6	25,41	12,10	14,60	50,50
7	20,06	15,40	9,80	59,96
8	7,64	22,27	3,11	67,26
9	0,87	25,42	0,84	73,15
10	0	26,43	—	—

Значения растворимости чистых компонентов в воде при 25°С (см. таблицу) сравнивали с литературными данными.

Для NaCl получено удовлетворительное совпадение (26,45 [2], 26,54% [3]), для Na₂S₂O₃ данные несколько различаются (43,10 [2], 43,55% [3]).

Состав кристаллизующихся в системе твердых фаз, в том числе и в эвтонической точке, по данным химического и рентгенофазового анализа* соответствует исходным компонентам.



Изотерма растворимости в системе Na₂S₂O₃—NaCl—H₂O при 25°С

* Авторы приносят благодарность канд. хим. наук Л. Н. Холодковской за проведение рентгеновского анализа твердой фазы в эвтонической точке.

Данные, полученные при изучении системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — NaCl — H_2O при 25°C , уточняют результаты работы [2], по растворимости чистого компонента ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и общему ходу изотермы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафонова В. И. и др. // Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу, Фрунзе, март 1988 г. Фрунзе: Илим, 1988. С. 590.
 2. Радищев В. П. // Ж. рус. физ.-хим. о-ва. Сер. хим. 1928. 60, № 2. С. 321.
 3. Корякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1955.
-

РАСТВОРИМОСТЬ НИТРИЛОТРИАЦЕТАТОВ РЗЭ*К. И. ПОЛОВ, Н. Д. МИТРОФАНОВА, Л. А. МАКАРЕВИЧ*

Выявление соответствия между строением комплексоната в кристаллической фазе и его свойствами, в частности растворимостью в воде, представляет существенный практический интерес. В предлагаемой работе определена растворимость двух групп комплексных соединений нитрилотриуксусной кислоты (НТА, H_3Nta), принадлежащих двум различным в структурном отношении типам комплексонатов.

Первую группу составляют синтезированные нами мононитрилотриацетаты лантаноидов (Ln): $\text{LaNta} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdNta} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdNta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrNta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При исследовании $\text{NdNta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrNta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ методом рентгеноструктурного анализа установлено, что при соотношении металл:лиганд, равном 1:1, структуры комплексов полимерны. Каждый анион Nta^{3-} образует координационные связи с тремя катионами Ln^{3+} . В свою очередь, ион Ln^{3+} , помимо четырех донорных атомов «своего» лиганда, координирует 3 донорных атома O двух соседних лигандов и 2 молекулы H_2O [1].

Вторую группу исследованных нами комплексонатов составляют динитрилотриацетаты: $\text{Li}_3\text{La}(\text{Nta})_2 \cdot 8,1\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{La}(\text{Nta})_2 \cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{La}(\text{Nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{La}(\text{Nta})_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{Nd}(\text{Nta})_2 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{Nta})_2 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Nd}(\text{Nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{Nd}(\text{Nta})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{Nd}(\text{Nta})_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$. Рентгеноструктурное исследование выполнено только для $\text{K}_3\text{Nd}(\text{Nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2].

В отличие от мононитрилотриацетатов, структура динитрилотриацетата является островной. Ион Nd^{3+} координирует 8 донорных атомов двух анионов Nta^{3-} и 1 молекулу H_2O . «Сшивки» между анионами $[\text{Ln}(\text{Nta})_2]^{3-}$ в виде координационных связей отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения состава металл : лиганд, равного 1 : 1, получены по известной методике [3], синтез динитрилотриацетатов осуществлен по методике, описанной в [4]. Состав выделенных кристаллогидратов подтвержден анализом на содержание Ln, С, Н и Н₂О.

Растворимость моно- и динитрилотриацетатов определяли при 20°С следующим образом. В стеклянную термостатируемую ампулу или микробюкс помещали точные навески растворителя и комплексоната. В случае, если при перемешивании в течение нескольких часов система становилась гомогенной, добавляли фиксируемое количество комплексоната. Если система оставалась гетерогенной, то добавляли растворитель (Н₂О), после чего сосуд взвешивали. Вблизи равновесной точки время между замерами составляло 24 ч.

Системы с комплексонатами, обладающими низкой растворимостью, исследовали в ампулах вместимостью 20 см³, системы с комплексонатами, обладающими значительной растворимостью, исследовали в микробюксах вместимостью 0,1 см³. Погрешность полученных данных составляет, по нашим оценкам, 10%. Полученные результаты (таблица) свидетельствуют о том, что полимерные и островные комплексонаты резко различаются растворимостью. Для первых она составляет 10⁻³—10⁻⁴ моль/1000 г Н₂О, для вторых превышает 1 моль/1000 г Н₂О.

Различие в способности кристаллов переходить в водный раствор, на наш взгляд, обусловлено, с одной стороны, структурой, с другой стороны, немаловажная роль принадлежит абсолютной величине заряда сравниваемых комплексов. Мононитрилотриацетаты [LnNta] не имеют заряда, что, безус-

Растворимость нитрилотриацетатов РЗЭ при 20°С

Кристаллогидрат	Растворимость, моль/1000 г Н ₂ О	Кристаллогидрат	Растворимость, моль/1000 г Н ₂ О
LnNta·5Н ₂ О	4,4·10 ⁻⁴	Rb ₃ La(Nta) ₂ ·6Н ₂ О	3,8
NdNta·5Н ₂ О	3,2·10 ⁻³	LiNd(Nta) ₂ ·4,2Н ₂ О	3,0
NdNta·3Н ₂ О	1,7·10 ⁻³	Na ₃ Nd(Nta) ₂ ·7,5Н ₂ О	2,3
PrNta·3Н ₂ О	0,8·10 ⁻³	K ₃ Nd(Nta) ₂ ·6Н ₂ О	2,3
Na ₃ La(Nta) ₂ ·4,6 Н ₂ О	2,0	Rb ₃ Nd(Nta) ₂ ·Н ₂ О	2,7
K ₃ La(Nta) ₂ ·6Н ₂ О	3,7	Cs ₃ Nd(Nta) ₂ ·2,2Н ₂ О	2,0

Примечание. Li₃La(Nta)₂·8,1Н₂О имеет растворимость, близкую к неограниченной.

ловно, способствует уменьшению их сольватации и в конечном итоге снижает растворимость. Динитрилотриацетаты в H_2O диссоциируют с образованием высокозаряженных анионов $[Ln(Nta)_2]^{3-}$, что усиливает степень их гидратированности и соответственно улучшает растворимость кристаллогидратов.

Сколько-нибудь заметного влияния природы внешнесферного катиона на растворимость динитрилотриацетатов РЗЭ не установлено.

Таким образом, на примере нитрилотриацетатов РЗЭ показано, что при образовании электронейтральных комплексов, в которых лиганд способен насытить менее половины координационных мест «своего» катиона, в твердой фазе формируются полимеры за счет дополнительных мостиковых координационных связей и их растворимость является одной из наиболее низких. В то же время при насыщении координационной сферы металла донорными атомами «своих» лигандов на 80—90% шивки за счет координационных связей между анионами комплексоната не образуются и растворимость таких соединений приближается к неограниченной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляева К. Ф. и др. // Ж. структурн. химии. 1966. 7. С. 130.
 2. Porai-Koshits M. A. // Sov. Sci. Rev. B. Chem. Rev. 1987. 10. P. 92.
 3. Митрофанова Н. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. И. // ЖНХ. 1964. 11. С. 320.
 4. Митрофанова Н. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. И. // Там же. 1968. 13. С. 2947.
-

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНО-N,N,N',N' - ТЕТРА(МЕТИЛФОСФОНАТОВ) МАГНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р. Х. САМАКАЕВ, Б. В. ЖАДАНОВ, Р. А. САФИНА, Л. Т. ДЫТЮК,
Н. М. ДЯТЛОВА

2-Гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетра(метилфосфоновая) кислота (ДПФ, H_8X), физико-химические свойства которой изучены в [1—5] в настоящее время широко используется в ряде отраслей промышленности в качестве ингибитора отложений неорганических солей. Нами высказано предположение о перспективности применения в качестве таких ингибиторов комплексов Mg и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с ДПФ [6].

Цель настоящего исследования — изучение ИК-спектров поглощения водных растворов ДПФ с Mg и ЩЗМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры водных растворов комплексов ДПФ концентрации $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л снимали на спектрометре UR-20 в диапазоне частот поглощения 700—1400 (D_2O) и 950—1400 cm^{-1} (H_2O) в кремневых кюветах ($l=35$ мкм) и водных растворов D_2O концентрации $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, в диапазоне частот поглощения 2800—3100 cm^{-1} во флюоритовых кюветах ($l=100$ мкм). В канал сравнения помещали аналогичную кювету, заполненную соответственно D_2O и H_2O . Значения pH растворов замеряли на pH-метре ЛПУ-01. Для получения необходимой степени протонизации комплексов ДПФ к навескам комплексона добавляли соответствующее количество NaOH (NaOD).

Значения максимумов полос поглощения определяли с погрешностью ± 1 cm^{-1} .

Частоты колебаний в ИК-спектрах поглощения водных растворов комплексов Mg и ЩЗМ с ДПФ, см⁻¹

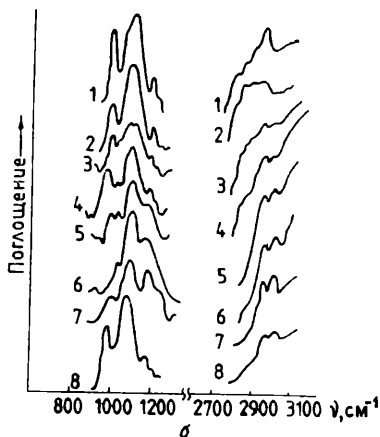
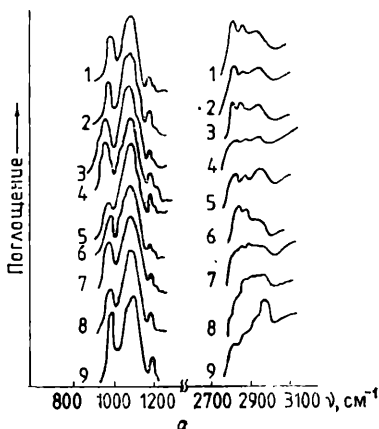
Соединение	ν P-OH	ν PO ₃ (ν PO ₂)		ν C-H + 28 C-H
		s	as	
MgH ₅ X ⁻	927 ср	980 ср	1091 о. с. ш 1188 пл	2960 с 3012 о. с
MgH ₄ X ²⁻	926 ср	997 пл	1102 о. с. ш 1197 пл	2961 с 3014 о. с
MgH ₃ X ³⁻	927 сл	979 пл	1113 о. с. ш 1188 пл	2961 с 3015 о. с
MgH ₂ X ⁴⁻		982 сл	1099 о. с. ш.	2865 пл 2934 пл 2961 с 3013 с
MgHX ⁵⁻		980 ср	1099 о. с. ш.	2852 сл 2896 ср 2957 с 3012 с
MgX ⁶⁻		981 ср	1070 о. с. ш 1103 с	2807 пл 2848 ср 2888 ср 2956 с
Mg ₂ X ⁴⁻		987 с	1070 о. с. ш 1098 с	2856 с 2888 с
CaX ⁶⁻		975 с	1070 о. с. ш 1087 с	2823 пл 2880 с 2952 с. ш
Ca ₂ X ⁴⁻		974 с	1070 о. с. ш 1093 с	2827 пл 2864 с 2948 ср. ш
SrX ⁶⁻		973 с	1070 о. с. ш 1082 с	2818 пл 2866 ср 2950 о. с. ш
Sr ₂ X ⁴⁻		973 с	1070 о. с. ш 1082 пл	2816 пл 2854 с 2944 ср. ш
BaX ⁶⁻		973 с	1070 о. с. ш 1080 с	2810 пл 2854 с 2844 ср. ш
Ba ₂ X ⁴⁻		970 с	1070 о. с. ш 1080 с	2811 пл 2850 с 2943 ср. ш
X ⁸⁻		969 с	1071 о. с. ш 1067 ср	2808 пл 2864 пл. сл 2940 с
H ₂ X ⁶⁻		977 с	1102 о. с	2958 с 3010 с

Измерения производили с максимально широкой щелью (щелевая программа 8) и большим усилением (8,5—9,0).

Методом ИК-спектроскопии изучен механизм комплексобразования в водном растворе на примере нормальных и протонированных комплексов Mg, а также нормальных комплексов ЩЗМ с ДПФ. Растворы нормальных комплексов Mg и ЩЗМ с ДПФ в обычной и тяжелой воде готовили в соотношении $MgCl_2 : ДПФ = 1:1$ и $2:1$ ($c_{Mg}^{2+} = c_{M_2X^{4-}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л).

Растворы последовательно протонированных комплексов $MgHX^{6-}$, MgH_2X^{4-} , MgH_3X^{3-} , MgH_4X^{2-} , MgH_5X^{-} готовили прибавлением к смеси $MgCl_2 : ДПФ = 1:1$ соответственно семи, шести, пяти, четырех, трех эквивалентов щелочи. Дейтерированные растворы готовили аналогичным образом, используя в качестве исходных растворы $MgCl_2$, ДПФ в D_2O и щелочи $NaOD$ в D_2O .

В ИК-спектре депротонированного лиганда X^{8-} наблюдаются 3 полосы в области валентных колебаний $\nu C-H$, из которых наиболее интенсивная находится в области 2940 см^{-1} (таблица, рисунок). В области валентных колебаний групп PO_3^{2-} наблюдаются сильные полосы с максимумами при $969 (\nu_s PO_3)$ и $1071 \text{ см}^{-1} (\nu_{as} PO_3)$. В ИК-спектре дипротонированного лиганда H_2X^{6-} в области валентных колебаний $\nu C-H$ наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами при 2958 и 3010 см^{-1} , характерные для бетаиновой



ИК-спектры водных растворов:
a — нормальных комплексов Mg,
 и ЩЗМ с ДПФ:

1 — $Ba_2X_4^{4-}$; 2 — BaX^{6-} ; 3 — SrX^{4-} ;
 4 — SrX^{6-} ; 5 — Ca_2X^{4-} ; 6 —
 CaX^{6-} ; 7 — MgX^{4-} ; 8 — MgX^{6-} ;
 9 — X^{8-} ;

б — последовательно протонированных комплексов Mg с ДПФ:
 1 — X^{8-} ; 2 — MgX^{6-} ; 3 — $MgHX^{6-}$;
 4 — MgH_2X^{4-} ; 5 — MgH_3X^{3-} ;
 6 — MgH_4X^{2-} ; 7 — MgH_5X^{-} ;
 8 — MgH_6X^0

структуры со связями $N^+ \rightarrow N$ [2], а в области колебаний PO_3 -группы наблюдаются полосы с максимумами при 977 ($\nu_s PO_3$) и 1102 cm^{-1} ($\nu_{as} PO_3$).

В ИК-спектрах изученных протонированных комплексов ДПФ с Mg (MgH_iX) в области 2700—3100 cm^{-1} наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами при 2957 и 3012 cm^{-1} , как и в спектре дипротонированного лиганда H_2X^{6-} . Эти данные позволяют сделать вывод о существовании протонированных комплексов в бетаиновой форме, т. е. об отсутствии в них связей $M-N$.

В спектрах депротонированных комплексов состава MX и M_2X наблюдается незначительный сдвиг частот $\nu C-N$ в область более высоких значений, что является признаком образования координационной связи $M \leftarrow N$.

Значения частот $\nu_s PO_3$ и $\nu_{as} PO_3$ в спектрах депротонированных комплексов близки и соответствуют значениям частот для формы X^{6-} , что говорит об ионном характере связи Mg и ЦЗМ с атомами O фосфоновой группы. Однако в комплексах MX и M_2X колебания $\nu_{as} PO_3$ наблюдаются в виде полосы, расщепленной на две компоненты с максимумами при 1070 и 1103 cm^{-1} . Полоса 1070 cm^{-1} сохраняет свое значение для всех изученных депротонированных комплексов, а высокочастотная составляющая смещается в область низких частот для Mg^{6-} (1103 cm^{-1}), CaX^{6-} (1087 cm^{-1}), SrX^{6-} (1082 cm^{-1}), BaX^{6-} (1080 cm^{-1}).

Аналогичная картина наблюдается и у биядерных комплексов: $Mg_2X^{4-} \rightarrow Ca_2X^{4-} \rightarrow Sr_2X^{4-} \rightarrow Ba_2X^{4-}$ (соответственно 1098, 1093, 1082, 1080 cm^{-1}). Данное явление объяснено в [7] тем, что низкочастотная составляющая (в нашем случае полоса 1070 cm^{-1}) соответствует свободной некоординированной фосфоновой группе, а высокочастотная указывает на наличие координированной фосфоновой группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н. М. и др. Применение комплексонатов в нефтедобывающей промышленности: Обз. информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1983. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
2. Самакаев Р. Х. и др. // ЖОХ. 1984. 54, вып. 3. С. 518—524.
3. Самакаев Р. Х. и др. // ЖНХ. 1984. 29, вып. 11. С. 2929—2930.
4. Самакаев Р. Х. и др. // ЖОХ. 1985. 55, вып. 3. С. 680—685.
5. Самакаев Р. Х., Дятлова Н. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. 30, № 1. С. 118—119.
6. Самакаев Р. Х. и др. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 94—99.
7. Никитина Л. В. и др. // ЖОХ. 1974. 44, вып. 8. С. 1669—1674.

ИЗУЧЕНИЕ МАСКИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСОНОВ

*Р. Х. САМАКАЕВ, Н. Ф. ФЕДОТОВА, Л. Т. ДЫТЮК, Р. А. САФИНА,
Р. Р. НАЗЫРОВ, Н. М. ДЯТЛОВА*

В настоящее время резко возрос интерес к возможности практического использования комплексонов. Образование прочных комплексов с различными элементами и избирательность хелатирования, определяемая спецификой стереохимии фосфоновых и карбоксильных групп, обуславливают перспективность применения комплексонов не только в аналитической химии, химической технологии, медицине, но и в процессах бурения скважин, интенсификации добычи, подготовки и транспорта нефти, газа и газового конденсата.

В [1—5] описано практическое применение комплексонов в качестве регуляторов сроков схватывания тампонажных растворов, высокоэффективных ингибиторов и средств для удаления отложений неорганических солей в технологическом оборудовании.

Изучение маскирующей способности комплексонов в зависимости от значений рН системы, концентрации реагентов, наличия в реакционной среде других катионов, комплексообразователей позволит выявить новые практические пути использования комплексонов в процессах нефте- и газодобычи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами изучена маскирующая способность следующих комплексонов, полученных по известным методикам [6—11]: динатриевой соли ЭДТА (Na-ЭДТА) и кислот — нитрилотри(метилфосфоновой) (НТФ), этилендиамино-N,N,N',N'-тетра(метилфосфоновой) (ЭДТФ), 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетра(метилфосфоновой) (ДПФ), 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N' - диуксусной-N,N' - ди(метилфосфоно-

вой) (ДПДУДФ), 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетрауксусной (ДПУ), гидроксипропиленди-1,3-дифосфоновой (ОЭДФ), гидроксипропиленди-1,3-дифосфоновой (ЭАДМФ).

Испытания проводили с конечными концентрациями растворов комплексона и катиона $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в соотношении 1:1 (с небольшим избытком комплексона).

О маскирующем действии комплексонов по отношению к катионам в реакции осаждения гидроксидов судили по предотвращению выпадения осадков при добавлении 1%-ного раствора NaOH к смеси катиона и комплексообразователя до pH осаждения гидроксида (табл. 1).

Таблица 1

Маскирующее действие комплексонов по отношению к катионам в реакции осаждения гидроксидов

Комплексон	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Ba ²⁺
Na-ЭДТА	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
НТФ	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+
ЭДФ	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
ДФ	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
ДПДУДФ	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
ДПУ	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+
ОЭДФ	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+
ЭАДМФ	+	+	+	-	-	-	-	+	-	+

Из полученных данных следует, что большинство исследованных комплексонов эффективно маскируют Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ и Ba²⁺. Слабое маскирующее действие наблюдается по отношению к Al³⁺, Fe³⁺ и Cr³⁺, однако возможность маскирования Fe³⁺ комплексонами Na-ЭДТА, НТФ, ОЭДФ и ЭАДМФ имеет большое практическое значение.

Маскирующее действие комплексонов по отношению к катионам в реакции осаждения сульфидов проверяли пропусканьем газообразного H₂S через раствор катиона и комплексообразователя при соответствующих значениях pH осаждения сульфидов (табл. 2).

Маскирующее действие изученных комплексонов по отношению к катионам в реакции осаждения сульфидов проявляется весьма высоко.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования комплексонов для стабилизации кислотных растворов с целью предотвращения выпадения из них Fe(OH)₃ после частичной нейтрализации в призабойной зоне карбо-

**Маскирующее действие комплексонов по отношению к катионам
в реакции осаждения сульфидов**

Комплексон	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺
Na-ЭДТА	+	+	+	+	+	+
НТФ	+	+	+	+	+	+
ЭДФ	+	+	+	+	+	+
ДФ	+	+	+	+	+	+
ДПДУДФ	+	+	+	+	+	+
ДПУ	+	+	+	+	+	+
ОЭДФ	+	+	+	+	+	+
ЭАДМФ	—	+	+	—	+	—

натного пласта, а также для предотвращения образования и накопления сульфида железа в технологической цепочке добычи и подготовки природного газа и нефти.

Приведенные данные соответствуют конкретным условиям. При изменении концентраций реагентов и наличии в растворе других компонентов результаты исследований могут быть иными, что потребует корректировки в каждом конкретном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н. М. и др. Применение комплексонов в нефтедобывающей промышленности: Обз. информ. /ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1983. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
2. Алексеев П. Д. и др. // Нефт. х-во. 1981. № 5. С. 42—44.
3. А. с. 791943 СССР, МКИ³ E 21 B 43/00.
4. А. с. 907221 СССР, МКИ³ E 21 B 33/38.
5. Самакаев Р. Х. и др. // ЖНХ. 1983. 28, вып. 6. С. 1607—1609.
6. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970.
7. А. с. 876666 СССР, МКИ³ C 08 G 79/04.
8. Кабачник М. И. и др. // Успехи химии. 1968. 37, № 7. С. 1161—1191.
9. Дятлова Н. М., Ластовский Р. П., Темкина В. Я. Ассортимент органических комплексонов для обеспечения научных исследований в области координационной химии: Обз. информ. /ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1981. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
10. Барсуков А. В. и др. // ЖОХ. 1984. 54, вып. 4. С. 763—768.
11. Дятлова Н. М. и др. // Там же. 1964. 34, вып. 12. С. 4003—4007.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОНАМИ I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И С NH_4^+ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Е. А. БУСЬКО, Л. А. МЮНД, Н. И. СМИРНОВА, С. Н. ТЕРЕХИН,
К. А. БУРКОВ*

Гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) образует комплексные соединения со многими ионами металлов, причем характер взаимодействия определяется значениями рН среды [1]. При использовании щелочей для создания необходимого значения рН катионы Na^+ , K^+ , входящие в их состав, также способны к комплексообразованию с ОЭДФ [2—6]. Природа взаимодействия катионов щелочных металлов с этой кислотой до конца не изучена. Высказываемые некоторыми авторами [2, 3] предположения об образовании хелатных циклов представляются маловероятными. При рассмотрении процессов, протекающих в растворах, необходимо учитывать не только непосредственные взаимодействия между ионами металла и лиганда, но и гидратацию, ассоциацию, а также влияние всех этих процессов друг на друга.

Цель настоящей работы — изучение характера взаимодействия ОЭДФ с катионами I группы периодической системы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) и с NH_4^+ в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли методы, позволяющие фиксировать непосредственные взаимодействия частиц (спектроскопия комбинационного рассеяния) и улавливать различия гидратации и ассоциации (дилатометрия).

Техническую ОЭДФ предварительно очищали активированным углем и трижды перекристаллизовывали из воды. Концентрацию исходного раствора кислоты $c_{\text{ОЭДФ}}$ определяли потенциометрическим титрованием щелочью. Растворы LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH готовили разбавлением насыщенных растворов этих щелочей (для освобождения от карбонатов). Использовали щелочи квалификации «х. ч.» и «ос. ч.», раствор NH_4OH квалификации «х. ч.». Концентрацию щелочей определяли титрованием растворами HCl и HNO_3 , приготовленными из фиксаналов. Растворы фоновых солей LiCl, LiClO_4 , NaClO_4 готовили из трижды перекристаллизованных реактивов квалификации «х. ч.», растворы NaCl, KCl, CsCl из реактивов квалификации «ос. ч.». Анализ всех солей, кроме литиевых, осуществляли гравиметрическим методом. Растворы LiCl и LiClO_4 анализировали на ионообменных колонках.

Потенциометрические измерения производили с использованием рН-метра-милливольтметра рН-673 со стеклянным электродом марки ЭСЛ-43-01. Титрование растворов ОЭДФ щелочами осуществляли как без фона, так и в присутствии хлоридов или перхлоридов соответствующих катионов. Основной характеристикой состава раствора служило число эквивалентов щелочи, добавленных на 1 моль кислоты, a .

Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрометре ДФС-12 с ртутной лампой ДРС-600 ($\lambda_{\text{в}} = 435,8$ нм, фильтр — насыщенный NaNO_2 , градуировка — по известным линиям бензола, CCl_4). Как показано в [7], высокая специфичность спектров КР, отражающих протонизацию фосфоновых групп, является следствием изменения характеристик связей P—O, C—P, что дает возможность наблюдать равновесия между несколькими формами ОЭДФ и превращения последних. В связи с этим изучено влияние природы катиона щелочного металла на спектральные характеристики ОЭДФ в области $200\text{—}1500$ см^{-1} . Результаты показывают, что набор полос и положения их максимумов в пределах погрешности определения для одного и того же значения a не зависят от природы катиона. Это свидетельствует об отсутствии существенного воздействия катионов на валентные колебания связей P—O и C—P молекулы ОЭДФ. Относительная интенсивность в максимуме $I_{\text{отн}}^0$ полос ν C—P и ν P—O (за единицу принята $I_{\text{СН}_2}^0$ в том же растворе), не зависящая от $c_{\text{ОЭДФ}}$ в области значений $< 1,2$ моль/л [8], является функцией a (рис. 1). Можно видеть, что в ряду Li→Cs до $a = 2,5$ значения $I_{\text{отн}}^0$ полос ν C—P в литиевых растворах меньше, чем в остальных. При $a > 3,0$ значения $I_{\text{отн}}^0$ этих полос малы и поэтому зависимость от природы катиона отсутствует.

В исследуемых системах ОЭДФ—МОН— H_2O может быть выделена область $2,0 < a < 4,0$, где, вероятно, возникает, су-

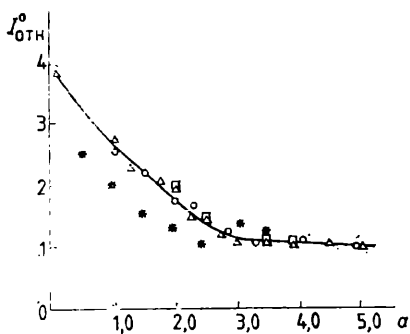


Рис. 1. Зависимость $I_{\text{отн}}^0$ валентного колебания ν С—Р от a в системе ОЭДФ—МОИ—Н₂О
 М: Na⁺ (Δ), K⁺ (o), Li⁺ (*), Cs⁺ (\square)

a , при котором $I_{\text{отн}}^0$ полосы ν Р—О максимальна, получим: Li⁺ ($a=2,5$), Na⁺ ($a=2,8$), K⁺ ($a=3,0-3,5$), Rb⁺ ($a=3,5-4,0$), Cs⁺ ($a=3,5$). По-видимому, Li⁺ препятствует образованию внутримолекулярной водородной связи в силу повышенной способности к комплексообразованию.

Воздействие ионов M⁺ на состояние ОЭДФ осуществляется через конкурирующие процессы: образование внешнемолекулярных ($a=0,5-2,0$) и внутримолекулярных ($a=2,0-4,0$) водородных связей и комплексообразование. Замена катиона не сказывается на уже существующих в молекуле кислоты связях Р—О и тем более на лишь опосредованно отражающих диссоциацию связей С—Р. Наблюдается только влияние на образующиеся в процессе диссоциации связи типа внутримолекулярной водородной.

Методом, позволяющим фиксировать изменения степени гидратации, структуры растворов в целом, является дилатометрия. Основы метода, конструкция дилатометра и методика работы на нем описаны в [9—11]. Изменение объема, происходящее в ходе химической реакции, зависит от концентрации всех частиц, присутствующих в растворе, и от их индивидуальных особенностей.

Возможности изучения кислотно-основного равновесия очень слабых кислот и оснований рН-метрическим методом ограничены, поскольку форму кривой титрования определяют константы диссоциации.

В дилатометрическом титровании, помимо констант диссоциации, на форму кривой влияет также изменение объема при реакции. Поэтому более информативны дилатометрические кривые $\Delta V(a)$ в сочетании с рН-метрическими, особенно когда речь идет о состоянии раствора в целом.

существует и исчезает монопротонированная форма ОЭДФ с внутримолекулярной водородной связью, когда протон принадлежит в равной степени обеим фосфоновым группам (ν Р—О=960 см⁻¹). На интенсивности этой полосы отчетливо сказывается природа катиона. Если в литиевых растворах она слабая ($a=2,5$) или вообще отсутствует ($a=3,0$), то в цезиевых растворах наблюдается ее максимальная интенсивность ($a=3,5$). Располагая катионы в ряд по значению

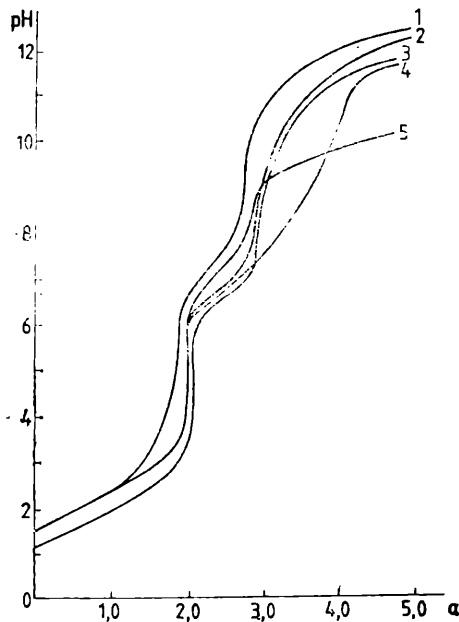


Рис. 2. Кривые рН-метрического титрования:
 раствора ОЭДФ (0,048 моль/л) растворами
 CsOH (0,417 моль/л) (1), NaOH (0,3067
 моль/л) (3), LiOH (0,194 моль/л) (4);
 раствора ОЭДФ (0,089 моль/л) растворами
 KOH (0,446 моль/л), RbOH (0,380
 моль/л) (2);
 раствора ОЭДФ (0,0755 моль/л) раство-
 ром NH₄OH (0,285 моль/л) (5)

Кривые рН-метрического титрования (рис. 2) для Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ имеют сходный вид, скачки титрования соответствуют $\alpha=2,0$ и $\alpha=3,0$. При титровании гидроксидом аммония явно выражен скачок при $\alpha=2,0$, при $\text{pH} \geq 9$ происходит забуферивание. При титровании гидроксидом лития наблюдаются наиболее четкие скачки при $\alpha=2,0$ и $\alpha=4,0$. Дополнительные опыты в присутствии фоновых солей LiCl или LiClO₄ показали полное сглаживание скачка при $\alpha=3,0$.

Как известно [12], между фосфоновыми группами ОЭДФ существует сильное взаимодействие, приводящее к тому, что обе группы могут рассматриваться как части единой группировки, которой принадлежат все протоны, присутствующие в анионе. Первый из наблюдаемых скачков титрования при $\alpha=2,0$ отражает эквивалентность двух отщепленных протонов. Как отмечалось нами ранее [7], они принадлежат раз-

ным фосфоновым группам. Скачок при $a=3,0$ соответствует диссоциации третьего протона, в результате чего образуется частица с внутренней водородной связью. Именно это и наблюдается для Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Отщепление четвертого протона происходит в сильнощелочной области и выявляется при создании ионного фона. Существование равноценных скачков при $a=2,0$ и $a=4,0$ при титровании гидроксидом лития свидетельствует о наиболее сильном по сравнению с другими щелочными катионами комплексообразовании Li^+ с ОЭДФ. Это объясняется снятием своего рода «вырождения» с фосфоновых групп вследствие разрушения внутримолекулярной связи, в результате чего появляются две пары равноценных протонов.

Кривые дилатометрического титрования (по оси абсцисс — смещение мениска S , см, в капилляре дилатометра, пропорциональное изменению объема ΔV) состоят из прямолинейных участков, число которых равно основности кислоты, а точки перегиба соответствуют точкам эквивалентности [9—11]. На дилатометрических кривых, полученных нами (рис. 3, а), изменения объемов, соответствующих разным ступеням нейтрализации, неодинаковы и зависят от природы катионов, причем наибольшее различие наблюдается между катионами щелочных металлов и NH_4^+ . Для последнего все ступени нейтрализации сопровождаются уменьшением объема, в то время как в группе щелочных металлов до $a=3,0$ наблюдается его увеличение. Далее же наблюдается для Li^+ — увеличение, для Na^+ — постоянство, для K^+ и Cs^+ — уменьшение. Поскольку изменение объема характеризует не только свойства самого растворенного вещества, но (в основном) и те изменения, которые растворитель претерпевает под влиянием ионов, то наблюдаемые явления можно объяснить различной гидратацией, как катионов, так и анионов ОЭДФ разной степени депротонизации, их взаимным влиянием и комплексообразованием.

Увеличение объема раствора при реакции может происходить в результате роста числа частиц: образования молекул воды при нейтрализации, разрушения системы водородных связей, освобождения молекул воды из гидратных сфер ионов при комплексообразовании и ассоциации; уменьшение — в результате большей гидратации продуктов реакции по сравнению с исходными. Известно, что среди всех рассмотренных катионов NH_4^+ оказывает наименьшее (близкое к нулевому) влияние на структуру воды [13—15], так как он по размерам идеально вписывается в пустоты льдоподобной структуры. Этот катион обладает также минимальной склонностью к комплексообразованию с ОЭДФ [5], что связано со спецификой его строения: тетраэдрической конфигурацией, отсутствием способности к образованию сильных, направлен-

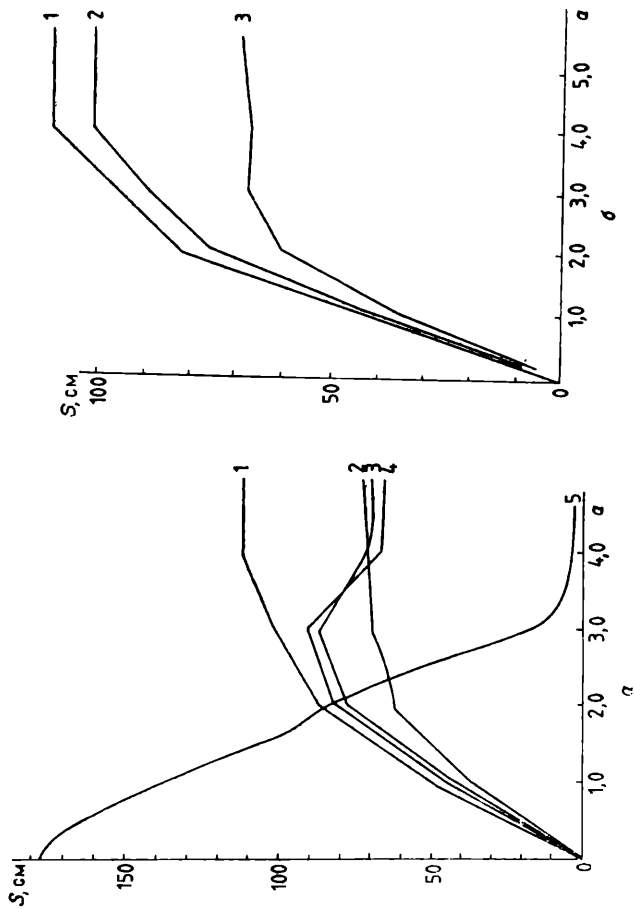


Рис. 3. Кривые дилатометрического титрования ОЭДФ (0,1 моль/л):

a — различными щелочами:

1 — LiOH (0,456 моль/л); 2 — NaOH (0,318 моль/л); 3 — KOH (0,396 моль/л);

4 — CsOH (0,346 моль/л); 5 — NH₄OH (0,320 моль/л);

б — гидроксидом натрия на ионном фоне:

1 — NaClO₄ (1 моль/л); 2 — NaCl (1 моль/л); 3 — без фона

ных водородных связей [16]. Таким образом, изменение объема при титровании ОЭДФ гидроксидом аммония в конечном счете определится балансом воды, образующейся при нейтрализации кислоты и участвующей в гидратации анионов. Наблюдаемое уменьшение объема отражает связывание воды в гидратные оболочки кислотных остатков. При этом не исключено усиление электрострикции координированной воды, вызванное увеличением заряда фосфоновых групп при депротонизации.

При переходе к гидроксидам щелочных металлов необходимо учитывать большое число факторов. Как известно, катионы щелочных металлов различаются по влиянию на структуру воды. При гидратации Li^+ происходит сильная поляризация молекул воды и ориентация их отрицательным концом диполя к катиону (структурирование). При гидратации Cs^+ наблюдается деструктурирование воды. Остальные катионы занимают промежуточное положение [17—19]. С другой стороны, электрострикция, связанная с Li^+ , меньше, чем можно было ожидать при высокой плотности заряда на нем [20—23], что объясняется образованием устойчивой тетраэдрической частицы $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$. В результате ионные объемы щелочных катионов образуют ряд: $V_{\text{K}^+}^0 > V_{\text{Li}^+}^0 > V_{\text{Na}^+}^0$ [22]. Необходимо отметить, что в водных растворах хлоридов щелочных металлов [24] существует кооперативный эффект, который, по-видимому, может играть существенную роль и при взаимодействии ОЭДФ с этими катионами. С другой стороны, для всех этих катионов обнаружена способность к образованию комплексов с ОЭДФ, устойчивость которых падает от Li^+ к Cs^+ [2, 3].

Таким образом, наблюдаемое для всех катионов на начальных стадиях нейтрализации ($a \leq 2,0$) увеличение объема раствора отражает менее выраженное, чем в присутствии NH_4^+ , связывание воды ОЭДФ. Это может быть следствием влияния катионов как на структуру водородных связей, существующих в гидратной оболочке ОЭДФ [8], так и на собственную структуру воды. Однако это влияние иное, чем в неорганических солях этих катионов. ОЭДФ в силу своей высокой гидратационной способности дегидратирует катионы, те в свою очередь разрушают собственную структуру воды, стремясь «догидратироваться», т. е. имеет место взаимовлияние. В области третьего эквивалента щелочи происходит смена доминирующего процесса, определяющего суммарный эффект. Значительное увеличение объема в случае Li^+ свидетельствует о преобладании процесса комплексообразования, причем, возможно, с высвобождением воды из первой гидратной оболочки. Уменьшение объема при $a \geq 3,0$ для K^+ и Cs^+ позволяет предполагать, как и для NH_4^+ , преобладание гидратации ионов HL^{3-} и L^{4-} , так как ассоциация с катионами, не обладающими устойчивыми гидратными сферами, не сопровожда-

ется высвобождением воды (увеличением объема). В случае Na^+ эффекты противоположных знаков, по-видимому, компенсируются. Введение в качестве ионного фона NaCl или NaClO_4 (1 моль/л) приводит к увеличению объема, поскольку в присутствии избытка Na^+ усиливается комплексообразование (см. рис. 3, б).

Итак, взаимодействие ОЭДФ с ионами щелочных металлов выражено достаточно явно. Характер его принципиально отличается от взаимодействия со всеми другими ионами металлов: не затрагивается скелет молекулы кислоты. Оно идет опосредованно и определяется сложной системой взаимосвязанных равновесий, включающих образование водородных связей, гидратацию как самих катионов, так и образующихся при нейтрализации анионов кислоты. В рассмотренном ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ только у Li^+ взаимодействие с ОЭДФ близко к истинному комплексообразованию, но и в этом случае, возможно, катион в определенных условиях сохраняет свою гидратную сферу, т. е. образуются сольватно-разделенные ионные пары.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабачник М. И. и др. // Хим. пром-сть. 1975. № 4. С. 254—258.
2. Carrol R. L., Irani R. R. // Inorg. Chem. 1967. 6, № 11. P. 1994—1998.
3. Carrol R. L., Irani R. R. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1968. 30, № 11. P. 2971—2976.
4. Wada H., Fernando Q. // Anal. Chem. 1972. 44, № 9. P. 1640—1643.
5. Fonong T., Burton D. J., Pietrzyk D. J. // Ibid. 1983. 55, № 7. P. 1089—1094.
6. Магковская Т. А., Криницкая Л. В., Дятлова Н. М. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1987. Вып. 49. С. 83—90.
7. Мюнд Л. А. и др. // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4. 1987. Вып. 3. С. 48—53.
8. Бусько Е. А. и др. // ЖНХ. 1988. 33, вып. 3. С. 603—607.
9. Визе Г., Бурков К. А. // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. физ. хим. 1981. Вып. 10. С. 47—52.
10. Wiese G., Wunch J. // Z. anal. Chem. 1971. 256, № 2. S. 113—116.
11. Wiese G., Wunch J., Böse D. // Ibid. 1974. 272, № 5. S. 342—346.
12. Grabenstetter R. J., Quimby O. T., Flautt T. J. // J. Phys. Chem. 1967. 71, № 13. P. 4194—4202.
13. Fajans K., Johnson O. // J. Amer. Chem. Soc. 1942. 64, № 3. P. 668—678.
14. Conway B. E., Verrall R. E., Desnoyers M. J. // Z. phys. Chem. 1965. 230, № 3/4. S. 157—178.
15. James D. W., Armishaw R. F. // Austral. J. Chem. 1975. 28. P. 1179—1186.
16. Perrin C. L., Gipe R. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. 108, № 5. P. 1088—1089.
17. Bonner O. D. // J. Phys. Chem. 1963. 72, № 7. P. 2512—2514.
18. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.

19. Leung P. S., Safford G. J. // J. Phys. Chem. 1970. 74, № 21. P. 3696—3707.
20. Noyes R. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. 86, № 6. P. 971—979.
21. Ellis A. J. // J. Chem. Soc. A. 1968. № 5. P. 1138—1143.
22. Akitt J. W. // Ibid. 1971. № 14. P. 2347—2350.
23. Akitt J. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. 1980. 76. P. 2259—2284.
24. Довбыш Н. Г., Шалаш Т. В., Посадов И. А. // Ж. структурн. химии. 1988. 29, № 3. С. 69—77.
-

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

*Л. И. ПАНИНА, К. И. САКОДЫНСКИЙ, Н. Н. КУСТОВА,
В. Д. ГОРЧАКОВ, М. В. ДЕНИСОВА, С. Б. МАКАРОВА*

Для создания сорбентов, сочетающих повышенную специфичность с высокой хроматографической эффективностью, осуществлено модифицирование сополимеров разными многоатомными спиртами по реакции полимераналогичных превращений. Для этого исходные сополимеры стирола (СТ) и дивинилбензола (ДВБ) хлорметиловали, а затем обрабатывали натрийпроизводными соответствующих спиртов.

Цель работы — газохроматографическое исследование сорбционных характеристик гидроксилсодержащих полимерных сорбентов на основе макропористых сополимеров СТ и ДВБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модификаторов исследовали следующие спирты: этиленгликоль (ЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), полиэтиленгликоль 300 (ПЭГ-300), полипропиленгликоль 300 (ППГ-300), глицерин (Г). В качестве сорбентов использовали: макропористый сополимер I, полученный сополимеризацией СТ и ДВБ, взятых в соотношении 90 : 10, в присутствии 80%-ного изооктана; полисорб-1, полученный сополимеризацией СТ и ДВБ, взятых в соотношении 60 : 40, в присутствии 100%-ного изооктана; сополимер II с $\text{СН}_2\text{ОН}$ -группами, полученный омылением хлорметилованного сополимера СТ и ДВБ; полисорбол-6, полученный сополимеризацией ДВБ и аллилового спирта, взятых в соотношении 60 : 40.

Газохроматографические исследования проводили на хроматографе Цвет-132 с детектором по теплопроводности при

Относительные времена удерживания сорбатов на сополимере I, модифицированном спиртами, и на других сорбентах
Стандарт C₅H₁₂

Сорбент	Этанол	Метил-этилкетон	Бензол	Нитро-метан	Ацето-нитрил
Сополимер I, модифицированный					
ЭГ	1,1	5,2	5,1	3,4	1,9
Г	1,0	3,4	3,6	2,2	1,3
ТЭГ	3,5	5,4	5,9	9,9	5,9
ППГ-300	2,0	5,3	4,7	4,7	3,0
Сополимер II	1,5	4,5	5,0	3,4	2,0
Полисорб-1	0,4	1,4	2,9	1,0	0,6
Полисорб-1, модифицированный					
ТГ	1,5	3,3	4,6	3,5	2,1
ПЭГ-300	1,8	3,6	5,9	5,0	3,1
ППГ-300	1,0	2,7	4,3	2,0	1,3
Полисорбол-6	1,3	5,3	4,5	1,9	3,0

расходе газа-носителя He 30 см³/мин. Использовали колонку 1 м×3 мм. Температура термостата колонок 150, испарителя и детектора 170 °С.

В табл. 1 приведены относительные времена удерживания соединений разных классов на модифицированных спиртами сополимере I и других сорбентах. Из этих данных следует, что газохроматографические свойства сорбентов изменяются в зависимости от вида введенной в сополимер функциональной группы и длины полимерной цепи, связывающей ее с ароматическими кольцами исходного сорбента. Так, относительные времена удерживания всех рассмотренных полярных соединений на сополимере, модифицированном глицерином, существенно ниже, чем на образцах, модифицированных гликолями; при переходе от сорбента, модифицированного ЭГ, к сорбенту, модифицированному ТЭГ или ППГ, наиболее заметные изменения относительных времен удерживания наблюдаются для этанола, нитрометана и ацетонитрила, тогда как для метилэтилкетона и бензола изменения незначительны. Это может быть связано с более сильным специфическим взаимодействием молекул спиртов, нитрилов и нитросоединений с гидроксильной поверхностью модифицированных сорбентов, а также с более глубоким проникновением молекул малого размера в поры сорбентов.

При переходе от сорбентов, модифицированных низкомолекулярными спиртами, к образцам, содержащим более длин-

Эффективность (ВЭТТ, мм) сорбентов, модифицированных спиртами

Сорбент	Этанол	Ацетон	Нитро-метан	Бензол	Хлоро-форм
Сополимер I, модифицированный					
ЭГ	16,5	15,3	9,4	21,5	14,3
ТЭГ	16,2	13,6	7,6	12,8	11,4
ППГ-300	4,2	3,1	2,7	5,1	3,9
Полисорб-1, модифицированный					
ТЭГ	12,9	5,5	3,7	6,2	5,9
ПЭГ-300	7,2	7,0	4,8	6,7	6,6
ППГ-300	7,0	6,9	4,9	7,2	6,0

ные полимерные цепи модифицирующего спирта, наблюдается увеличение относительных времен удерживания сорбатов, т. е. растет специфичность сорбентов. По специфичности исследуемые сорбенты близки к таким сорбентам, как выпускаемые за рубежом порапаки R, N, S, T [1, 2]. Следует отметить также близость значений относительных времен удерживания сополимера I, модифицированного ЭГ, и сополимера II.

Сравнение относительных времен удерживания ряда сорбатов на сополимере I и полисорбе-1 показывает, что использование при модифицировании сополимеров с большей степенью сшивания полимерной матрицы (полисорб-1) приводит к получению сорбентов с меньшей специфичностью молекулярного взаимодействия.

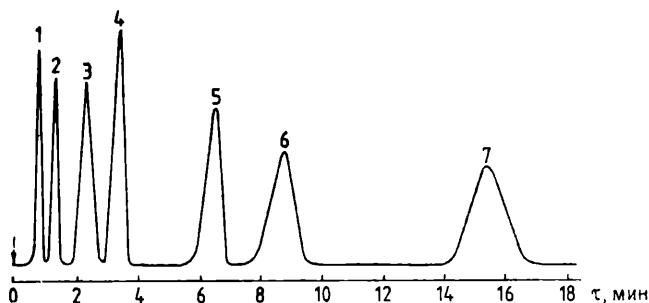
Сорбенты на основе полисорба-1 с функциональными группами ПЭГ и ТЭГ более специфичны, чем сорбенты с функциональными группами ППГ.

Изучена зависимость логарифма исправленного объема удерживания сорбатов разных классов от числа атомов C в молекулах для сорбента с функциональными группами ЭГ. Найдено, что для нормальных алканов, спиртов, нитрилов эта зависимость линейна. Отклонение от линейности наблюдается в гомологическом ряду *n*-кислот, в частности муравьиной кислоты, что связано с ее способностью образовывать более прочные водородные связи с функциональными группами модифицированных сорбентов.

Вещества на исследуемых сорбентах элюируют в форме симметричных пиков, модифицирование поверхности сополимеров СТ и ДВБ многоатомными спиртами снижает размывание задней границы хроматографических пиков и повышает хроматографическую эффективность сорбентов. Как следует из данных табл. 2, наибольшее снижение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), наблюдается для

сополимера I, модифицированного ППГ-300. Модифицирование сополимеров низкомолекулярными спиртами не оказывает такого эффекта. Повышение хроматографической эффективности полисорба-1 также наблюдается при использовании в качестве модифицирующих агентов высокомолекулярных спиртов по сравнению с низкомолекулярными, однако в данном случае эти эффекты выражены слабее, что может быть связано с меньшей подвижностью полимерных цепей макромолекул полисорба-1.

На рисунке представлена хроматограмма смеси соединений на сополимере I, модифицированном ПЭГ-300. Наблюдаемый порядок элюирования соединений свидетельствует о специфических свойствах сорбента, а форма хроматографических пиков — о его высокой эффективности.



Хроматограмма смеси сорбатов на сополимере I, модифицированном ПЭГ-300:

1 — пентан; 2 — диэтиловый эфир; 3 — этанол; 4 — ацетонитрил; 5 — метилэтилкетон; 6 — бензол; 7 — пиридин

Таким образом, модифицирование сополимеров СТ и ДВБ многоатомными спиртами изменяет их газохроматографические свойства и позволяет получать сорбенты, сочетающие повышенную специфичность с высокой эффективностью разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977.
2. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.

ПОЛИАМФОЛИТ — СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. П. ТЕРЕХОВА, Л. И. ПАНИНА, К. И. САКОДЫНСКИЙ,
О. И. ВЛАСОВСКАЯ, С. Б. МАКАРОВА

Проблема создания новых полимерных сорбентов на основе уже известных отечественных сорбентов до сих пор остается актуальной. Одним из путей ее решения является использование полимераналогичных реакций для введения в матрицу исходного полимера активных функциональных групп. Прививка к полимерной матрице таких групп, способных, в частности, и к донорно-акцепторным межмолекулярным взаимодействиям, позволяет получить специфические сорбенты повышенной селективности.

В данной работе предлагается в качестве сорбента для газовой хроматографии полиамфолит на основе полисорба-1 с функциональными SO_3H - и NH_2 -группами в бензольных кольцах полимерной матрицы сополимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиамфолит получали в две стадии: нитрованием и сульфированием исходного образца смесью KNO_3 и концентрированной H_2SO_4 и последующим восстановлением группы NO_2 до NH_2 смесью SnCl_2 и концентрированной H_2SO_4 .

Полноту процесса восстановления NO_2 -групп и наличие SO_3H -групп контролировали методом ИК-спектроскопии. Спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Perkin—Elmer» (Швеция) в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. В ИК-спектрах полиамфолита отмечены полосы поглощения при 1630 и 3200 см^{-1} , характеризующие колебания NH_2 -групп, и при 1120 , 1090 и 1220 см^{-1} , характеризующие колебания SO_3H -групп.

Таблица 1

Индексы удерживания органических соединений на полисорбе-1 и полиамфолите при $t = 150^\circ\text{C}$

Сорбат	Поли-сорб-1	Полиам-фолит
Этанол	405	705
Ацетонитрил	475	710
Нитрометан	540	715
Метилэтилкетон	590	745
Этилацетат	615	720
Тетрахлорметан	655	630
Бензол	660	685
1,4-Диоксан	695	805
Пиридин	735	930

матографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Использовали колонки 1 м \times 3 мм, расход газа-носителя He составлял 30 см³/мин, температура термостата колонок 20 °С.

Исследуемый полиамфолит является полифункциональным сорбентом. Активные функциональные SO₃H- и NH₂-группы, химически привитые к поверхности полисорба-1, содержат как сильно протонированные атомы Н, являющиеся акцепторами электронов, так и атомы О, N и S, способные выступать в роли доноров и акцепторов электронов. Поэтому полиамфолит вступает в сложные межмолекулярные взаимодействия с молекулами сорбатов, функциональные группы которых также, в свою очередь, могут являться донорами и акцепторами электронов. Это дисперсионные, индукционные, ориентационные, донорно-акцепторные взаимодействия с образованием комплексных соединений разной прочности [1].

Для сравнительной оценки специфичности полисорба-1 и полиамфолита определяли индексы удерживания I ряда органических соединений, способных к различным видам межмолекулярных взаимодействий (табл. 1).

Индексы удерживания соединений, способных к специфическим взаимодействиям, на полиамфолите значительно больше индексов удерживания этих же соединений на полисорбе-1, т. е. при переходе от полисорба-1 к полиамфолиту увеличивается вклад специфического взаимодействия в общее межмолекулярное взаимодействие. В то же время I неполярных соединений изменяются незначительно. Следует отметить, что изменяется не только значение I полярных сорбатов, но и последовательность их элюирования. Это указывает на разный характер межмолекулярных взаимодействий с сорбатами полисорба-1 и полиамфолита, обусловленный разной химической природой поверхности сравниваемых сорбентов.

По данным элементного анализа полиамфолит содержит N 3,03 и S 3,32%.

Удельная площадь поверхности полиамфолита составила 52 м²/г, удельный объем пор 0,87 см³/г, средний радиус пор 1500 Å.

По данным термогравиметрического анализа температурный предел использования полиамфолита в изотермическом режиме достигает 320 °С.

Газохроматографические свойства полисорба-1 и полиамфолита изучали на хро-

Таблица 2

Инкременты изменения $-\Delta(\Delta G)$,
кДж/моль, производных гексана
и бутана на полисорбе-1
и полиамфолите при $t=200^\circ\text{C}$

Сорбат	Поли- сорб-1	Полиам- фолит
Бензол	1,09	2,49
Циклогексан	1,17	1,58
Метилэтилкетон	3,36	10,53
Бутиламин	3,60	20,62
Бутанол	5,04	13,10
Бутиронитрил	5,30	12,42
Масляная кислота	7,33	17,87

По значениям инкрементов изменения свободной энергии сорбции $-\Delta(\Delta G)$ (табл. 2) оценен вклад энергии специфических взаимодействий в общую энергию сорбции для разных сорбатов на полиамфолите. Большие значения $-\Delta(\Delta G)$ свидетельствуют о более высокой специфичности полиамфолита по сравнению с полисорбом-1. При этом селективность полиамфолита к аминам выше, чем к органическим кислотам, что обусловлено, по-видимому, особенностью химической природы поверхности — наличием функциональных групп SO_3H и NH_2 (содержащих доноры и акцепторы электронов), способных к сильному электронодонорно-акцепторному взаимодействию с образованием комплексных соединений.

Исследована зависимость основных параметров газохроматографического удерживания от дипольных моментов μ и поляризуемости α молекул сорбатов (табл. 3). Так, сорбаты, не имеющие результирующего дипольного момента и обладающие одинаковой степенью поляризуемости, отличаются

Таблица 3

Относительные времена t_R/t_{R_0} и индексы удерживания соединений с близкими дипольными моментами
Стандарт $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $t=200^\circ\text{C}$

Сорбат	μ , Д	α , Å ³	t_R/t_{R_0}	I
1,4-Диоксан	0	10,40	4,60	805
Бензол	0	10,40	1,90	685
Циклогексан	0	10,00	0,71	560
Пентан	0	10,00	0,43	500
Уксусная кислота	1,70	5,18	10,20	905
Этилацетат	1,76	8,76	2,34	720
Этанол	1,70	5,06	2,01	705
Вода	1,84	1,49	1,66	670
Нитрометан	3,54	4,92	2,23	715
Ацетонитрил	3,94	3,49	2,14	710

значениями I вследствие разного характера межмолекулярного взаимодействия с сорбентом. Например, циклогексан и пентан (молекулы группы А) взаимодействуют с полиамфолитом неспецифически посредством дисперсионных сил, поэтому удерживаются слабее. Удерживание 1,4-диоксана и бензола (молекулы группы В) существенно сильнее удерживания углеводов группы А. Причем t_R/t_{R0} и I 1,4-диоксана, имеющего свободные пары электронов, у атомов О, значительно превышают соответствующие значения этих параметров для бензола. Это указывает на более высокую специфичность молекулярного взаимодействия сорбатов со свободными электронными парами в отличие от сорбатов, способных к π -электронным связям, и подтверждается термодинамическими данными табл. 2.

Другие представленные в табл. 3 сорбаты (молекулы групп В и Д) способны к проявлению сложных межмолекулярных взаимодействий, включая донорно-акцепторные, за счет свободной пары электронов у атомов О и N в CO -, NO_2 -, CN -группах, а также за счет образования ОН-группами комплексов с водородной связью. Относительное время и индекс удерживания органических кислот (CH_3COOH) больше значений этих величин для веществ с $\mu=0$ и $\mu=3,94$.

Таким образом, удерживание соединений на полиамфолите мало зависит от μ молекул сорбатов и определяется в основном способностью к донорно-акцепторному взаимодействию и возможностью образования комплексов с водородной связью.

Исследована зависимость логарифма удельного объема удерживания сорбатов $\lg V_d$ от α молекул на полиамфолите (рис. 1). Установлено, что парафины (молекулы группы А) удерживаются слабее, чем молекулы сорбатов других классов с тем же числом атомов С в молекуле. Селективность полиамфолита к молекулам сорбатов группы В увеличивается в ряду ароматические углеводороды < сложные эфиры < < кетоны < нитрилы, а селективность к молекулам сорбатов группы Д увеличивается в ряду спирты < кислоты < < амины, что также находится в соответствии с термодинамическими данными (см. табл. 2).

Изучено удерживание соединений с близкими физико-химическими свойствами (табл. 4). Найдено, что удерживание сорбатов групп В и Д на полиамфолите происходит не в соответствии с их молекулярными массами и температурами кипения, как на полисорбе-1. Это свидетельствует о том, что дисперсионное взаимодействие не является определяющим в удерживании, которое зависит от локальной электронной структуры молекул сорбатов и их способности образовывать донорно-акцепторные комплексы, в том числе комплексы с водородной связью. Кетоны, нитрилы, амины, вода, спирты,

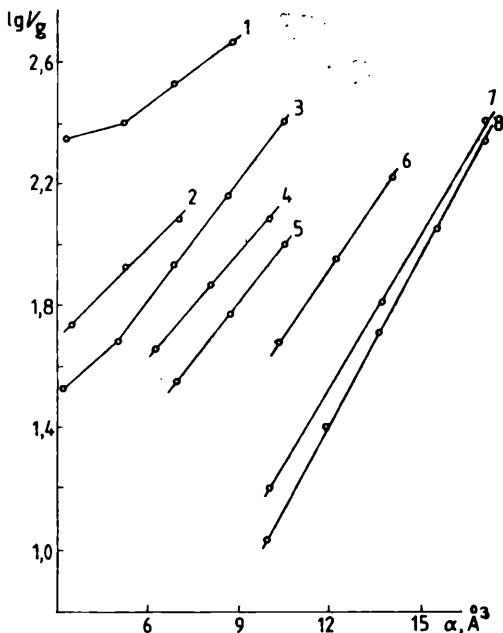


Рис. 1. Зависимость $\lg V_g$ сорбатов от α молекул на полиамфолите:
 1 — кислоты; 2 — нитрилы; 3 — спирты; 4 — кетоны; 5 — сложные эфиры; 6 — ароматические углеводороды; 7 — простые эфиры; 8 — парафиновые углеводороды

кислоты на полиамфолите удерживаются значительно прочнее, чем на полисорбе-1, при этом порядок их элюирования из хроматографической колонки обратный по отношению к гексану.

Удерживание циклических углеводов и соединений с разветвленной структурой слабее, чем удерживание соответствующих соединений нормального строения. *трет*-Бутиловый спирт на полиамфолите удерживается в 28,4 раза слабее бутанола, тогда как на полисорбе-1 — всего в 2,2 раза.

Порядок удерживания хлорзамещенных метана различен на сорбентах: CHCl_3 элюирует из хроматографической колонки с полиамфолитом после более тяжелого и высококипящего CCl_4 , а время удерживания CH_2Cl_2 на полиамфолите превышает в 2 раза время его удерживания на полисорбе-1. Хлорметаны удерживаются на полиамфолите в следующем порядке: CH_2Cl_2 , CCl_4 и CHCl_3 (*I* 580, 630 и 660 соответственно).

По значениям *I* полиамфолит ближе к зарубежному полярному сорбенту порпаку Т, значительно превышает исход-

Относительные времена и индексы удерживания соединений
с близкими молекулярными массами и температурами кипения

Стандарт $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $t=200^\circ\text{C}$

Сорбат			t_R/t_{R_0}	I	t_R/t_{R_0}	I
Наименование	M_r	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	на полисорбе-1		на полиамфолите	
Пентан	72,1	36,1	0,44	500	0,43	500
Тetraгидрофуран	72,1	64,6	1,01	610	1,86	690
Метилэтилкетон	72,1	79,6	0,86	585	2,95	745
Диэтиламин	73,1	55,9	0,68	550	15,86	960
Диэтиловый эфир	74,1	35,6	0,43	495	0,63	550
Бутанол	74,1	118,0	1,26	640	5,68	830
Пропионовая кислота	74,1	141,1	1,30	635	13,72	940
Вода	18,0	100,0	0,07	265	1,66	670
Муравьиная кислота	46,0	100,7	0,21	405	9,04	885
Метилпропилкетон	86,1	102,0	1,70	680	4,97	815
Пропилацетат	102,1	102,1	2,10	695	4,03	780

ный полисорб-1 и зарубежный термостойкий полимерный сорбент тенакс (табл. 5).

Использование в газохроматографическом анализе полиамфолита, содержащего одновременно функциональные SO_3H - и NH_2 -группы, позволяет разделять геометрические изомеры,

Таблица 5

Индексы удерживания
некоторых полярных молекул
на полиамфолите (I),
порапаке Т (II), полисорбе-1 (III)
и тенаксе (IV)

Сорбат	I	II	III	IV
Метилацетат	650	600	520	580
Ацетон	690	600	485	600
Ацетонитрил	710	635	475	620
Бутанол	830	805	640	760
Уксусная кислота	905	805	515	575
Масляная кислота	980	965	750	875

соединения с близкими физико-химическими свойствами, а также определять примеси слабополярных соединений в полярных, например ацетатов в масляной кислоте, разделять ароматические углеводороды и кетоны (рис. 2). Сочетание высокой селективности полиамфолита к SO_2 ($V_g = 420 \text{ см}^3/\text{г}$ при $t=18^\circ\text{C}$) с высокой термостабильностью (320°C) позволяет использовать сорбент для концентрирования и анализа микропримеси SO_2 , являющегося высокотоксичным загрязнителем воздуха.

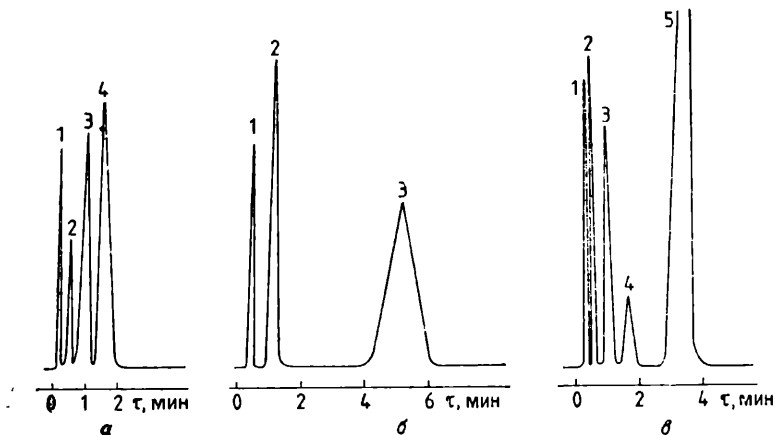


Рис. 2. Хроматограммы смесей на полиамфолите:
а — трет- (1), втор- (2), изо- (3), *н*-изомер бутилового спирта (4);
б — бензол (1), метилэтилкетон (2), пиридин (3);
 Температура разделения 250 °С;
в — метилацетат (1), этилацетат (2), пропилацетат (3), бутилацетат (4), масляная кислота (5)
 Температура разделения 290 °С

Таким образом, введение в матрицу полисорба-1 одновременно двух функциональных групп разной химической природы: сильнокислотного и основного характера приводит к получению нового сорбента с другими газохроматографическими свойствами. Высокая селективность и термостойкость полиамфолита отличают его от других полимерных сорбентов, значительно расширяя круг использования пористых сорбентов в газовой хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
2. Гурьянова Е. И., Гольдштейн И. П., Рамм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО ИОННОГО ОБМЕНА Fe/H ИЗ КИСЛЫХ СРЕД НА СЕЛЕКТИВНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТАХ

*Л. Н. ФИЛАТОВА, Т. Н. КУРДЮМОВА, В. Л. ТАРТАКОВСКИЙ,
О. В. ЛУКЬЯНОВА, А. М. БЕССАРАБОВ*

Сорбция примеси Fe и некоторых других поливалентных катионов фосфорсодержащими ионитами — одна из стадий ионообменной технологии получения высокочистой H_3PO_4 [1]. Данная стадия, являясь наиболее медленной в схеме очистки, лимитирует скорость фильтрации рабочего раствора через систему ионообменных колонн с насадками различного вида. В связи с этим исследование особенностей кинетики сорбции примесей фосфорсодержащим ионитом и моделирование обмена Fe/H в среде H_3PO_4 является актуальной проблемой. Кинетика сорбции микропримеси Fe селективными фосфорсодержащими ионитами СФ-5 частично изучена в [2, 3].

В данной работе приведены результаты моделирования внутридиффузионного ионного обмена Fe/H из кислых сред на ионите КРФ-20т. Этот ионит имеет определенные структурные отличия от других макропористых фосфорсодержащих ионитов (КФ-11, СФ-5), обеспечивающие высокую проницаемость его матрицы для H_3PO_4 и минимальное изменение размера гранул в процессе обмена [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

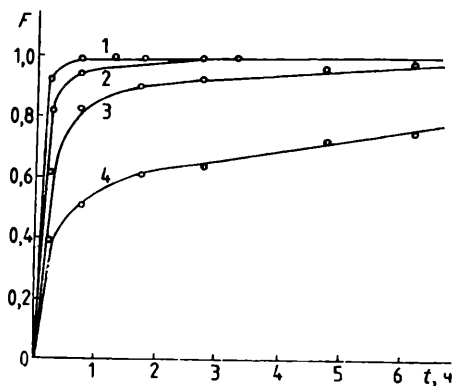
Опыты по распределению Fe проводили при помощи радионуклида ^{59}Fe . Регистрацию γ -излучения осуществляли с помощью пересчетного прибора ПСО 2—4. Концентрация Fe в исследуемых растворах $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Влияние сорбции радионуклида стенками сосуда снимали методом насыщения. Процесс проводили в аппарате с диаметром слоя $D=0,3$ м

при высоте слоя $H_0=0,4$ м, истинная скорость потока $\omega = 2,4 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Ионит КРФ-20т предварительно тщательно отмывали от примеси Fe раствором оксалата аммония, соблюдая режимы, указанные в [5]. Подготовку ионита к работе завершали в соответствии с ГОСТ 10896—78. Ионит подвергали набуханию в исследуемом растворе и рассеивали на ситах на фракции определенного зернения. Опыты проводили с ионитом, диаметр гранул которого в набухшем состоянии составляет 0,250—0,315 мм.

Кинетику ионного обмена исследовали статическим методом в ограниченном объеме раствора. Этот метод экспериментально прост, позволяет выбрать оптимальное время проведения опыта, не требует предварительных данных по десорбции металла. Однако ввиду нестационарности условий сорбции в примененном методе расчет коэффициентов диффузии D_s является приближенным.

Предварительные данные о внутридиффузионном характере кинетики сорбции микропримеси Fe в изученных системах получены методом «прерывания» [6]. Для того чтобы иметь представление о влиянии макроаниона на кинетику процесса, исследование проводили в 10—20%-ных растворах H_3PO_4 и $HClO_4$.



Зависимость F на ионите КРФ-20т от t из 10%- (1) и 20%-ной (2) $HClO_4$ и 10%- (3) и 20%-ной (4) H_3PO_4

Кинетические кривые, приведенные на рисунке, наглядно отражают влияние состава раствора (характера макроаниона) на скорость сорбции примеси Fe ионитом КРФ-20т. Анализ этих данных, а также рассчитанные значения D_s указывают на сложный и труднопредсказуемый характер влияния

химического взаимодействия микропримеси с макрокомпонентом на ее сорбционное поведение. Так, значения D_s из 10%-ной H_3PO_4 и 10—20%-ной $HClO_4$ практически совпадают, в то время как D_s из 20%-ной H_3PO_4 в зерна ионита одного диаметра почти на 2 порядка ниже. Это противоречит общепринятым представлениям о характере сорбции микропримесей на фоне высоких концентраций макрокомпонента из кислых сред, а также данным о влиянии состояния микропримеси в растворе на скорость ее сорбции ионитами. Известно, что в 10%-ной H_3PO_4 общая часть примеси Fe связана в прочные анионные комплексы $Fe(HPO_4)_2^-$ с константой устойчивости $\sim 10^{13}$ [7]. В 20%-ной H_3PO_4 количество таких комплексов незначительно и основная масса Fe находится в виде менее устойчивых катионных комплексов $FeH_2PO_4^{2+}$ [5]. Поэтому следовало бы ожидать обратного влияния этих факторов на скорость обмена по сравнению с тем, что наблюдается в эксперименте.

Для физико-химического обоснования характера взаимодействия микропримесей следует получить количественные характеристики необменного поглощения в данных системах, значения энергии активации процесса сорбции, а также данные о состоянии микропримеси в фазе сорбента.

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью математического аппарата для случая внутренней диффузии. Задача Фурье

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

с граничными условиями $r=R$; $q=q_0$; $r=0$; $\frac{\partial q}{\partial r} = 0$ и начальным распределением $q=f(r)=0$ для $0 \geq r \leq R$, где q и q_0 — концентрация Fe в сорбенте и ее равновесное значение; r — координата в частице; R — радиус зерна; t — время, имеет решение в виде ряда

$$F = \frac{q}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \lambda^2 Q), \quad (2)$$

где $Q = D_s t / R^2$; F — степень обмена.

Расчеты по уравнению (2) дают следующие значения $D_s \cdot 10^{11}$, м²/с:

H_3PO_4	10%-ная	2,7
	20%-ная	0,018
$HClO_4$	10%-ная	5,5
	20%-ная	5,5

Полученные значения D_s использованы для расчета выходных динамических кривых по модели внутренней диффузии [8].

Для шарообразных частиц сорбента уравнение сорбции для случая линейной изотермы Генри ($q_0 = \Gamma c$) имеет вид

$$\frac{\partial q}{\partial t}(qr) = D_s \frac{\partial^2}{\partial r^2}(qr)$$

с условиями $\frac{\partial q}{\partial r}(0, t) = 0$, $q(r, 0) = 0$, $q(R, t, x) = \frac{\Gamma c(x, t)}{1 - \epsilon}$ и решается совместно с уравнением материального баланса

$$-v \frac{\partial c}{\partial x} = \epsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t},$$

где x — координата по слою; v — линейная скорость раствора; ϵ — пористость слоя; c — концентрация Fe в растворе.

При использовании безразмерных параметров

$$T = \frac{D_s}{R^2} \left(t - \frac{\epsilon x}{v} \right), \quad \chi = \frac{\Gamma c D_s}{v R^2} x, \quad u = \frac{c}{c_0}$$

получены следующие асимптотические выражения

$$u = \begin{cases} e^{3\chi} \Phi^* \left(\frac{3\chi}{2\sqrt{T}} \right) \\ \frac{1}{2} \left\{ \Phi^* \left[\sqrt{\frac{15}{4\chi}} (\chi - T) \right] - e^{15T} \Phi^* \left[\sqrt{\frac{15}{4\chi}} (\chi + T) \right] \right\}, \end{cases}$$

где $\Phi^*(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$ — функция, дополнительная к интегралу вероятности.

При расчете использовали следующие данные: $c_0 = 0,001$ моль/л; $\epsilon = 0,4$; фракция ионита диаметром $d = 2,8 \times 10^{-4}$ м; $D_s = 2,75 \cdot 10^{-11}$ м²/с; $H = 0,4$ м; $D = 0,3$ м; $v = 0,006$ м/с; $\omega = 2,4 \cdot 10^{-3}$ м/с; x 0,2, 0,4 и 0,6 м.

Константы Генри определены из экспериментальных изотерм сорбции: $\Gamma_c = 289$ для 10%-ной и $\Gamma_c = 90$ для 20%-ной H_3PO_4 . Расчеты производили для различных координат по слою при переменных объемах слоя и скоростях потока.

Выбранная модель достаточно хорошо отражает реальную картину процесса: расчетное время проскока отличается от экспериментального в среднем на 20%. Модель использована для решения инженерных задач при расчете и проектировании ионообменной аппаратуры для получения особо чистой H_3PO_4 на опытной установке ОЭЗ ИРЕА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филатова Л. Н. и др. // Хим. пром-сть. 1974. № 6. С. 33—39.
 2. Фирсова Л. А. и др. // ЖНХ. 1977. Вып. 7. С. 1746—1750.
 3. Чемерисова А. М., Константинов В. А., Смирнов Н. Н. // ЖПХ. 1980. № 8. С. 1872—1874.
 4. Филатова Л. Н., Галочкина Г. В., Шелякина М. А. // Реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА, 1980. Вып. 42. С. 150—157.
 5. Филатова Л. Н., Шелякина М. А., Егоров Е. В. // Реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.: ИРЕА, 1974. Вып. 36. С. 163—168.
 6. Иониты в химической технологии / Под ред. акад. Б. П. Никольского и чл.-кор. П. Г. Романенкова. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1982.
 7. Филатова Л. Н., Галочкина Г. В. // ЖНХ. 1978. 23, вып. 3: С. 667—668.
 8. Смирнов Н. Н., Волжинский А. И. Расчет и моделирование ионообменных реакторов. Л.: Химия, 1984.
-

О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА α -PbSiF₆ · 2H₂O

А. Н. ЦВИГУНОВ, В. А. ОЛИКОВА

В настоящее время интенсивно исследуются соединения, имеющие частично разупорядоченные фазы. Это объясняется тем, что многие из них обладают уникальными физико-химическими свойствами, например суперионной проводимостью. Такие соединения можно использовать в качестве физических моделей, отражающих наиболее существенные стороны структурного разупорядочения и переходов к упорядоченному строению.

Многие фторсиликаты являются именно теми объектами, в которых фазовые превращения наблюдаются экспериментально при температурах, близких к 18—20 °С. Наиболее тщательно исследованы термодинамические и структурные аспекты фазовых превращений при низких температурах в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов. Работ по физико-химическому исследованию продуктов пиролиза гидратов гексафторсиликатов на воздухе опубликовано мало.

Цель работы — исследование фазового состава продуктов пиролиза α -PbSiF₆ · 2H₂O на воздухе при 400—500 °С методами физико-химического анализа (рентгенографическим и ИК-спектроскопическим).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенографический анализ методом порошка проводили в фокусирующей камере-монохроматоре (CuK_α-излучение) с эффективным диаметром 160 мм при равномерном вращении образца; в качестве кристалла-монохроматора использовали упруго изогнутый монокристалл Ge; внутренний стандарт Si.

Интенсивность линий в рентгенограммах оценивали по маркам почернения в 100-балльной шкале. Индексирование рентгенограмм продуктов пиролиза α -PbSiF₆ · 2H₂O прово-

дили по методике [1]. Найденные параметры элементарных ячеек уточнены методом наименьших квадратов.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в суспензии вазелинового масла между стеклами из КВг в области 400—4000 см⁻¹.

Анализ кристаллов выполнен на дифрактометре CAD—SDP 55/t (MoK_α-излучение). Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе фирмы MOM при нагревании на воздухе. В качестве исходного вещества взяты тщательно проанализированные кристаллы реактива PbSiF₆·4H₂O квалификации «ч.».

Бесцветные прозрачные кристаллы реактива имели гексагональный призматический габитус. Параметры элементар-

Таблица 1

Результаты индцирования рентгенограммы PbSiF₆·4H₂O

<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
100	7,84	100	16	3,108	$\bar{2}12$
100	6,32	002	40	3,044	212
12	5,60	110	15	2,965	$\bar{1}04$
35	5,163	$\bar{1}11$	100	2,901	023, 104
15	5,086	111	20	2,776	$\bar{1}14$
100	4,988	$\bar{1}02$	40	2,735	$\bar{2}13, 114, 123$
50	4,959	012	32	2,703	123
25	4,853	102	20	2,667	213
50	4,230	$\bar{1}12$	8	2,526	130
50	4,152	112	75	2,485	310
12	4,001	020			2,479
75	3,814	021	20	2,451	$\bar{3}11$
5	3,564	120	20	2,439	$\bar{3}02$
75	3,523	210	20	2,427	204, $\bar{1}05, 311$
20	3,440	$\bar{1}21$	30	2,394	302
100	3,414	121, $\bar{2}11$	15	2,379	$\bar{2}14, \bar{1}24$
40	3,400	$\bar{1}13$	15	2,332	$\bar{3}12$
15	3,371	$\bar{2}02, 211, 022$	32	2,312	223
1	3,333	113	32	2,290	115, 312
3	3,290	202	10	2,204	230
8	3,160	004	40	2,177	$\bar{2}31$
			35	2,165	$\bar{3}13, \bar{3}21, \bar{2}31$

Рентгенограмма
 α -PbSiF₆·2H₂O

ной ячейки кристаллов: $a=7,844$ (1), $b=7,996$ (2), $c=12,649$ Å (3); $\beta=91,55^\circ$ (1); ф. гр. $P 2_1/c$, что соответствовало данным [2]. Следует отметить, что в литературе отсутствуют рентгенометрические данные PbSiF₆·4H₂O. В связи с этим мы сочли целесообразным привести рентгенограмму растертых кристаллов и результаты ее индцирования (табл. 1). Согласно [3] PbSiF₆·4H₂O из-за высокой упругости пара обезвоживается на воздухе при 18—20°C, термическим анализом (по кривой охлаждения) установлено, что при 59,5—59,7°C тетрагидрат превращается в дигидрат, который на воздухе устойчив до 100°C.

При длительном (свыше 3 нед) выдерживании кристаллов PbSiF₆·4H₂O на воздухе при 18—20°C, а также при их отжиге на воздухе при 55—60°C получена одна и та же фаза, рентгенограмма которой приведена в табл. 2. По данным

термогравиметрического анализа это — PbSiF₆·2H₂O, что совпадает с данными [3]. Рентгенограмма α -PbSiF₆·2H₂O сложная, большая часть линий (в табл. 2 они отмечены*) индцирована в тетрагональной решетке: $a=12,31$, $c=10,97$ Å. При удвоении периода a могут быть индцированы все линии.

Рентгенографические исследования продуктов пиролиза α -PbSiF₆·2H₂O, проведенные в течение 5 мин при 400 и 500°C на воздухе, показали, что в этих условиях образовались метастабильная высокотемпературная флюоритовая фаза β -PbF₂ ($a=5,492$ Å) и фаза, дифракционные линии которой по своим характеристикам (табл. 3, соединение IV) сходны с линиями метастабильной [4, 5] X-фазы системы PbO—SiO₂ (см. табл. 3, соединения I, II, III), но несколько смещены в сторону больших углов. ИК-спектры продуктов пиролиза α -PbSiF₆·2H₂O при 400—500°C (табл. 4) также сходны с ИК-спектрами X-фазы. Физико-химические исследования условий образования X-фазы [4—8] показали, что она имеет широкую область гомогенности и образуется при очень осторожном и длительном (10—20 дн) отжиге при 400—550°C стекол состава 5PbO·3SiO₂—3PbO·2SiO₂. При 580°C X-фаза распадается на PbSiO₃ и Pb₂SiO₄ [5, 9]. С увеличением содержания PbO в системе наблюдается [8] смещение линий в область малых углов.

<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
75	12,31*	8	2,905
15	10,91*	8	2,881*
20	6,82*	11	2,776
3	6,11*	8	2,729*
1	5,22	8	2,664*
20	4,924*	2	2,591
4	4,576	2	2,492*
5	4,504	25	2,455*
20	4,207	3	2,423*
1	4,106	6	2,405*
8	4,033	8	2,361*
75	3,792	6	2,332
15	3,636	6	2,308*
75	3,510*	25	2,273*
4	3,314	11	2,234*
100	3,220*	6	2,218*
40	3,085*		
75	3,048*	2	2,182
2	2,986*	75	2,162*
100	2,966*	75	2,122*

Рентгенометрические данные X-фаз $Pb_3Si_2O_7$ (I, III),
 $Pb_5Si_3O_{11}$ (II) и фазы (IV),
образовавшейся при пиролизе $\alpha-PbSiF_6 \cdot 2H_2O$

I [4]		II [6]			III [5]		IV (экспериментальные данные)		
I	d, Å	I	d, Å	hkl	I	d, Å	I	d, Å	hkl
10	8,62	5	8,616	102	—	—	—	—	110
10	4,97	10	4,962	106	—	—	29	4,936	300
20	4,39	15	4,410	107	—	—	29	4,422	202
50	4,30	30	4,300	204	30	4,29	70	4,279	220
30	3,75	5	4,111	212	—	—	—	—	310
30	3,75	30	3,738	024	22	3,75	57	3,701	400
8	3,56	10	3,564	118	—	—	—	—	103
30	3,29	30	3,294	300	—	—	70	3,289	203
55	3,25	45	3,250	208	45	3,24	85	3,233	410
4	3,17	2	3,169	126	—	—	—	—	231, 402
40	3,07	40	3,076	304	37	3,07	100	3,073	213
100	2,896	100	2,896	314	100	2,90	100	2,891	322
90	2,855	75	2,867	306	73	2,86	85	2,853	330
50	2,827	45	2,821	20.10	37	2,82	85	2,798	420
4	2,743	2	2,744	307	—	—	—	—	313
		2	2,696	033	—	—	—	—	510, 104
2	2,579	—	—	—	11	2,58	—	—	204
6	2,483	2	2,480	324	—	—	—	—	600
		2	2,384	30.10	—	—	—	—	520
4	2,292	2	2,300	12.12	—	—	—	—	314
4	2,257	—	—	—	—	—	—	—	333
6	2,232	—	—	—	—	—	42	2,229	432
10	2,147	5	2,149	408	—	—	42	2,138	440
45	2,034	40	2,037	11.16	—	—	85	2,031	433
25	1,979	15	1,982	500	—	—	30	1,977	702, 532
15	1,971	10	1,976	20.16	—	—	30	1,964	424, 710
15	1,929	10	1,932	504	—	—	30	1,924	613, 622
30	1,875	20	1,877	506	—	—	60	1,867	630 —
20	1,863	15	1,864	01.18	—	—	30	1,851	800 —
35	1,840	30	1,840	432	—	—	60	1,834	703, 533

Частоты колебаний, см⁻¹, в ИК-спектрах поглощения X-фаз Pb₃Si₂O₇ (I, II), Pb₅Si₃O₁₁ (III) и продукта пиролиза α-PbSiF₆·2H₂O (IV)

I [6]	II [7]	III [7]	IV (экспериментальные данные)
400 о. сл	—	—	—
438 сл	—	—	—
475 с. шир	480	474	472 с
522 с. шир	520	518	528 с
668 ср	670	662	666 ср
700 о. сл	—	—	—
822 сл	—	—	—
845 ср	845	840	—
875—885 с. шир	885	878	885 с. о. шир
940 ср	938	934	—
965 ср	963	—	—
1062 ср	1062	1058	—

В [6] рентгенограмма Pb₅Si₃O₁₁ индицирована (см. табл. 3, соединение II) в ромбической решетке: $a_p = 9,93$, $b_p = 8,31$, $c_p = 34,4 \text{ \AA}$; $V = 2838,6 \text{ \AA}^3$; число формульных единиц Z равно 9 [8]; $\rho_{\text{в.ч}} = 6,826 \text{ г/см}^3$, что близко к $\rho_{\text{эксп}} = 6,84 \text{ г/см}^3$ для пиросиликата свинца [4]. Нам удалось индицировать по методике [1] линии второй фазы в гексагональной решетке: $a_r = 17,107 (2)$, $c_r = 11,024 \text{ \AA} (2)$; $V = 2794,1 \text{ \AA}^3$. Результаты индицирования соединения IV приведены в табл. 3. Из сопоставления значений параметров этой и ромбической решеток Pb₅Si₃O₁₁ [6] следует, что $a_p \approx \frac{a_r}{\sqrt{3}}$, $b_p \approx \frac{3}{4} c_r$, $c_p \approx 2a_r$. Объем ромбической

решетки равен $a_p b_p c_p = \frac{a_r 3c_r 2a_r}{\sqrt{3} \cdot 4} = \frac{a_r^2 c_r \sqrt{3}}{2}$, т. е. от ромби-

ческой решетки легко перейти к гексагональной решетке с тем же Z . Проведенное нами индицирование линий Pb₅Si₃O₁₁ (см. табл. 3, соединение II) по индексам hkl показало, что $a_r = 17,199 (3)$, $c_r = 11,012 \text{ \AA} (3)$. Таким образом, индицирование рентгенограмм X-фазы можно провести в ромбической и гексагональной решетках равного объема, однако число формульных единиц, приходящихся на решетку, указывает на то, что правильнее выбрать

гексагональную решетку. Возможно, что истинная симметрия решетки тригональная. Отсутствие монокристалльных данных не позволяет пока решить этот вопрос однозначно.

После отжига продуктов пиролиза $\alpha\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 580—600°C на рентгенограмме стали заметны линии PbSiO_3 и Pb_2SiO_4 . Таким образом, линии, приведенные в табл. 3 для соединения IV, отвечают X-фазе, образовавшейся при пиролизе $\alpha\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 400—500°C на воздухе.

Если предположить, что, наряду с образованием $\beta\text{-PbF}_2$, а значит, SiF_4 , H_2O и X-фазой, например, состава $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, образуется и фтороводород, то реакцию разложения $\alpha\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно описать такой схемой: $9\text{PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 6\text{PbF}_2 + 7\text{SiF}_4 + 14\text{HF} + 11\text{H}_2\text{O}$.

Нами получено несколько монокристаллов еще одной модификации $\text{PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при давлении 40 кбар и 20°C и определена ее кристаллическая структура. Эту модификацию мы обозначили $\beta\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллографические данные $\beta\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: пространственная группа $C \frac{2}{c}$; $a=17,408$ (2), $b=8,150$ (1), $c=16,382$ Å (2); $\beta=108,86^\circ$ (2); $z=16$;

Таблица 5

Рентгенограмма $\beta\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рассчитанная по монокристалльным данным

<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
40,5	8,237	200	41,5	4,075	020
23	7,751	002	70	4,047	$\overline{204}$
1,5	7,305	110	2	3,959	113
31	7,007	$\overline{111}$	81	3,941	021
70	6,270	$\overline{111}$	10	3,876	004
28	5,743	$\overline{112}$	4	3,652	220
95,5	4,972	112	8	3,647	$\overline{114}$
32	4,908	$\overline{202}$	3	3,607	022
3,5	4,725	$\overline{311}$	24	3,534	312
27	4,486	$\overline{312}$	15	3,446	221
6	4,250	$\overline{402}$	54,5	3,442	$\overline{314}$
100	4,118	400	47	3,429	$\overline{404}$
3	4,083	311			

$\rho_{\text{выч}} = 4,653 \text{ г/см}^3$; $V = 2199,3 \text{ \AA}^3$ (3). В табл. 5 приведена рентгенограмма $\beta\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рассчитанная по монокристалльным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Werner P.-E. // *Z. Kristallogr.* 1964. **120**, № 4—5. S. 375—387.
 2. Charpin P. et al. // *J. Fluor. Chem.* 1982. **21**, № 1. P. 41.
 3. Ятлов В. С., Пинаевская Е. Н. // *ЖОХ.* 1938. **8**, вып. 17. С. 1665—1669.
 4. Billhardt H. W. // *Glastechn. Ber.* 1969. **42**, № 2. S. 498—505.
 5. Ott W. R., McLaren M. G. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. **53**, № 7. P. 374—375.
 6. Hasegawa H. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1977. **50**, № 2. P. 529—530.
 7. Billhardt H. W. // *Amer. Mineralogist.* 1969. **54**, № 3—4. P. 510—521.
 8. Furukawa T., Braver S. A., White W. B. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1979. **62**, № 7—8. P. 351—356.
 9. Smart R. M., Glasser F. P. // *Ibid.* 1974. **57**, № 9. P. 378—382.
-

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ «АКТИВНОГО» КРЕМНЕЗЕМА НА СВОЙСТВА КРЕМНЕЗОЛЕЙ

Г. Г. БАЛАЯН, Л. И. АРУТЮНЯН, А. Г. БАЛЕКАЕВ, Н. П. ТУМАНЯН

Одним из способов получения кремнезольей является нейтрализация растворов силикатов щелочных металлов ионообменной конверсией с последующим наращиванием частиц «зародышевого» зольа до требуемых размеров подпиткой «активным» кремнеземом, представляющим собой раствор поликремневой кислоты (ПКК) [1]. При этом свойства ПКК могут оказать существенное влияние как на процесс наращивания частиц, так и на свойства получаемых кремнезольей.

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния на свойства кремнезольей продолжительности старения «активного» кремнезема, в процессе которого возможно изменение молекулярной массы ПКК, образование трехмерных структур и т. п.

В качестве основных критериев, характеризующих кремнезоли, нами приняты удельная площадь поверхности частиц $S_{уд}$, м²/кг, определяемая методом потенциометрического титрования [2], и характеристическая вязкость $[\eta]$, м³/кг, позволяющая судить о степени агрегирования частиц дисперсной фазы. Для растворов, содержащих твердые частицы [3],

$$[\eta] = \nu \frac{V}{m}, \quad \text{или} \quad [\eta] = \nu \rho^{-1}, \quad (1)$$

где V — объем частицы, м³; m — масса частицы, кг; ρ — плотность частиц, кг/м³; ν — коэффициент, зависящий от формы частиц. Для жестких частиц сферической формы (именно такими являются частицы кремнезольей) $\nu = 2,5$.

При агрегации частиц должно наблюдаться увеличение $[\eta]$ кремнезольей, вследствие того что форма агрегатов может сильно отличаться от сферической, кроме того, при враща-

тельном движении агрегатов вместе с ними увлекается часть растворителя, при этом потери энергии на вращательное движение растут.

При подстановке экспериментальных значений $[\eta]$ в уравнение (1) может быть оценена ρ частиц дисперсной фазы, сравнение с теоретической плотностью дает информацию о степени агрегирования частиц коллоидной системы. При этом следует иметь в виду, что оцениваемая по уравнению (1) ρ является кажущейся. Рассчитанная нами на основе измерений $[\eta]$ плотность частиц зарубежных кремнезольей разных марок оказалась в интервале 1,7—2,0 г/см³ (таблица).

Некоторые параметры полученных кремнезольей

Кремнезоль	$S_{уд}^* \cdot 10^{-3}$ м ² /кг	pH	$[\eta] \cdot 10^{-3}$ м ³ /кг	$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³
Отечественный свежеприготовленный	260	8,4	1,5	1,7
состаренный через 24 ч	350	7,8	3,3	0,8
через 72 ч	480	7,0	8,5	0,3
США, фирмы «Ludox LS»	250	8,4	1,4	1,8
«Nalco»	—	—	1,3	1,9

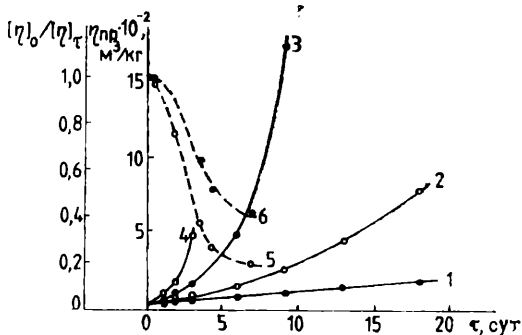
* Удельная площадь поверхности частиц кремнезольей определена методом потенциометрического титрования [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы ПКК получали ионообменной конверсией растворов полисиликата натрия (с силикатным модулем, близким к 3) на катионите марки КУ-2-8 в Н⁺-форме. Массовая доля SiO₂ в исследованных растворах ПКК, %: 1,3, 2,6, 4,0 и 5,3. Полученные растворы хранили при 18—20°С. Их старение контролировали измерениями приведенной вязкости $\eta_{пр}$ во времени, которую определяли при 298 К с помощью капиллярного вискозиметра типа Уббелоде.

Кремнезоли получали способом, описанным в [4]. При этом, поддерживая постоянными параметры синтеза (температура, кратность и скорость подпитки и др.), варьировали время старения растворов ПКК от нескольких минут до нескольких суток. Синтез кремнезольей осуществляли при постоянной массовой доле SiO₂ в реакционной среде 2,6 и 4,0%.

Изучена кинетика изменения $\eta_{пр}$ растворов ПКК при различном содержании SiO₂ (рисунок). Для всех растворов ПКК наблюдается увеличение $\eta_{пр}$ во времени, причем наиболее сильное для растворов с повышенным содержанием SiO₂.



Зависимость изменения $\eta_{пр}$ растворов ПКК (1—4) и $[\eta]_0/[\eta]_\tau$ кремнезольей (5, 6) от τ старения времени растворов ПКК, содержащих SiO_2 , массовая доля, %:

1 — 1,3; 2, 6 — 2,6; 3, 5 — 4,0; 4 — 5,3

Это является следствием реакции поликонденсации в кремневых кислотах. Наиболее крутые участки кривых соответствуют, очевидно, появлению в растворах зародышей новой фазы, которые, взаимодействуя между собой, образуют пространственную сетку, что в конечном счете приводит к гелированию растворов.

На рисунке приведена также зависимость $[\eta]_0/[\eta]_\tau$ от времени старения τ растворов ПКК, где $[\eta]_0$ и $[\eta]_\tau$ — характеристическая вязкость кремнезоля, полученного из свежеприготовленного и состаренного растворов ПКК соответственно. Анализ представленных кривых показывает, что характер их изменения соответствует характеру изменения во времени $\eta_{пр}$ растворов ПКК: значение $[\eta]_0/[\eta]_\tau$ падает с продолжительностью процесса старения исходных растворов ПКК. При этом, как и в случае растворов ПКК, наиболее сильное изменение наблюдается в более концентрированных кремнезольях. Следовательно, свойства кремнезольей находятся в прямой зависимости от свойств используемых для их синтеза растворов ПКК. На это указывают также данные, представленные в таблице. Они относятся к кремнезольям с содержанием SiO_2 4,0%. Аналогичный характер изменения параметров обнаружен и в кремнезольях, содержащих 2,6% SiO_2 .

Данные таблицы показывают, что $[\eta]$ очень чувствительна к наличию агрегатов в коллоидной системе. Наименьшее ее значение имеют кремнезоли, полученные на основе свежеприготовленных растворов ПКК. По-видимому, при этом образуются главным образом плотные индивидуальные частицы сферической формы. Рассчитанная ρ ($1,7 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) также свидетельствует об образовании кремнезоля с индивидуальными частицами. Некоторое отличие рассчитанной ρ частиц SiO_2 от

теоретической ($2,2 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) связано, видимо, с наличием на поверхности частиц кремнезоля гель-слоя, а также с небольшой степенью агрегирования частиц.

Старение ПКК приводит к получению кремнезольей с меньшими по размерам частицами, сильно склонными к агрегированию. При этом уменьшается рН кремнезольей. С увеличением продолжительности старения все большая часть ПКК, подаваемой в реакционную систему, идет на образование новых частиц.

Для выявления возможного влияния рН кремнезольей на $[\eta]$ рН всех образцов были приведены к значению 2,7 деионизацией на катионите КУ-2-8 в Н⁺-форме. При этом значения $[\eta]$ не изменились. Отсюда следует, что частицы в агрегатах достаточно прочно связаны друг с другом, а сами агрегаты образуются скорее всего в процессе синтеза кремнезольей.

На наличие агрегатов в кремнезольях, полученных из состаренных растворов ПКК, и их отсутствие в кремнезольях, образованных из свежеприготовленных растворов ПКК, указывают также электронно-микроскопические снимки зольей, снятые с помощью электронного микроскопа Н-800 ($\times 120000$).

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить взаимосвязь между свойствами кремнезольей и применяемыми для их синтеза растворами ПКК. Показана возможность использования $[\eta]$ для оценки степени агрегирования частиц кремнезольей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
 2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
 3. Фролов Ю. Г. и др. // Коллоидн. ж. 1976. **38**. С. 1205—1207.
 4. Sears Jr. // Anal. Chem. 1956. **28**. P. 1981—1983.
-

УДК 543.423.064

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДОБАВОК В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКЦИОННО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

*В. З. КРАСИЛЬЩИК, Е. А. АФАНАСЬЕВ, Е. И. ВОРОПАЕВ,
М. С. ЧУПАХИН*

Применение градуировочных графиков в различных методах анализа в сильной степени зависит от химического состава исследуемых проб, поскольку важнейшим условием их использования является идентичность состава анализируемых и градуировочных образцов. Однако это условие не всегда может быть выполнено в полной мере. Например, существуют некоторые трудности приготовления стандартных образцов для определения малых содержаний примесей, связанные с отсутствием чистых основ, что особенно касается бытовых примесей. Не всегда удается смоделировать состав сложных многокомпонентных проб.

Для устранения указанных трудностей в практике аналитической химии, и в атомной спектроскопии в частности, уже давно используется метод стандартных добавок. Хотя этот прием анализа более громоздок в выполнении, чем метод, основанный на построении градуировочного графика, его применение во многих методах анализа, например атомно-абсорбционном, стало вполне рутинным. В то же время в атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой (ИСП), для которой проблема матричных влияний также актуальна, его используют сравнительно редко. Так, в [1] метод применен для анализа растворов, содержащих переменные количества матричного элемента. Авторы [2, 3] описали метод обобщенных добавок, основанный на использовании метода регрессии, в варианте проточно-инжекционного анализа с ИСП для компенсации матричных помех. При этом вариации отклика получают после добавки известных коли-

честв влияющих и определяемых элементов; результаты используют при проведении многоэлементного анализа переменного матричного состава. В [4] составлен алгоритм расчета концентраций элементов по методу добавок; рассмотрены две разновидности метода: добавка раствора пробы к раствору известной концентрации и добавка аликвотных частей раствора известной концентрации к исследуемому раствору. В [5] показано, что применение метода стандартных добавок в масс-спектрометрии с ИСП при анализе природных вод обеспечивает бóльшую точность, чем метод, основанный на построении градуировочного графика.

Целью настоящей работы является изучение особенностей использования метода стандартных добавок при анализе проб сложного или переменного состава, оценка границ эффективного применения метода и его метрологических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования осуществляли на плазменном спектрометре Plasma Spectromet фирмы «Baird» (США). Характеристики прибора и особенности его применения описаны в [6]. Измерения производили в следующем режиме: мощность 1,25 кВт, высота наблюдения 15 мм, расход охлаждающего газа 17, вспомогательного и транспортирующего по 0,8 л/мин. В качестве выходного сигнала использовали интенсивность аналитических линий I_d ($I_d = I_{d+f} - I_f$, где I_f — интенсивность фона).

В водные растворы, содержащие известные количества примесных элементов c_n , вводили добавки элементов в широком диапазоне концентраций c_d при соотношении c_d/c_n в интервале 0,1—200,0.

Используя полученные на спектрометре значения I_d для растворов пробы I_n и пробы с соответствующими добавками I_d , рассчитывали найденную концентрацию c_n по формуле $c_n = I_n c_d / (I_d - I_n)$ и результат сравнивали с c_n .

Одновременно производили оценку погрешностей метода. Границы доверительного интервала $+\delta c_n$ и $-\delta c_n$ для суммарной погрешности результата c_n , полученного методом добавок, рассчитаны нами для $P=0,95$. Многократно ($n > 20$) измерены значения откликов измерительной системы при анализе контрольной пробы I_k , анализируемой пробы и пробы с добавкой, проведена проверка соответствия полученных результатов нормальному распределению и найдены их средние значения y_k , y_n и y_d и относительные стандартные отклонения s_k , s_n и s_d . Рассчитаны границы неисключенных систематических погрешностей θ_k , θ_n и θ_d и затем в соответствии с известными правилами суммирования погрешностей найде-

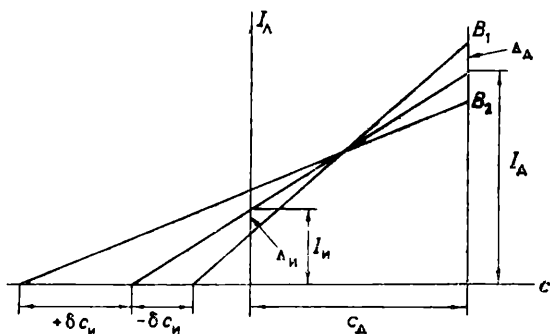


Схема расчета по методу добавок

ны доверительные интервалы Δ_n и Δ_d для величин $y_n - y_k$ и $y_d - y_k$ (рисунок) с $P_n = P_d = 0,7764$.

Такое значение доверительной вероятности обусловлено стремлением получить границы доверительного интервала $+\delta c_n$ и $-\delta c_n$ искомой величины c_n с вероятностью $P = 0,95$. Прохождение прямых B_1 и B_2 , определяющих $+\delta c_n$ и $-\delta c_n$ по границам Δ_n и Δ_d , является сложным случайным событием, обусловленным в обоих случаях совпадением двух случайных событий: появлением (при измерении) величины $y_n - y_k$ на верхнем (нижнем) и величины $y_d - y_k$ на нижнем (верхнем) уровне. Следовательно, $(1 - P_d)^2 = 1 - P$ и если $P = 0,95$, то $P_d = P_n = 0,7764$.

Следует отметить, что при нормальном или просто симметричном распределении откликов измерительной системы распределение результатов анализов, полученных методом добавок, несимметрично и границы доверительного интервала находятся на разном расстоянии от наиболее вероятного результата.

Для примеси Co получены значения c_n при разных добавках для двух типов растворов: А — чистые растворы без основы и Б — растворы с матрицей $NaNO_3$ (1%). В первом случае анализ вели с использованием контрольного раствора, во втором с измерением фона вблизи аналитической линии (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что концентрации c_n от 0,1 до 5,0 мкг/мл достаточно точно можно рассчитать по значениям добавок, удовлетворяющим условию $c_d/c_n = 0,2 - 10,0$. При этом для растворов Б этот интервал несколько сужается.

В других аналитических методах удовлетворительные результаты получают для более узкого интервала добавок, обычно $c_d/c_n \sim (1-3)$. Искажения c_n связаны с нарушением

Влияние соотношения c_d/c_n на результаты определения Со

c_n , мкг/мл	Тип раствора	c_n , мкг/мл, при c_d/c_n						
		0,1	0,2	0,5	1	5	10	100
0,1	А	—	—	—	0,10	0,10	0,11	0,10
	Б	—	—	—	0,11	0,10	0,10	0,11
1,0	А	0,80	0,95	1,05	0,95	1,00	1,00	—
	Б	1,20	1,15	1,20	0,95	1,10	1,25	—
5,0	А	—	4,65	—	5,05	—	—	—
	Б	—	5,40	—	5,50	—	—	—

линейности градуировочных графиков при больших значениях c_d , а также в области $c_d/c_n < 0,1$, где оказывает влияние погрешность измерения.

Аналогичные результаты получены и для других элементов (табл. 2). При этом выбраны элементы, существенно различающиеся по своим характеристикам (наклон градуировочного графика, предел обнаружения), в связи с чем интервалы вводимых добавок, при которых получают удовлетворительные результаты, для них различны.

Условием правильного выбора c_d может служить выполнение требования $I_d/I_n \geq 1,2$.

Для оценки максимальной c_d на примере Со детально изучены характеристики градуировочного графика в широком диапазоне концентраций (0,1—1000 мкг/мл). Данные градуировки использованы также для оценки метода (табл. 3), при этом результаты анализа получали по следующей схеме. Раствор 1 принимали за исходный и его концентрацию рассчитывали методом добавок по растворам 2—12 (I); таким же об-

Таблица 2

Результаты использования метода добавок при определении различных элементов

Элемент	c_n , мкг/мл	c_n , мкг/мл, при c_d/c_n				
		0,1	0,2	1,0	10	100
Cu	1,0	0,98	0,95	1,00	1,15	—
	0,2	0,13	0,20	0,21	0,20	—
Ni	1,0	1,02	0,95	1,00	1,00	—
	0,2	0,19	0,19	0,19	0,20	—
Sr	0,1	0,10	0,09	0,10	0,10	—
	0,02	0,015	0,019	—	0,02	0,02

разом концентрацию раствора 5 рассчитывали по растворам 6—12 (II), а раствора 9 по растворам 10—14 (III). Из полученных результатов следует, что успех применения метода добавок зависит от того, какой участок градуировочного графика используют. Для малых значений $c_{\text{и}}$ (0,1 мкг/мл) хорошие результаты получают при значениях $c_{\text{д}}/c_{\text{и}}$ до 250, при более высоких значениях (1 мкг/мл) диапазон $c_{\text{д}}/c_{\text{и}}$ сужается до 25, а при больших (10 мкг/мл) до 1—2.

В этой же таблице приведены данные по доверительным интервалам, полученные при следующих условиях: θ , связанная с погрешностями операций дозирования и разбавления, для исходного раствора принята равной $\pm 2\%$ (разбавление в мерной колбе 2-го класса), а для раствора с добавкой $\pm 2,5\%$ (разбавление и дозирование добавки); $s_{\text{г}}$ значений аналитического сигнала для контрольной, анализируемой и пробы с добавкой $\leq 1\%$. Значения $+\delta c_{\text{и}}$ и $-\delta c_{\text{и}}$ различаются, причем эти различия уменьшаются с увеличением $c_{\text{д}}$. Одновременно снижаются и значения δc .

Из практики применения метода добавок известно, что вводимые элементы должны находиться в форме, близкой к их состоянию в исследуемой пробе. При анализе водных растворов это не имеет существенного значения. Однако в других случаях, например при анализе органических жидкостей, невыполнение этого требования может повлиять на результат. В литературе имеются сведения [7] о возможном влиянии химической формы примеси, находящейся в органической матрице.

Для оценки этого фактора поставлены модельные опыты с 2-пропанолом, исследуемые примеси в который вводили в виде диалкилбензилсульфонатов (органический стандарт фирмы «Conostan»). При этом применяли добавки двух типов: в виде соли того же стандарта (I) и в виде смеси неорганических солей (II). После анализа по методу, описанному в [7], производили расчет $c_{\text{и}}$ (табл. 4). Для некоторых элементов (например, Cu) наблюдается существенное влияние химической формы примесей.

Нами проведено также сравнение эффективности использования метода добавок (I) с другими методиками анализа сложной матрицы: анализом по контрольному раствору (II) и анализом с измерением фона вблизи аналитической линии (III) по имеющейся в приборе компьютерной программе.

Таблица 4
Влияние химической формы добавки на результаты определения примесей

$c_{\text{и}} = 1 \text{ мкг/мл}$		
Примесь	$c_{\text{и}}, \text{ мкг/мл}$	
	I	II
Cu	1,05	0,70
V	1,01	1,10
Mn	1,10	0,92

Сравнение результатов анализа многокомпонентного раствора (c_n , мкг/мл), полученных по трем методикам измерения $c_n = 1$ мкг/мл

Элемент	II		III		I	
	1	2	1	2	3	4
Fe	1,00	1,08	0,49	1,13	1,02	1,09
Co	1,00	1,06	0,43	0,95	0,98	1,04
Mn	1,00	1,03	0,45	1,03	1,01	1,14
Ni	0,99	1,07	0,50	1,16	1,03	1,03
V	1,00	1,10	0,45	1,04	1,04	1,13
Cu	1,00	1,03	0,48	1,09	1,02	1,09

Готовили смесь 1%-ных растворов Na, K, Ca, Mg (раствор А) и такой же раствор, содержащий 1,0 мкг/мл различных элементов (раствор Б).

В случае методов II и III (табл. 5) использовали градуировочные зависимости, построенные по данным, полученным для чисто водных растворов, не содержащих матрицы, с микропримесями на уровне 1,0 и 10,0 мкг/мл. Для перехода к растворам с матрицей производили переградуировку указанных зависимостей по растворам, содержащим 1,0 (1) и 10,0 (2) мкг/мл элементов, вводимых в растворы А. По переградуированным таким образом зависимостям проводили анализ раствора Б.

При использовании метода I к раствору Б прибавляли раствор, содержащий добавку в количестве 1,0 (3) или 10,0 (4) мкг/мл.

Как следует из полученных данных, наиболее точные результаты дает метод II. Однако при этом необходимо использовать чистую основу для контрольного раствора.

Успех метода III зависит от соотношения концентраций элементов, вводимых для переградуировки и имеющихся в исследуемом растворе: для получения более достоверных результатов необходимо, чтобы это соотношение было достаточно велико (>10). Таким образом, при анализе по методу III растворов с неизвестной концентрацией необходимо проведение серий последовательных приближений.

При применении метода I получают удовлетворительные результаты для добавок обеих концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee I. // Anal. chim. acta. 1983. 152. P. 141.
 2. Gine M. et al. // ICP Int. Newslett. 1987. 13. P. 228.
 3. Gine M. et al. // Z. Anal. Atom. Spectrom. 1988. 3. S. 673.
 4. Scholle S., Scholle R. // Chem. listy. 1987. 81. P. 1199.
 5. Веuаchemin D. et al. // Anal. Chem. 1987. 59. P. 778.
 6. Красильщик В. З. и др. // ЖАХ. 1988. 43, вып. 2. С. 247.
 7. Красильщик В. З., Сухановская А. И., Чупахин М. С.
// Выхокочист. в-ва. 1989. № 5. С. 204.
-

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРИМЕТРА КВАНТ В АНАЛИЗЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

*О. А. ФАКЕЕВА, Е. А. СОЛОВЬЕВ, Э. Н. ШИРОКОВА,
О. А. МАРТЫНКИНА*

Для определения микропримесей в особо чистых веществах для микроэлектроники чаще всего применяют такие универсальные методы анализа, как химико-спектральный или атомно-абсорбционный с индуцированной плазмой. Однако в ряде случаев, когда либо чувствительность этих методов недостаточна, либо приборы пока недоступны для заводской лаборатории, все большее распространение получает люминесцентный метод анализа, сочетающий высокую чувствительность с простотой аппаратурного оформления.

Флуориметр Квант, созданный барнаульским НПО «Химавтоматика», дает возможность использовать люминесцентный метод в анализе веществ ос. ч. [1].

Цель данной работы — рассмотрение возможностей флуориметра Квант в анализе веществ ос. ч. для микроэлектроники на содержание примесей с массовой долей 10^{-5} — $10^{-7}\%$, определение которых другими методами затруднено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали особо чистые ДМФА, фтористоводородную кислоту, водный аммиак, гексаметилдисилазан (ГМДС) и бифторид аммония. Микропримеси Zn, Cd, Zr и ряда анионов определяли с помощью люминесцентных реагентов (таблица). Так, при определении $10^{-7}\%$ Zn в HF использована известная реакция с 8-тозиламинохинолином (8-ТАХ), основанная на фотоэлектрической регистрации зеленой люминесценции комплексного соединения Zn с 8-ТАХ при pH 8,0—8,2 [2, 3]. Добавление в буферный раствор этанола в количе-

Условия и результаты анализа веществ ос. ч. на флуориметре Квант
 $P=0,95, n=15$

Определяемая примесь	Объект анализа	Реактив		Скрешенные свето-фильтры *	ПрО **, мг/мл	Результаты анализа, %	
		Наименование	Концентрация в анализируемом растворе, моль/л			предлагаемым методом	химико-спектральным методом
Zn, Cd	HF	8-ТАХ	$5 \cdot 10^{-4}$ ***	1 — СЗС-21+ФС-6 2 — ЖС-4+ЖС-17	0,005	$(2,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Zn	DMFA	H ₂ ТФП	$3,2 \cdot 10^{-6}$	1 — СЗС-21+ФС-1 2 — ОС-14+ЖС-18+ +ЖС-4+раствор НобГз То же	0,002	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
	HF	H ₂ ТФП-S	$2 \cdot 10^{-5}$	»	0,004	$(6,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
	HCl	»	$2 \cdot 10^{-5}$	»	0,004	$(9,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
	NH ₄ OH	»	$2 \cdot 10^{-5}$	»	0,004	$(3,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
	2-Пропанол	»	$2 \cdot 10^{-5}$	»	0,004	$(3,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
	DMFA	H ₂ ЭП	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1 — ПС-11+СЗС-22+ +СС-5 2 — СЗС-21+3С-7+ +ОС-11	0,010	$(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Zr	HF	H ₂ -М	$8 \cdot 10^{-4}$ ***	1 — СЗС-21+ФС-6 2 — ЖС-4+ЖС-17	0,010	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	—
Сульфиды	NH ₄ OH	ТРАФ	$4 \cdot 10^{-7}$	1 — СЗС-21+СС-4 2 — ЖС-4+ЖС-18 То же	0,004	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	—
Сульфаты	ГМДС	»	$4 \cdot 10^{-6}$		0,004	$(2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	—
Хлориды	NH ₄ F·HF	AgNO ₃	—	1 — Интерференционный с $\lambda = 400$ нм	0,020	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	—

* 1 — первичный, 2 — вторичный.
 ** ПрО — предел обнаружения.
 *** В процентах.

стве 50% увеличивает квантовый выход люминесценции комплекса и снижает ПрО Zn с 0,025 до 0,005 мкг/мл. Метод применен также для определения 10^{-5} — 10^{-7} % Zn в NH_4OH [4]. Однако в указанных условиях люминесцирует и Cd, поэтому фактически определяется сумма элементов.

Более селективен метод определения Zn с использованием порфиринов, основанный на большей устойчивости и большей яркости люминесценции цинковых комплексов по сравнению с кадмиевыми [5].

При определении Zn в ДМФА с помощью мезо-тетра(фенил)порфина (H_2 -ТФП) для диссоциации Cd-ТФП достаточно присутствия муравьиной кислоты, содержащейся в этом растворителе в количестве 10^{-2} %, в то время как Zn-ТФП сохраняется в растворе. Определение сводится к нагреванию до 140—145°C анализируемых растворов и растворов с добавкой Zn и измерению интенсивности люминесценции после охлаждения. Параллельно проводят анализ растворов, в которые вносят добавку Zn. Вместо H_2 -ТФП для определения Zn можно использовать его сульфопроизводное мезо-тетра(*n*-сульфофенил)порфин (H_2 -ТФП-S), апробированное при анализе кислот, спиртов, NH_4OH [6]. В этом случае определение проводят в водных растворах при pH 4,6—5,3.

Недостатком методов определения Zn порфиринами является значительная люминесценция холостой пробы, обусловленная люминесценцией свободного лиганда. В связи с этим особая роль отводится подбору светофильтров, возможно более селективно выделяющих полосу люминесценции Zn-комплексов. Так, при определении Zn с применением H_2 -ТФП вместе со стеклянными светофильтрами применяется и жидкостный (раствор HoVg_3 концентрации 1 моль/л), обладающий узкой полосой поглощения, близкой к полосе люминесценции H_2 -ТФП. Имеет значение также и тип фотоумножителя, применяемого во флуориметрах. Например, спектральная чувствительность ФЭУ-31А доходит до 600 нм, и люминесценция H_2 -ТФП, максимум полосы которой расположен при 652 нм, регистрируется уже слабо. Оба эти фактора снижают люминесценцию холостого опыта и позволяют достичь указанного в таблице ПрО Zn.

При применении флуориметра Квант-5, где установлен ФЭУ-100 со спектральной чувствительностью, доходящей до 800 нм, люминесценция свободного лиганда оказывается уже значительной и ПрО Zn снижается почти на порядок. В этом случае для определения Zn целесообразно использовать этиопорфирин (H_2 -ЭП) [7], полоса люминесценции которого ($\lambda_{\text{max}}=623$ нм) хорошо отделяется от полосы Zn-комплекса ($\lambda_{\text{max}}=580$ нм) с помощью стеклянных светофильтров, указанных в таблице, и ПрО доходит до 0,01 мкг/мл.

Определение $10^{-6}\%$ Zr в HF основано на известной реакции с морином (H_2-M) в растворе HCl концентрации 2 моль/л, когда люминесцирует только Zr-комплекс [3]. Определению мешают ионы F^- , связывающие Zr^{IV} в прочный комплекс, препятствующий взаимодействию с H_2-M , поэтому предварительно пробу нагревают для испарения HF, добавляют к остатку H_2SO_4 , затем повторно нагревают до полного удаления паров H_2SO_4 , избавляясь попутно и от следов F^- .

Определение $10^{-6}\%$ сульфидов в NH_4OH основано на снижении в их присутствии интенсивности люминесценции тетрартутьфлуоресцеина (ТРАФ) в щелочной среде [2, 3]. К раствору NH_4OH добавляют 1%-ный раствор KOH при соотношении объемов 1 : 1.

Та же реакция с ТРАФ в щелочной среде (1%-ный раствор KOH) положена в основу определения сульфатов в ГМДС. Сульфаты предварительно восстанавливают смесью, состоящей из кислот HI и HCl и NaH_2PO_2 , при кипячении в атмосфере N_2 так, как описано в [8] при определении 10^{-3} — $10^{-6}\%$ S в $Ga(CH_3)_3$.

Флуориметр Квант использовали и для турбидиметрического определения хлоридов в 40%-ном растворе NH_4HF , измеряя степень помутнения исследуемого раствора при добавлении раствора $AgNO_3$ в среде HNO_3 (концентрации 0,1 моль/л) [9]. При этом чувствительность этой реакции возросла по сравнению с применением электрофотокolorиметра в 10 раз.

Таким образом, благодаря серийно выпускаемому отечественному флуориметру Квант люминесцентный метод контроля используется в заводских лабораториях наряду с другими традиционными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Факеева О. А. и др. // Реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1988. Вып. 50. С. 108—112.
2. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1966.
3. ТУ 6—09—2070—86. Фтористоводородная кислота для микроэлектроники ос. ч. 35—5.
4. ГОСТ 24147—80. Аммиак особой чистоты. М.: Изд-во стандартов, 1980.
5. Факеева О. А. и др. // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по координационной и физической химии порфиринов, 19—21 янв. 1988 г. Иваново, 1988. С. 115.
6. Факеева О. А., Степанова А. Г., Соловьев Е. А. // Заводск. лаборатория. 1987. 53, № 5. С. 5—6.
7. Факеева О. А., Степанова А. Г., Соловьев Е. А. // ЖАХ. 1988. 43, вып. 5. С. 827—830.
8. Шарвадзе Е. В. и др. // Высокочист. в-ва. 1988. № 1. С. 194—197.
9. ГОСТ 10671.7—74. Определение анионов. М.: Изд-во стандартов, 1974.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТИВА $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

А. Н. ЦВИГУНОВ

В литературе отсутствуют рентгенометрические данные соединения $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [1]. В связи с этим мы сочли целесообразным провести рентгенографическое исследование реактива такого состава квалификации «ч.». Согласно ТУ 6—09—02—198—85 соединение $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ получено при взаимодействии хромового ангидрида с хлорной кислотой в присутствии 1-водного гидразина в качестве восстановителя. Рентгенограмма (таблица) получена в фокусирующей камере-монокроматоре FR-552 (CuK_α -излучение);

внутренний стандарт Ge. По методике [2] индцированы все линии рентгенограммы в моноклинной решетке: $a = 6,001$ (2), $b = 8,038$ (3), $c = 8,903\text{Å}$ (2); $\beta = 97,87^\circ$; $V = 425,4 \text{Å}^3$. При $Z = 2$ $\rho_{\text{выч}} = 4,14 \text{ г/см}^3$.

**Результаты индцирования
порошкограммы
 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**

I			I		
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
60	5,28	101	20	2,443	130
40	4,782	110	40	2,389	131
60	4,642	101	20	2,290	032
60	3,867	012	35	2,245	221
80	3,659	021	35	2,230	212
70	3,434	112	35	2,205	004
80	3,197	121	60	2,125	123
30	2,787	210	40	1,991	230
20	2,680	030	20	1,963	223
40	2,564	122			

ЛИТЕРАТУРА

1. Быбер В., Нейман И. // ЖОХ. 1937. 7, вып. 20—21. С. 2659—2664.
2. Werner P.-E. // Z. Kristallogr. 1964. 120, № 4—5. S. 375—387.

Процессы и аппараты, приборы и автоматика

УДК 54-148 : 66.047.354

ИССЛЕДОВАНИЕ СУШКИ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ЦИАНУРАТА МЕЛАМИНА

Д. В. КОСЫНКИН, В. С. ШИМИЧЕВ, Л. П. БЕЗКЛУБОВА

В промышленном органическом синтезе важное место занимает сушка суспензий продуктов как водных, так и в органических растворителях, при этом значительные технические трудности возникают из-за возможного разложения термочувствительных соединений. Применение СВЧ-сушки позволяет избежать местных перегревов и получить благодаря равномерному объемному нагреву рыхлый и пористый продукт, удобный для дальнейшей переработки [1].

Серьезным препятствием созданию промышленных сушильных аппаратов большой мощности с использованием диэлектрического нагрева по «классической» схеме (рабочая камера из фторопласта или стекла, помещенная в металлический резонатор) является отсутствие труб больших диаметров из указанных материалов.

Цель работы — изучение возможности сушки суспензии СВЧ-полем в емкости, изготовленной из химически стойкой нержавеющей стали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали процесс сушки 17%-ной водной суспензии цианурата меламина — полупродукта синтеза полимеров цианурата меламина во вращающемся стакане из немагнитной нержавеющей стали.

Эксперименты проводили на установке, собранной на основе бытовой микроволновой печи «Электроника» (рис. 1).

Резонаторная камера печи соединена прямоугольным волноводом с магнетроном, работающим на частоте $(2375 \pm \pm 50)$ МГц. Для исключения режимов рассогласования в камере установлен балласт в виде стеклянного тора, через который пропускали 20 л воды в 1 ч. Разность температур воды

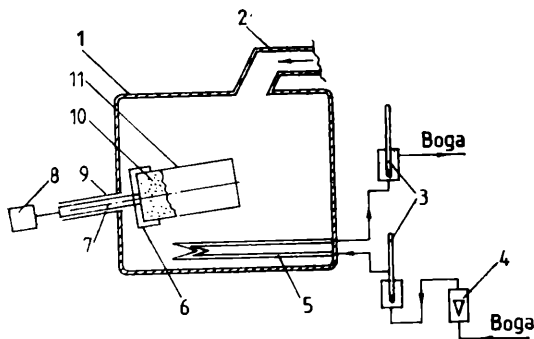


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
 1 — резонаторная камера; 2 — волновод; 3 —
 термометры; 4 — ротаметр; 5 — балласт; 6 —
 держатель стакана; 7 — вал; 8 — двигатель;
 9 — запредельный волновод; 10 — образец; 11 —
 стакан

на входе и выходе использовали для оценки поглощаемой мощности.

Исследуемую суспензию, представляющую собой очень густую белую массу, помещали во вращающийся стакан 11, который устанавливали в держателе 6, соединенном валом 7 с двигателем 8. Скорость вращения стакана 8,7 об/мин. Держатель и вал изготовлены из фторопласта. Ход сушки контролировали периодическим взвешиванием стакана с находящимся в нем продуктом. Суспензию нагревали до кипения, при этом образец густел и после потери 30% исходной влаги растрескивался, превращаясь к концу опыта в смесь рыхлых комков различного размера и порошка с содержанием воды 0,37—0,42% (определяли сушкой образцов при 125°C в течение 3 ч). Опыт прекращали по достижении постоянной массы продукта. Процесс сушки осуществляли в разных условиях: в камере печи без каких-либо конструктивных изменений (рис. 2, кривая 5) и после грубого согласования балласта с магнетроном, которое производили, удаляя из печи диссектор и отгибая направляющую пластину в положение, обеспечивающее максимальную интенсивность поглощения СВЧ-энергии суспензией, загруженной в стакан (см. рис. 2, кривые 3 и 4).

Сопоставление полученных результатов свидетельствует о существенном влиянии согласования нагрузки на продолжительность сушки: при прочих равных условиях она сократилась вдвое.

Для сравнения сушку осуществляли в таком же стакане из фторопласта (см. рис. 2, кривая 1). Поскольку фторопласт прозрачен для СВЧ-поля, в опытах с ним энергию под-

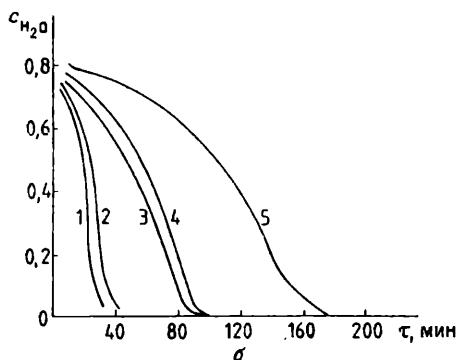
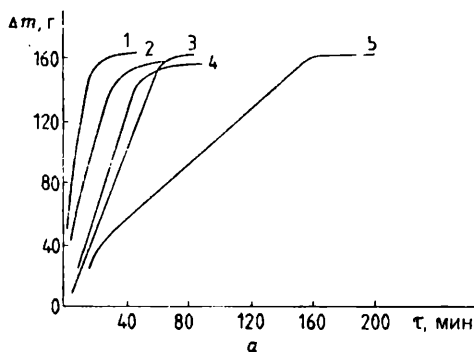


Рис. 2. Изменение массы (а) и влагосодержания (б) в процессе сушки суспензии
 Масса исходного образца суспензии 200 г

водили ко всей поверхности образца, а в опытах со стаканом из нержавеющей стали только через отверстие в нем. Это, естественно, сказалось на скорости сушки: во фторопластовом стакане она оказалась максимально возможной для конкретных экспериментальных условий. Помимо опытов во вращающемся стакане, исследовали сушку суспензии во фторопластовой кювете прямоугольной формы (см. рис. 2, кривая 2). Процесс сушки во фторопластовом стакане и кювете проходит практически одинаково, его продолжительность примерно вдвое меньше, чем в опытах с металлическим стаканом. Из этого следует, что геометрическая форма высушиваемого материала не влияет на скорость СВЧ-сушки, последняя зависит только от количества подводимой энергии. Хотя сушка в металлическом стакане затруднена по сравнению с сушкой во фторопластовой емкости, тем не менее преимущества металла как конструкционного материала и широкие возможности изготовления из него сушильной аппарату-

ры любых размеров заставляют отдать ему предпочтение. Для интенсификации процесса сушки продуктов с высоким влагосодержанием необходима разработка цельнометаллического оборудования с геометрией, не затрудняющей подвод СВЧ-энергии к объекту сушки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шимичев В. С. и др. // ЖПХ. 1986. 59, № 1. С. 49—53.
-

КОРРОЗИЯ СТАЛИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНАТЫ ЖЕЛЕЗА(II)

*Е. И. ТУПИКИН, М. В. РУДОМИНО, Н. И. КРУТИКОВА,
А. Ю. КИРЕЕВА*

Некоторые фосфорорганические комплексоны тормозят коррозию стальной арматуры в водных солевых растворах [1, 2]. Это явление объясняется тем, что фосфорорганический комплексон может образовывать комплексные соединения с ионами Fe^{2+} , которые способствуют замедлению коррозии.

Цель работы — изучение влияния фосфорорганических комплексов железа(II) на процесс коррозии стали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучено влияние двух фосфорорганических комплексонов (ФОС-I и ФОС-II) и их комплексов с железом(II) (Fe —ФОС-I и Fe —ФОС-II) на коррозионные и электрохимические свойства сталей Ст. 3 и Ст. 10 в 3%-ных водных растворах NaCl. Скорость коррозии ρ , г/(м²·ч), и защитное действие ингибирующих добавок Z , %, определяли в зависимости от их концентрации $c_{инг}$ (0,05, 0,1, 0,2 и 0,5% массы раствора), pH раствора (5, 7, 9 и 11) и температуры (~20, 40, 60, 80 °C) по стандартной методике [3] гравиметрическим методом. Длительность испытаний составляла 800 ч при ~20 °C и 8 ч при повышенных температурах. Погрешность термостатирования ± 1 °C, погрешность коррозионных измерений при повышенных температурах $\pm 10\%$. Электрохимические свойства изучали при ~20 °C, pH 7 и $c_{инг}=0,15\%$, без перемешивания. Анодные и катодные поляризационные кривые снимали на потенциостате П-5827 в потенциодинамическом режиме (скорость развертки составляла 6 В/ч).

Характер влияния добавок не зависит от марки исследуемой стали, поэтому нами приводятся данные для Ст. 3.

Влияние фосфорорганических комплексонов и комплексонов
на коррозию стали Ст. 3 в зависимости от pH среды и температуры

$$c_{\text{инт}} = 0,2\%$$

Добавка	ρ , г/(м ² ·ч)	Z, %	ρ , г/(м ² ·ч)	Z, %	ρ , г/(м ² ·ч)	Z, %
	pH 6		pH 7		pH 11	

$$t = 20^\circ \text{C}$$

Без добавки	0,51	—	0,56	—	0,52	—
ФОС-I	0,12	76	0,16	71	0,14	73
ФОС-II	0,10	80	0,11	80	0,10	81
Fe—ФОС-I	0,11	78	0,14	75	0,11	79
Fe—ФОС-II	0,09	84	0,09	84	0,09	83

$$t = 80^\circ \text{C}$$

Без добавки	2,25	—	2,68	—	2,35	—
ФОС-I	0,42	81	0,43	84	0,40	83
ФОС-II	0,40	82	0,99	85	0,36	85
Fe—ФОС-I	0,39	83	0,40	85	0,35	85
Fe—ФОС-II	0,38	83	0,33	88	0,30	87

Анализ результатов коррозионных испытаний показывает (табл. 1 и 2), что все изученные добавки являются замедлителями (для комплексонов подобные результаты получены ранее [1]).

В присутствии комплексонов железа(II) ρ на 10—15% меньше, чем в растворах, содержащих комплексоны. Выявлено, что $c_{\text{инт}} = 0,1—0,15\%$ является оптимальной в отсутствие перемешивания и других действий, нарушающих прочность защитной пленки. Если же проводить эксперимент в условиях периодического разрушения поверхностной пленки, то optimum $c_{\text{инт}}$ смещается в сторону больших значений, при этом тем сильнее, чем больше длительность экспозиции.

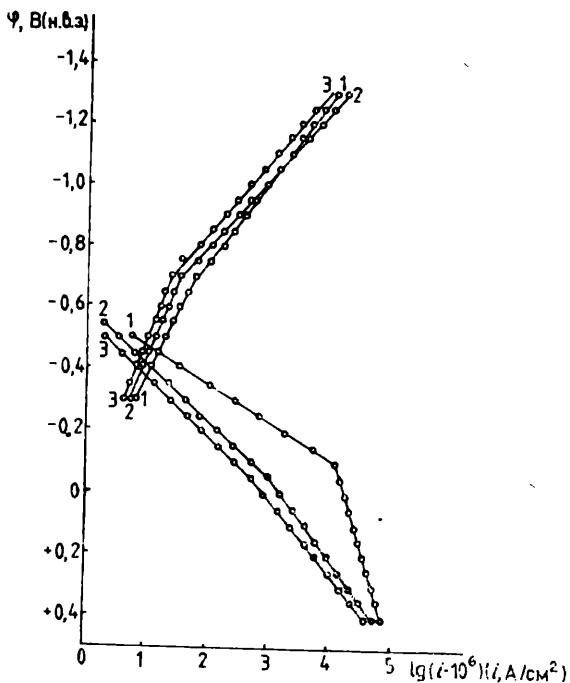
Анодные и катодные потенциодинамические поляризационные кривые для Fe—ФОС-I подобны таковым для Fe—ФОС-II, поэтому в сообщении не приводятся. Анализ хода анодных и катодных поляризационных кривых показывает (рисунок), что исследованные добавки несколько замедляют скорость как анодного, так и катодного процессов. Однако это торможение относительно невелико и не позволяет объяснить ингибирующее воздействие исследованных добавок только замедлением ими скорости электродных процессов.

Изучение коррозии в режиме постоянного смывания поверхностных пленок показало, что при небольших концентра-

Влияние $c_{\text{двг}}$ на коррозию стали Ст. 3 при $\sim 20^\circ \text{C}$ без перемешивания*
 При pH 7 $\rho_0 = 0,56 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, при pH 9 $\rho_0 = 0,49 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$

Добавка	$c_{\text{двг}} = 0,05\%$		$c_{\text{двг}} = 0,1\%$		$c_{\text{двг}} = 0,2\%$		$c_{\text{двг}} = 0,5\%$	
	$\rho, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Z, %	$\rho, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Z, %	$\rho, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Z, %	$\rho, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Z, %
	pH 7							
ФОС-I	0,11	80	0,08	86	0,16	71	0,25	55
ФОС-II	0,09	84	0,06	89	0,11	80	0,20	64
Fe—ФОС-I	0,10	82	0,07	87,5	0,14	75	0,24	57
Fe—ФОС-II	0,08	86	0,05	91	0,09	84	0,18	68
	pH 9							
ФОС-I	0,12	75,5	0,07	86	0,16	67	0,24	51
ФОС-II	0,11	77,5	0,06	88	0,10	80	0,19	61
Fe—ФОС-I	0,11	77,5	0,06	88	0,15	69	0,23	53
Fe—ФОС-II	0,10	80	0,05	90	0,09	82	0,18	63

* Длительность испытаний 240 ч.



Катодные (вверху) и анодные (внизу) поляризационные кривые для стали Ст. 3 в среде без добавок (1) и с добавками ФОС-I (2) и Fe-ФОС-I (3)

циях комплексоната с течением времени значение Z резко падает, если же концентрация комплексоната в растворе достаточно велика, то защитный эффект сохраняется и с течением времени даже возрастает. Это позволяет сделать предположение, что комплексонаты железа (II) способны образовывать поверхностные соединения, которые в стационарных условиях при отсутствии разрушающих воздействий образуют достаточно прочную защитную пленку, снижающую возможность коррозионного разрушения. О возможности образования таких комплексных соединений свидетельствуют визуальные наблюдения, устанавливающие отсутствие «шлейфа» $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при поляризации электрода в растворах, содержащих добавки как комплексонов, так и комплексонатов, в то время как при поляризации электрода в среде без добавок такой «шлейф» наблюдается.

На основании изучения влияния комплексонатов железа (II) на процесс коррозии стали можно предположить следующий механизм защитного действия фосфорорганических

комплексон: комплексон, содержащий Р, взаимодействует с ионами Fe^{2+} (которые всегда присутствуют при коррозии железа в водно-солевых системах), образуя комплексонат железа (II). Получившийся комплексонат взаимодействует с атомами Fe на поверхности стали с образованием поверхностной пленки, достаточно эффективно защищающей сталь от коррозии в водно-солевых системах.

Таким образом, исследованные комплексонаты можно использовать как замедлители коррозии в замкнутых средне-агрессивных системах, причем их защитное действие несколько выше, чем защитное действие исходных комплексонатов.

ЛИТЕРАТУРА

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., Колова Е. К. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1987. Вып. 49. С. 79—82.
 3. Романов В. В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия, 1965. С. 51.
-

ПРОЦЕССЫ РОСТА И УДАЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ПОВЕРХНОСТИ Тi И ЕГО СПЛАВОВ

*М. В. РУДОМИНО, Н. И. КРУТИКОВА, С. Л. БЕРЕЗИНА,
Т. Н. МАНДРУГИНА, Т. М. САБЕЛЬНИКОВА, Л. К. ХАРИТОНОВА*

Титан и его сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в обычных условиях, что позволяет эффективно применять их в машиностроении [1]. При нагревании Тi окисляется с образованием окалины, состоящей из оксидов различного состава и газонасыщенного слоя (твердый раствор O_2 в Тi, который отличается высокой твердостью и хрупкостью) [1, 2].

Для многих технологических операций (сварка, пайка, прокатка, литье и др.) необходимо предварительное удаление окалины и хрупкого газонасыщенного слоя. При этом используют разные методы обработки поверхности: механические, электрохимические, химические [2].

Данная работа является продолжением исследования возможности использования фосфорорганических комплексонов, таких, как нитрилотри(метилфосфоновая) кислота (НТФ) и отход ее производства — ИСБ-М-1 (товарная форма), в качестве травителей окалины на Тi и его сплавах [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс окисления Тi изучали в широкой области температур (100—1200°C) при длительном времени окисления τ (10 ч). Относительный прирост массы образца при низких температурах незначителен (рис. 1, а), что подтверждается также эллипсометрическим определением толщины оксидной пленки ρ [5]. Рост ρ на начальной стадии подчиняется линейному закону, затем логарифмическому (рис. 2). Подобный характер роста ρ можно объяснить тем, что часть O_2 воздуха идет на образование TiO_2 , обладающего защитными свой-

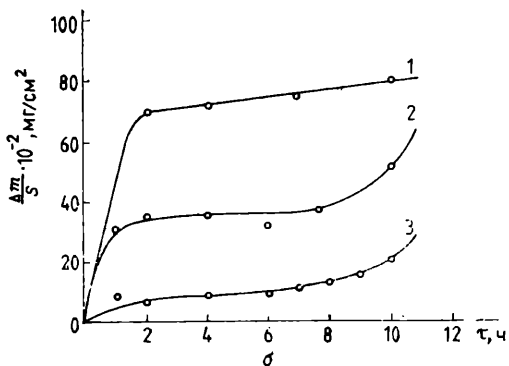
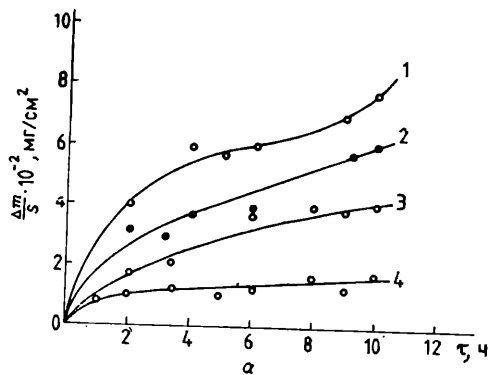


Рис. 1. Кинетические кривые окисления Ti:
a — при низких температурах, °С:
 1 — 400; 2 — 300; 3 — 250; 4 — 100;
б — при высоких температурах, °С:
 1 — 1200; 2 — 1000; 3 — 800

ствами. При высоких температурах (см. рис. 1, б) характер кинетических кривых практически изменяется, однако рост массы образца на один порядок выше, чем при низких температурах. По-видимому, высокотемпературные пленки имеют более сложный состав, что подтверждается фрактограммой (рис. 3, а), на которой явно выражен газонасыщенный слой. Фрактографические исследования проводили на растровом электронном микроскопе Стереоскан, позволяющем осуществлять прямое исследование поверхности металла [6].

Следует отметить, что высокотемпературную окалицу фосфорорганическими комплексами полностью снять не удастся, для ее удаления применяется промышленная многоступенчатая технология кислотного травления [2], причем ис-

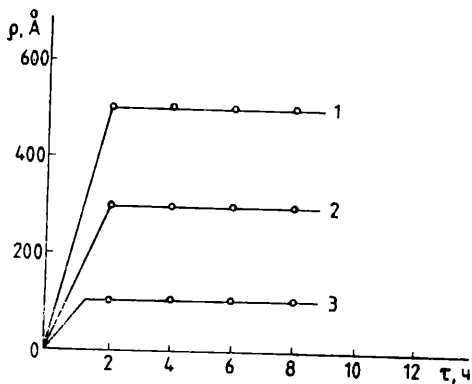


Рис. 2. Зависимость ρ от t , °С:
1 — 400; 2 — 300; 3 — 200

пользование минеральных кислот приводит к съему не только оксидного и газонасыщенного слоя, но и частично самого металла (см. рис. 3, б—г).

С целью выявления особенностей травления Тi его поверхность подвергали предварительному окислению при 200—300 °С, после чего ее обрабатывали при 100 °С травильными композициями следующего состава: НТФ (4—5 моль/л) + Н₂О₂ (2 моль/л) и ИСБ-М-1 (0,6—1,2 моль/л) + Н₂О₂ (2 моль/л) в течение 60—80 и 40—60 мин соответственно.

Проведенные исследования твердости образцов по Бринеллю показали, что в связи с удалением при химической обработке окарины и хрупкого газонасыщенного слоя эксплуатационные характеристики Тi повышаются: до обработки НВ составляло 150—170, после обработки 200—220 кг/мм².

Известно, что фосфорорганические комплексоны являются не только травителями, но и одновременно ингибиторами коррозии [7]. Для проверки этого положения нами проведено потенциометрическое изучение растворения Тi и его оксидов в разных травильных смесях. Анодные и катодные потенциодинамические кривые снимали на потенциостате П-5827-М, скорость развертки составляла 2 мВ/с.

Стационарные электродные потенциалы Тi $\varphi_{\text{стац}}$ в исследуемых электролитах* принимали следующие значения, В (н. в. э.):

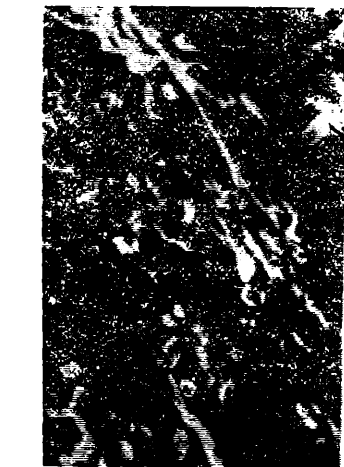
HNO ₃ (0,5)+HF (1,0)	-1,17
HNO ₃ (2,5)+HF (1,0)	-0,91
HNO ₃ (0,5)+HF (1,0)+ИСБ-М-1 (1,0)	-1,09
ИСБ-М-1 (1,0)	-0,42

* В скобках дан состав электролита, моль/л.



а

б



в

г

Рис. 3. Микроструктура поверхности сплава ВТ1-00 после окисления при 850 °С в течение 30 мин (а) и последующего травления растворами HF+HNO₃ (б), HF (в), HCB:M-1 (г)

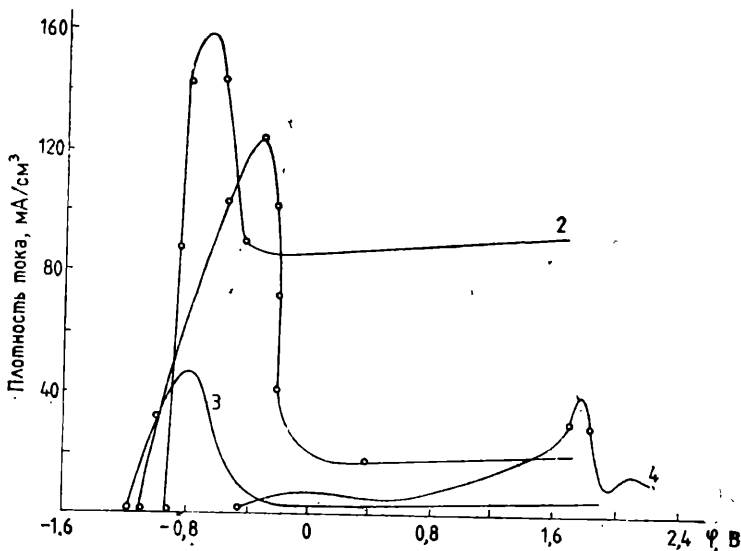


Рис. 4. Анодное поведение Тi в минеральных кислотах и смесях с фосфорорганическими комплексами:
 1 — HF + HNO₃ концентрации 20 мл/л каждая; 2 — HF (20 мл/л) + HNO₃ (100 мл/л); 3 — HF (20 мл/л) + HNO₃ (20 мл/л) + ИСБ-М-1 (75 мл/л); 4 — ИСБ-М-1 (товарная форма)

Как следует из анализа поляризационных кривых (рис. 4), введение в состав электролита комплексона значительно уменьшает время перехода в пассивное состояние, при этом снижаются токи в областях активного растворения и пассивации (см. рис. 4, кривые 3 и 4).

По-видимому, фосфорорганические ингибиторы образуют на поверхности пленки органического происхождения блокирующие активные центры катодной и анодной реакций. Скорость образования и толщина защитной пленки зависят от концентрации комплексона, однако эта зависимость до конца еще не изучена.

Таким образом, результаты проведенных исследований выявили высокую эффективность использования НТФ и ее маточника ИСБ-М-1 в качестве травителей низкотемпературной окалины Тi и ингибиторов ее образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвинкер У. Титан и его сплавы. М.: Metallurgizdat, 1979.
2. Усова В. В., Плотникова Т. П., Кушакевич С. А. Травление титана и его сплавов. М.: Metallургия, 1984.
3. Фролов В. В. и др. // Химия комплексонов и их применение: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1985. С. 117.

4. Харитонов Л. К. и др. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1987. Вып. 49. С. 163—167.
 5. Эллипсометрия — метод исследования поверхности / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1983.
 6. Металлография титановых сплавов / Под ред. С. Г. Глазунова, Б. А. Калачева. М.: Металлургия, 1980. С. 212.
 7. Кузнецов Ю. И. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978. 7. С. 263.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

СООБЩЕНИЕ 1

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ЯДЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А. М. ЯРОШЕНКО, Ю. М. АБУЗИН

Взвешенные микрочастицы, содержащиеся в жидких особо чистых веществах, значительно ухудшают их эксплуатационные показатели [1]. В связи с этим в технологическую линию жидких веществ ос. ч. на финишной стадии очистки вводят установки микрофльтрации, основным элементом которых являются пористые полимерные мембраны. Параметры пористой структуры микрофльтрационных мембран: пористость, размер и форма пор, распределение пор по размерам, тип структурной ячейки, степень ее асимметрии и другие определяют такие свойства мембран, как механическая прочность [2], разделяющая способность, производительность, ресурс работы и стабильность характеристик при эксплуатации [3, 4].

Цель работы — изучение параметров пористой структуры ядерных микрофльтрационных мембран (ЯМФ) на основе полиэтилентерефталата и их изменений в процессе эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов очистки использовали кремнийорганические соединения: гексаметилдисилазан и гексаметилдисилоксан квалификации «ос. ч. 9—5». Полиэтилентерефталат, как известно, обладает химической стойкостью к данному классу веществ [5]. Однако следует иметь в виду, что химическая стойкость мембран, обладающих развитой пористой

структурой, может отличаться от химической стойкости монолитного полиэтилентерефталата. Поэтому одновременно с изучением параметров структуры мембраны ЯМФ и их изменений в процессе фильтрационной очистки методом ИК-спектроскопии исследовали и химическую стойкость мембраны ЯМФ по отношению к кремнийорганическим соединениям. Микрофильтрационную очистку этих соединений осуществляли через мембрану ЯМФ-0,2 со средним диаметром пор 0,2 мкм под давлением фильтруемой жидкости P 0,01—0,02 МПа.

Структуру мембраны ЯМФ изучали методом растровой электронной микроскопии на приборе JSM-35 (Япония). Для сравнения исследовали образцы аналогичных мембран фирмы «Nucleopore» (Англия). Исследованию подвергали верхний и нижний фильтрующий слой мембраны, а также ее поперечное сечение. Обработку фотоснимков и расчет параметров структуры мембран производили на ЭВМ. Форму пор в исследуемых мембранах можно рассматривать как эллипс; отношение большой оси эллипса A к малой оси B характеризует коэффициент вытянутости поры $k_{\text{выт}} = A/B$. Построение кривой распределения пор по размеру и расчет параметров распределения производили по результатам измерения площади поверхности пор (табл. 1 и 2). Для анализа дисперсности пор использованы основные характеристики распределения пор: средняя площадь поверхности пор \bar{S} , дисперсия σ , стандартное отклонение s и показатель отклонения кривой распределения от гауссовского распределения γ . Эти величины определяли по формулам, приведенным в [6]. Рассчитывали также площадь поверхности пор, приходящуюся на единицу площади поверхности мембраны (порозность), т. е. максимальную площадь поверхности пор, участвующую в переносе жидкости при фильтрации. Порозность наряду с толщиной пленки определяет один из основных технико-экономических показателей процесса — гидравлическое сопротивление и соответственно производительность микрофильтрационного разделения.

В исследуемых мембранах распределение пор по размерам подчиняется нормальному логарифмическому закону и максимум распределения смещен относительно среднего значения. Можно ожидать, что все микрочастицы размером, соответствующим или больше размера пор мембраны, будут задержаны на ее поверхности или в поровом пространстве. Кривая распределения пор по размерам позволяет оценить эффективность использования мембран для реальных процессов очистки. Не менее важно знание формы пор и формы взвешенных микрочастиц, от которых зависит степень закупорки пор, что, в свою очередь, влияет на селективность и другие свойства мембран. Поэтому для характеристики формы пор рас-

Параметры структуры мембраны ЯМФ-0,2, характеризующие пористость и форму пор

Мембрана	Филтрирующий слой	$k_{\text{вмт max}}$	Распределение пор по форме				Пористость, %	Порозность, %
			$k_{\text{вмт}}$	σ	s	γ		
Отечественная до фильтрации	Верхний и нижний	4,6	1,78	0,90	0,95	80	22,0	13,28
	Верхний	4,0	1,89	0,92	0,96	79	—	7,94
	Нижний	4,3	1,76	0,76	0,87	87	—	25,67
Фирмы «Nucleopore» (США) до фильтрации	Верхний и нижний	2,6	1,49	0,43	—	49	—	6,35

считывали $k_{\text{выт}}$. Для анализа различий пор по форме использовали основные характеристики распределения: $k_{\text{выт}}$, σ , \bar{S} и γ . Так, в случае частиц и пор продолговатой формы вероятность расположения частицы вдоль поры мала и наблюдается неполное перекрывание поры частицей, что приводит к повышению селективности мембран за счет снижения «живого» сечения поры. При этом ресурс работы мембран увеличивается.

Таким образом, зная кривые распределения пор по площади и форме, можно прогнозировать эффективность разделения в зависимости от геометрической формы микрочастиц в широком диапазоне радиусов пор.

Анализ микроструктуры мембраны ЯМФ до и после фильтрационной очистки исследуемых веществ показал, что происходит изменение пористой структуры полиэтилентерефталата (рис. 1 и 2), приводящее к изменению технологических показателей мембран и прежде всего производительности и разделяющей способности. Так, толщина полимерной пленки мембраны после фильтрации уменьшилась в 1,6 раза, т. е. произошло уплотнение пористой структуры.

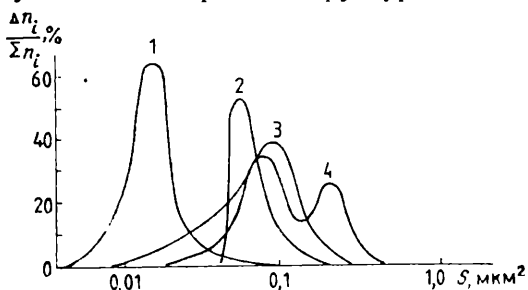
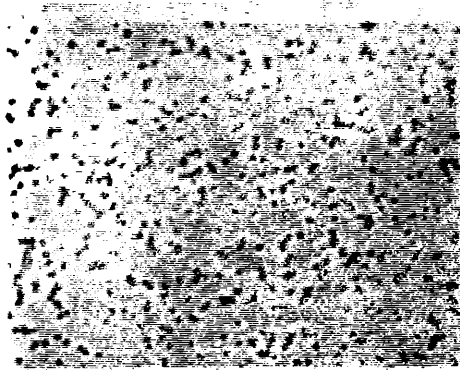


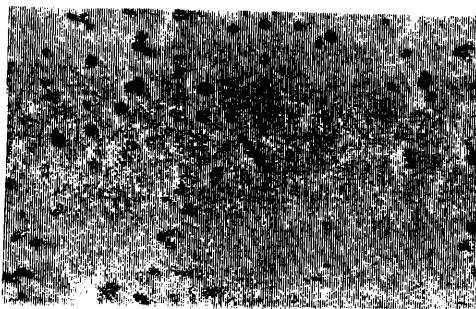
Рис. 1. Распределение пор по площади в мембранах:

- 1 — исходная мембрана фирмы «Nucleopore»;
- 2 — исходная мембрана ЯМФ; 3 — верхний;
- 4 — нижний фильтрующий слой мембраны ЯМФ после фильтрации

В процессе фильтрационной очистки мембраны ЯМФ подвергаются воздействию двух наиболее значимых факторов: давления и физико-химической природы фильтруемой жидкости. Предположение об изменении структуры мембран в процессе фильтрационной очистки в результате химической или физической деструкции полимера мембраны не подтвердилось: исследования мембраны после фильтрации, проведенные методом ИК-спектроскопии, показали отсутствие каких-либо изменений в химическом строении полимера мембраны. Таким образом, мембраны обладают химической стойкостью к исследуемому классу соединений и могут быть использованы для их финишной очистки от взвешенных микрочастиц.



a



b



v

Рис. 2. Фрагмент микроструктуры мембраны ЯМФ:

a — исходная мембрана; *b* — после фильтрации (верхний фильтрующий слой); *v* — поперечное сечение исходной мембраны
Увеличение: 5000 (*a*, *v*), 10000 (*b*)

Естественно предположить, что изменение структуры мембран вызвано воздействием давления фильтруемой жидкости. Чтобы разобраться в этом явлении, подробно изучена пористая структура мембраны (см. рис. 2). Она является изотропной и капиллярной. Размер пор верхнего и нижнего слоев одинаков. Имеются частично перекрытые поры, состоящие из двух, трех и более слившихся первоначальных пор. Поры имеют овальную форму с характерной направленностью. Поперечное сечение мембраны представляет собой систему каналов разного диаметра (см. рис. 2, *в*), расположенных как перпендикулярно, так и под небольшим углом ($0-30^\circ$) к поверхности. Анализ поперечного сечения показывает, что в ряде случаев, когда входные отверстия двух, трех и более пор перекрываются, капилляры внутри мембраны оказываются частично разделенными. В то же время наблюдается и другая ситуация, когда из-за разного угла выхода пор на поверхности мембраны входные отверстия пор не перекрываются, а внут-

ри пленки капилляры сливаются. Кроме того, не все поры, выходящие на поверхность мембраны, являются сквозными, т. е. имеются тупиковые капилляры разной длины, не участвующие в переносе жидкости.

Поры на поверхности мембраны распределены неравномерно, толщина перегородок между порами различна. В местах с тонкими перегородками матрица мембраны больше деформируется под действием давления, чем с широкими, причем влияние давления фильтрации на верхний и нижний фильтрующие слои мембраны различно. Поры верхнего слоя под действием давления фильтруемой жидкости сжимаются, о чем свидетельствуют как уменьшение порозности (с 13,28 до 7,94%), так и небольшое возрастание $k_{\text{выт}}$. Поры нижнего фильтрующего слоя под действием давления увеличиваются как за счет деформационного расширения отдельных пор, так и за счет разрыва тонких перегородок близко расположенных пор, и, как следствие, слияние двух, трех и более пор в одну. При этом средний размер пор и порозность мембраны возрастают в ~ 2 раза по сравнению с исходными значениями. Таким механизмом деформации пористой структуры мембран объясняется и наличие двух максимумов на кривой распределения пор нижнего фильтрующего слоя (см. рис. 1, кривая 3).

Электронно-микроскопические исследования поперечного сечения мембран ЯМФ после фильтрации показали, что микрочастицы задерживаются на поверхности мембраны, что согласуется с представлениями о ситовом механизме задержания микрочастиц. Структура мембран такова, что ее селективные свойства в основном определяются геометрией пор верхнего фильтрующего слоя.

Таким образом, мембраны ЯМФ на основе полиэтилентерефталата являются химически стойкими к кремнийорганическим соединениям и могут применяться на финишной стадии очистки от взвешенных микрочастиц.

В процессе фильтрационной очистки под влиянием давления фильтруемой жидкости в пористой структуре мембраны происходят необратимые изменения. Рассчитанные значения параметров пористой структуры позволяют выбрать мембрану, обеспечивающую необходимую степень очистки исследуемых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко В. П., Ильинский А. А. Основы техники очистки жидкостей от механических загрязнений. М.: Химия, 1982. С. 14.
2. Жемков В. П. и др. // III Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей: Тез. докл., 15—18 окт. 1981 г. Черкассы: Отд-ние НИИТЭХИМа, 1981. Ч. 1. С. 167.
3. Начинкин О. И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985. С. 213.

4. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. С. 272.
 5. Справочник по пластическим массам /Под ред. В. М. Попова, Б. И. Сажина. М.: Химия, 1975. 2. С. 121.
 6. Худсон Д. Статистика для физиков: Лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. М.: Мир, 1967. С. 287.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

СООБЩЕНИЕ 2

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. М. ЯРОШЕНКО, Г. З. БЛЮМ

Мембраны на основе полимеров целлюлозы используются в технологии глубокой очистки воды.

Цель работы — изучение состояния поверхности и параметров пористой структуры микрофильтрационных мембран на основе полимеров целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергали микрофильтрационные мембраны Владипор типа МФА и МФЦ на основе полимеров целлюлозы, а также образцы аналогичной мембраны GVRH-0,22 фирмы «Millipore» (США). Параметры пористой структуры мембран, характеризующие пористость, размер и форму пор, представлены в табл. 1 и 2. Распределение пор в мембранах подчиняется нормально-логарифмическому закону (рис. 1 и 2). Мембраны МФЦ и МФА анизотропны, ячеистой структуры с явно выраженной асимметрией по толщине.

Структурная ячейка в мембранах МФЦ эллипсоидного типа с характерной направленной ориентацией. Внутреннее строение полимерной матрицы мембраны чешуйчато-глобулярного типа. В объеме полимера имеются продолговатые полости замкнутого типа площадью 1—8 мкм².

Для мембран МФА характерно неравномерное групповое расположение ячеек размером 0,6—0,8 мкм. В объеме поли-

Параметры структуры мембран, характеризующие размер пор

Мембрана	Фильтрующий слой	$\frac{\bar{A}}{\bar{B}}$, мкм/мкм	$\frac{A_{min}}{B_{min}}$, мкм/мкм	S_{min} , мкм ²	$\frac{A_{max}}{B_{max}}$, мкм/мкм	S_{max} , мкм ²	Распределение пор по площади			
							\bar{S} , мкм ²	σ	γ	
МФЦ-0	Верхний	0,444	0,125	0,015	1,0	0,50	0,257	0,610	0,780	147
		0,238	0,125		0,5					
МФА-3	Нижний	1,393	6,004	0,002	6,52	17,0	1,709	3,330	1,825	184
		0,713	0,004		2,61					
МФА-3	Верхний	0,369	0,125	0,016	1,0	1,0	0,113	0,156	0,395	226
		0,239	0,125		1,0					
GVPH-0,22	Нижний	0,503	0,025	0,011	1,50	1,125	0,231	0,265	0,512	99
		0,350	0,025		0,75					
GVPH-0,22	Верхний и нижний	0,558	0,100	0,010	2,2	2,2	0,259	0,399	0,632	170
		0,340	0,100		1,0					

Параметры структуры мембран, характеризующие пористость и форму пор

Мембрана	Фильтрующий слой	$K_{\text{вытmax}}$	Распределение пор по форме				Пористость, %	Порозность, %
			$\bar{K}_{\text{выт}}$	σ	λ	γ		
МФЦ-0	Верхний	5	1,83	0,68	0,83	88	80	13,19
	Нижний	10	2,20	1,95	1,39	136	80	32,90
МФА-3	Верхний	5	1,64	1,01	1,00	142	80	14,54
	Нижний	4	0,55	0,70	0,83	95	80	24,66
GVRH-0,22	Верхний и нижний	4	1,78	1,00	1,00	119	75	33,40

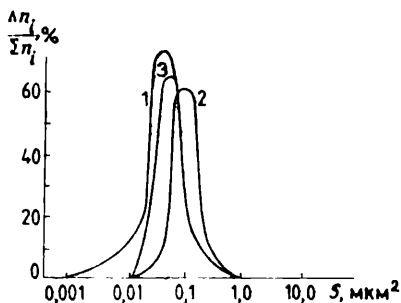


Рис. 1. Распределение пор в мембранах:
1 — верхний; 2 — нижний фильтрующий слой мембраны ЯМФ; 3 — мембрана GVRH-0,22 фирмы «Millipore» (США)

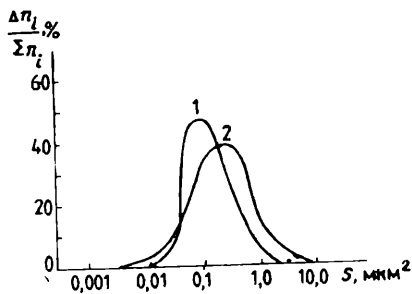
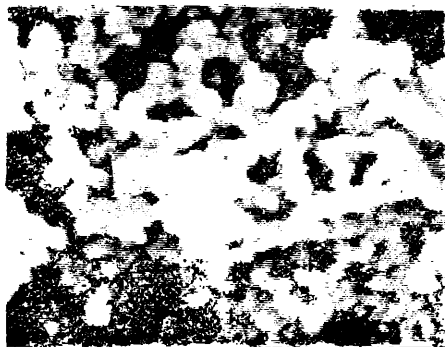


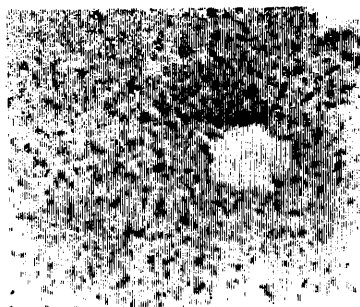
Рис. 2. Распределение пор в мембранах МФЦ:
1 — верхний; 2 — нижний фильтрующий слой

мерной матрицы мембраны наблюдаются закрытые полости неправильной формы площадью 15—150 мкм².

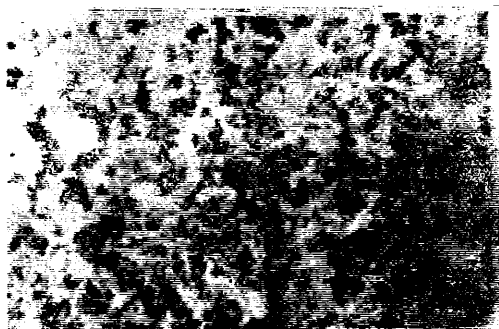
Верхний и нижний слои мембран на основе полимеров целлюлозы как отечественного производства, так и зарубеж-



а



б



в

Рис. 3. Бактериологические поражения мембран МФА (а), МФЦ (б) и GVRH-0,22 (в) на основе соединений целлюлозы

ного при хранении поражаются бактериями шарообразной формы размером 0,5 мкм, которые в процессе финишной очистки веществ ос. ч. попадают в фильтрат. При этом нижний слой МФА поражается бактериями в большей степени, чем верхний. Объемная часть матрицы мембран, как следует из анализа микрофотографий поперечного сечения, не поражена бактериями. Бактерии образуют колонии глобулярного строения. С целью предохранения фильтрата от бактериологического поражения мембраны, используемые на финишной стадии очистки, должны предварительно подвергаться стерилизации УФ-лучами и тщательно промываться водой ос. ч.

Полимерные мембраны на микроуровне могут иметь дефектную пористую структуру, наличие которой приводит к снижению ее разделительных свойств. Примеры возможных дефектов пористой структуры полимерных мембран приведены на рис. 3. Поэтому мембраны, применяемые в технологии очистки жидкофазных веществ ос. ч., должны тщательно отбираться.

Ячеистая структура, высокая пористость и неправильная форма пор мембран на основе полимеров целлюлозы обеспечивают высокую задерживающую способность микрогетерогенной примеси, большой ресурс работы, высокую производительность, достаточную механическую прочность, что делает возможным использование отечественных мембран на основе полимеров целлюлозы для финишной очистки воды ос. ч.

ТОНКОВОЛОКНИСТЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ*Н. Н. ЛУКЬЯНОВА, В. Ф. ВОЛОДИН, Н. Б. ДУБРОВИНА*

Среди волокнистых фильтрующих материалов, применяемых в технологии очистки различных жидких веществ, особое место занимают материалы фильтров Петрянова (ФП). Эти материалы представляют собой равномерные слои ультратонких полимерных волокон, нанесенных на тканевую подложку или на основу из скрепленных между собой более толстых полимерных волокон. Особенность материалов ФП состоит в том, что мелкопористая структура образуется хаотичным расположением бесконечно длинных волокон одного или разных диаметров в слое.

В настоящее время материалы ФП широко используются в процессах тонкой очистки газов и воздуха от любых высокодисперсных и радиоактивных аэрозолей [1]. Сведения о возможности применения материалов ФП для фильтрации жидких сред и, в частности, микрофильтрационной очистки химических реактивов практически отсутствуют. Имеющиеся немногочисленные данные [2] позволяют предположить, что материалы ФП, обладающие сравнительно высокой производительностью и эффективностью, могут использоваться в качестве предфильтров в технологии микрофильтрации жидких особо чистых веществ.

Цель работы — исследование функциональных свойств материалов ФП и особенностей применения этих материалов в технологии микрофильтрации жидких веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы выпускаемые промышленностью материалы ФП следующих марок: на основе перхлорвинила — ФППД, ФППЖ-1, ФППЖ-5, ФППЖ-0,5, ЛФС-2, ФПП-15-1,5; на основе политрифторстирола — ФПФС и на основе ацетилцеллюлозы — ФПА-15-2,0.

Все перечисленные материалы по своим структурным особенностям можно разделить на 2 группы: материалы, представляющие собой равномерный слой полимерных волокон одного диаметра (ФПФС, ФПП-15-1,5 и ФПА-15-2,0, причем два последних на марлевой основе), и материалы, сформированные из волокон разного диаметра (ФППД, ФППЖ-0,5, ФППЖ-1, ФППЖ-5, представляющие собой однородную смесь волокон, ЛФС-2 — послойная смесь волокон).

Основными функциональными свойствами фильтрующих материалов, определяющими возможность их применения в технологии микрофльтрации жидких сред, являются удельная производительность J , задерживающая способность ϕ и ресурс работы. Для определения этих характеристик материалов ФП в качестве стандартной рабочей среды выбрана дистиллированная вода.

Удельную производительность материалов ФП определяют пропуская воду с содержанием микрочастиц ≤ 100 част/мл размером $\geq 0,5$ мкм через образец ФП площадью поверхности $13,2$ см².

Задерживающую способность ФП оценивали по изменению концентрации микрочастиц до и после фильтрации воды, содержащей ~ 6000 част/мл размером $\geq 0,5$ мкм. Концентрацию микрочастиц определяли с помощью лазерного анализатора РОЙКО-346.

Анализ полученных результатов (табл. 1) показывает, что функциональные свойства материалов ФП существенно зависят от их структуры. Так, материалы, состоящие только из тонких волокон одного диаметра, обладают невысокой задерживающей способностью особенно крупных частиц. По-видимому, вынос частиц в фильтрат обусловлен подвижностью тонких нескрепленных между собой волокон в слое, а также слабой энергией физико-химического взаимодействия между крупными «тяжелыми» частицами и поверхностью тонких полимерных волокон. К другим недостаткам этих материалов относятся небольшая механическая прочность и наличие электростатического заряда на волокнах, что значительно осложняет операцию снаряжения фильтрующего элемента этими материалами.

При изучении функциональных свойств материалов ФП, состоящих из смеси волокон разного диаметра, установлено, что значения J и ϕ существенно зависят от диаметра волокон и от их взаимного расположения в слое. Так, при одном и том же размере грубых волокон (5 мкм) уменьшение диаметра тонких волокон приводит к снижению J и увеличению ϕ . Это вызвано тем, что при равной плотности упаковки волокон в слое (4—5%) для всех перечисленных материалов уменьшение диаметра тонких волокон приводит к увеличению общей длины этих волокон, расположенных на 1 см² площади по-

Функциональные свойства материалов ФП

Материал ФП		J при P = 0,01 МПа, мл/(мин·см) ²	φ, %, частиц размером, мкм		Ресурс работы, мин
Марка	Структура		0,5	5,0	
ФПА-15-2,0	Волокна 1,5 мкм	37,9	72,9	78,5	—
ФПФС	Волокна 2,5 мкм	34,1	96,5	80,0	—
ФПП-15-1,5	Волокна 1,5 мкм	75,75	84,1	81,2	—
ФППЖ-0,5	Однородная смесь волокон 0,5+1,5+5,0 мкм	53,2	99,1	99,99	23
ФППЖ-1	Однородная смесь волокон (0,8—1,0)+5,0 мкм	86,4	96,0	98,7	40
ФППЖ-5	Однородная смесь волокон 1+5 мкм	106,8	94,2	96,7	45
ФППД	Однородная смесь волокон (1,0—1,5) + (5—7) мкм	122,7	80,4	90,0	—
ЛФС-2	На слой волокон 5 мкм нанесен слой волокон 0,5+1,5 мкм	68,2	98,4	96,0	25

верхности материала, и, следовательно, к уменьшению размера пор волокнистого материала. Следует отметить, что степень очистки жидкости, особенно от частиц большого размера, зависит также и от расположения волокон разного диаметра в материале. Так, при сравнении задерживающей способности материалов ФППЖ-0,5 и ЛФС-2, имеющих одинаковый состав волокон, но различную структуру, наиболее эффективным оказывается материал ФППЖ-0,5, волокна которого размещены в виде однородной смеси, а не послойно, как в случае ЛФС-2.

По-видимому, при расположении тонких волокон только в поверхностном слое (материал ЛФС-2) возможно нарушение структуры этого слоя, ответственного за тонкость фильтрации, гидродинамическим потоком. В материалах, состоящих из однородной смеси волокон разного диаметра, тонкие волокна, обеспечивающие высокую степень очистки, защищены каркасом из волокон большого диаметра. Однако для подтверждения этих предположений необходимы дальнейшие исследования направленные на выявление взаимосвязи структурных особенностей материалов ФП и их свойств в процессах микрофильтрации.

К важнейшим эксплуатационным свойствам материалов ФП относится ресурс работы, определяемый по изменению J в процессе микрофльтрации: время, за которое значение J при постоянном давлении ($0,1 \text{ кгс/см}^2$) уменьшается в 3 раза. Как следует из данных табл. 1, ресурс работы материалов ФП зависит от их структуры, а именно от диаметра тонких волокон в слое. Так, ресурс работы материалов ФППЖ-0,5 и ЛФС-2, в состав которых входят волокна диаметром $0,5 \text{ мкм}$, значительно меньше, чем материалов, сформированных из волокон диаметром $\sim 1,0 \text{ мкм}$. Это обусловлено тем, что при прочих равных условиях (размер толстых волокон, плотность упаковки волокон в слое) уменьшение диаметра волокон приводит, как указывалось выше, к уменьшению размера пор материала.

С целью выявления возможных направлений применения материалов ФП в технологии микрофльтрации химических жидкостей изучена химическая стойкость этих материалов при взаимодействии с рядом жидких агрессивных сред.

Исследования проводили на материалах, изготовленных из перхлорвинила (ФППЖ-0,5) и политрифторстирола (ФПФС), в динамических условиях взаимодействия материала с агрессивными средами в течение 4 ч при постоянном давлении ($0,1 \text{ кгс/см}^2$). Химическую стойкость материала определяли измерением до и после фльтрации массы исследуемых образцов m , φ (по воде) и J (по воде). В табл. 2 приведены данные об изменении этих параметров, которые определяли по формуле [3]

$$\Delta A = \left(1 - \frac{A_{\tau}}{A_0}\right) 100,$$

где A_0 и A_{τ} — параметры материала до и после взаимодействия с агрессивной средой.

Анализ полученных результатов показывает, что по отношению к выбранным агрессивным средам более химически стойким является тонковолокнистый материал на основе перхлорвинила. Естественно, что химическая стойкость фильтрующих материалов определяется свойствами полимеров, из которых они получены. Следует отметить, что перхлорвинил и политрифторстирол существенно различаются своей дисперсностью, а следовательно, и количеством низкомолекулярной фракции в полимере. Для перхлорвинила полидисперсность равна 3, в то время как для политрифторстирола эта величина достигает 7—8, что свидетельствует о значительной доле низкомолекулярной фракции (способной набухать и частично растворяться, например, во фтористоводородной и соляной кислотах) и объясняет меньшую химическую стойкость политрифторстирольного материала.

Химическая стойкость материалов ФП

Марка материала	Жидкое вещество	Δm , %	$\Delta \tau$, %	ΔJ , %	Химическая стойкость по четырех-балльной системе [3]
ФППЖ-0,5	NH_4F	+0,06	-1,2	+ 6,2	В
	HCl	+0,11	-1,5	+ 1,52	В
	HF	+0,4	-0,7	+ 9,5	С
	H_3PO_4^*	-2,2	+2,0	-20,5	В
	$\text{H}_3\text{PO}_4^{**}$	-2,5	+2,1	-39,1	В
	H_2SO_4	+3,5	+1,5	- 1,5	В
	NH_4OH	-0,4	-5,1	+ 5,1	С
ФПФС	NH_4F	-1,4	+0,3	- 1,2	В
	HCl	-8,5	+0,4	-37,9	Н
	HF	-5,5	+1,6	-65,1	Н
	H_3PO_4^*	-4,5	+1,6	- 0,2	О
	$\text{H}_3\text{PO}_4^{**}$	-4,4	- 2,2	+14,8	О

* Давление 1,5 кгс/см².

** Время контакта 8 ч.

Как следует из данных табл. 2, ФППЖ-0,5 обладает хорошей химической совместимостью с неорганическими жидкими агрессивными веществами. Отметим, что снижение J и увеличение ϕ материала ФППЖ-0,5, наблюдаемые при микрофильтрации H_3PO_4 , связаны не с деструкцией материала ФП, а с его уплотнением при высоком давлении, при котором осуществляется процесс очистки H_3PO_4 . Это предположение подтверждается тем, что масса исследуемых образцов практически не изменяется после взаимодействия с H_3PO_4 в течение 4 и 8 ч и органические примеси в отфильтрованной H_3PO_4 отсутствуют.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что материалы ФП обладают высокими технологическими свойствами и хорошей химической совместимостью с неорганическими жидкими веществами. Эти материалы могут применяться в качестве предфильтра перед мембранами в технологии микрофильтрационной очистки жидких сред, включая агрессивные. Материалы ФП могут быть использованы и на стадиях финишной фильтрации в тех случаях, когда не требуется сверхглубокой очистки жидких веществ от нерастворимых микропримесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрянов И. В. и др. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М.: Знание, 1968.
 2. Шепелев А. Д. и др. // VII Всесоюзная конференция по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл., май 1985 г. Горький: Изд-во АН СССР, 1985. Ч. 1. С. 17.
 3. Ясминов А. А. и др. // Высокочист. в-ва. 1987. № 3. С. 140.
-

ОЧИСТКА РАСТВОРА AgNO_3 ОТ КОЛЛОИДОВ И НЕРАСТВОРИМЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ

З. П. ЯКИМОВА, А. А. ЯСМИНОВ, В. Ф. ВОЛОДИН, П. М. ЧУКУРОВ

В производстве фотоматериалов используется раствор AgNO_3 . В сухом виде AgNO_3 является устойчивым соединением, но незначительное количество примесей органических веществ вызывает его восстановление с образованием дисперсного черного серебра, причем этот процесс ускоряется на свету. Растворы AgNO_3 также неустойчивы на свету [1]. Присутствие коллоидного Ag в растворе AgNO_3 ухудшает качество фотопластин и фотопленок, поэтому необходимо применять раствор AgNO_3 , очищенный от коллоидного Ag и нерастворимых микрочастиц, которые к тому же играют роль центров восстановления.

В настоящее время для очистки жидких веществ от коллоидов и нерастворимых микропримесей наиболее широко применяются методы микро- и ультрафильтрации с использованием пористых полимерных мембран [2, 3]. Сложная морфология и зависимость характеристик мембран от многих факторов не позволяют предварительно оценить эффективность процесса, поэтому для каждого конкретного вещества необходимо проведение экспериментальных исследований.

Цель работы — оценка химической совместимости мембран с исследуемым раствором, определение технологических свойств наиболее стойких мембран при микрофильтрационной очистке раствора AgNO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования химической стойкости отечественных и зарубежных мембран на основе полимеров: сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (МФФ), поливинилхлорида (ПВХ), полиамида (СПА), полиэтилентерефталата

(ЯМФ), полисульфона (УПМ-ПС), политетрафторэтилена (SM) проводили в соответствии с методиками ИРЕА [4].

Для проведения испытаний в статических условиях мембраны выдерживали в 50%-ном растворе AgNO_3 в банках из темного стекла при 18—20 °С в течение 72 ч и периодически определяли физические и технологические параметры мембран: массу, производительность по воде, давление проскока пузырька и др. Испытания показали, что все исследуемые мембраны практически не изменили своих параметров, кроме мембран СПА, производительность которых уменьшилась в 5 раз вследствие восстановления Ag в порах мембраны и на ее поверхности.

При испытании мембран в динамических условиях определяли массу мембран, производительность по раствору, оптическую плотность раствора и концентрацию нерастворимых микропримесей. Оптическую плотность A растворов в интервале 400—700 нм определяли на спектрофотометре Lambda-7 фирмы «Perkin—Elmer» (США) в кюветках $l=1$ см и на фотоколориметре ФЭК 56-М в кюветках $l=5$ см. Концентрацию микрочастиц измеряли методом лазерной ультрамикроскопии на приборе типа АМЛ.

Получена зависимость производительности J мембраны ММФ-2 от концентрации c исходного раствора (рис. 1). В исходном 50%-ном растворе AgNO_3 не удалось определить содержание микрочастиц и коллоидов, так как оно превышало пороговую чувствительность прибора. Следовательно, концентрация коллоидов и микрочастиц размером $\geq 0,3$ мкм в растворе $> 3 \cdot 10^5$ част./мл. Поэтому для увеличения ресурса работы полимерных мембран введена предварительная очистка раствора AgNO_3 на тонковолокнистом фильтрующем материале на основе перхлорвинила, что позволило отделить значительную часть нерастворимых микропримесей. Так, после микрофльтрации 1 л 50%-ного раствора AgNO_3 при избыточном давлении 0,5 кгс/см² наблюдалось образование на фильтрующем материале осадка черного цвета. Масса фильтрующего материала увеличилась на 30,9%, при этом производительность его не изменилась, тогда как оптическая плотность раствора уменьшилась в 2,5 раза, содержание микрочастиц и коллоидов в 1 мл раствора снизилось до 73000. В процессе последующей микрофльтрации раствора с применением мембран МФФ, ПВХ со средним размером пор 0,2 мкм оптичес-

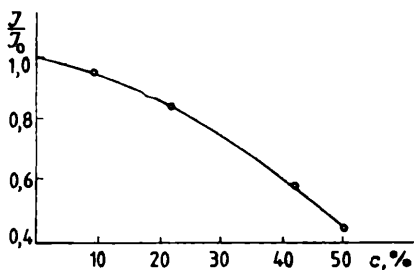


Рис. 1. Зависимость J мембраны МФФ-2 от c_{AgNO_3}

Таблица 1
Распределение микрочастиц по размерам

Размер, мкм	Концентрация микрочастиц, част./мл	
	до микрофильтрации	после микрофильтрации
0,3—0,5	27527	1956
0,5—0,7	11064	340
0,70—0,85	14648	60
0,85—1,00	13788	12
>1,0	5448	8

В результате микрофильтрации содержание микрочастиц размером 0,3—0,5 мкм снизилось в 14 раз, а размером >1,0 мкм в 680 раз, при этом значение A значительно уменьшилось (рис. 2).

Установлено, что для достижения более глубокой очистки раствора необходимо введение дополнительной ступени микрофильтрации, проводимой по проточной схеме, с использованием мембран со средним размером пор 0,1 мкм, которая позволяет снизить концентрацию микрочастиц размером >0,3 мкм в растворе $AgNO_3$ до 200 част./мл.

Для определения влияния седиментационной устойчивости коллоидной системы на качество полученного фильтрата 50%-ный раствор $AgNO_3$ подвергали последовательной микрофильтрации с применением мембран, средний размер пор которых уменьшался от 5,0 до 0,05 мкм. Микрофильтрацию раствора осуществляли через разные промежутки времени (1, 24, 144 ч) после приготовления. При этом значение A определяли после трехступенчатой очистки, а массу мембраны — после каждой стадии очистки (табл. 2 и 3).

Известно, что скорость седиментации зависит от размера микрочастиц и вязкости раствора. Из данных табл. 2 следует, что при хранении раствора происходит снижение A за счет седиментации.

На рис. 3 представлена зависимость скорости седиментации v коллоидных частиц Ag от их размера d . Поскольку микрочастицы размером 10,0—

кую плотность раствора удалось снизить еще в 2 раза: $A=0,004$ при $\lambda=440$ нм, что удовлетворяет предъявляемым требованиям. Содержание микрочастиц размером >0,3 мкм снижается до 2300—3000 в 1 мл. Распределение микрочастиц по размерам в первоначальном объеме раствора, подаваемого на микрофильтрацию, и в фильтрате приведено в табл. 1.

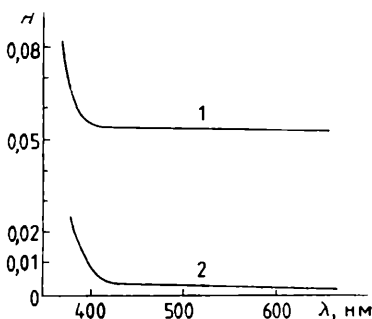


Рис. 2. Спектры поглощения раствора $AgNO_3$:
1 — до микрофильтрации; 2 — после микрофильтрации

Зависимость оптической плотности раствора AgNO_3 при микрофильтрации от длины волны и продолжительности хранения

$$l = 1 \text{ см}$$

Время, ч	Длина волны, нм				Время, ч	Длина волны, нм			
	440	490	540	590		440	490	540	590
До микрофильтрации					После микрофильтрации				
1	0,052	0,050	0,050	0,050	1	0,005	0,005	0,004	0,004
24	0,010	0,009	0,009	0,009	24	0,004	0,004	0,003	0,003
144	0,008	0,008	0,007	0,007	144	0,002	0,002	0,002	0,002

Таблица 3

Зависимость массы мембраны при микрофильтрации раствора AgNO_3 от размера пор мембран и продолжительности процесса

$$V_{\text{AgNO}_3} = 300 \text{ мл}, \quad S = 10 \text{ мм}^2$$

Время, ч	Размер пор, мкм			Время, ч	Размер пор, мкм		
	5,0	1,2	0,05		5,0	1,2	0,05
До микрофильтрации				После микрофильтрации			
1	53,9	21,1	—	1	56,3	21,2	—
24	53,8	21,4	37,0	24	53,8	22,2	37,4
144	55,8	20,9	37,0	144	55,8	21,6	37,4

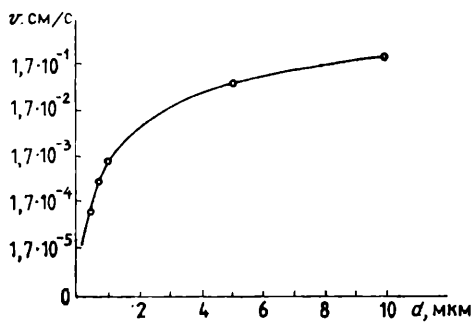


Рис. 3. Зависимость v коллоидных частиц от d в растворе AgNO_3

5,0 мкм движутся со скоростью 1 см за 0,03 ч, размером $< 1,0$ мкм — за 0,6 ч, размером 0,1 мкм — за 16 ч, то можно предположить, что основная масса коллоидного Ag оседает в течение 1 ч. Последующая микрофльтрация раствора позволяет достичь $A=0,002$.

Таким образом, исследования технологических параметров процесса показали, что проведение трехступенчатой микрофльтрации раствора $AgNO_3$ на отечественных полимерных мембранах МФФ и ПВХ позволяет получить продукт высокого качества с низким содержанием нерастворимых микропримесей и коллоидного Ag.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коростылев П. П. Реактивы для технического анализа. М.: Металлургия, 1988.
 2. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986.
 3. Ясминов А. А. и др. Мембранная микрофльтрация в технологии очистки жидких веществ: Обз. информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1987. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
 4. Ясминов А. А. и др. // Высокочист. в-ва. 1987. № 3. С. 140.
-

ОПИСАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ПЕРЕНОСА ЖИДКОСТИ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

А. В. БАБУНОВ, А. А. ЯСМИНОВ, И. П. ГАЙДУКОВА

Процесс микрофльтрации жидких особо чистых веществ с малым содержанием взвешенных микрочастиц является нестационарным и протекает без образования осадка на мембране. Это обусловлено тем, что особо чистые вещества проходят различные предварительные стадии очистки, в результате чего большая часть нерастворимых микропримесей, главным образом крупных микрочастиц, отделяется, поэтому вещества, поступающие на микрофльтрацию, имеют сравнительно низкую концентрацию микрочастиц, размер которых лежит в основном в субмикронной области [1].

В [2] представлены вывод и анализ уравнений, характеризующих взаимосвязь параметров процесса микро- и ультрафльтрации и кинетических параметров переноса жидкости через мембрану. В основу работы положен метод эмпирических корреляций, базирующийся на сочетании уравнений материального баланса с уравнениями для основных параметров процесса. При этом предполагалось, что процесс осуществляется при постоянных давлении и температуре жидкости.

Данная работа продолжает начатые исследования и отражает результаты изучения кинетики процесса с учетом специфических условий прямоточной микрофльтрации жидких веществ с низким содержанием твердой нерастворимой фазы. Технологические характеристики процесса микрофльтрации как с прямоточной, так и с проточной системой движения жидкости находятся в прямой зависимости от образования и свойств концентрационного слоя на поверхности мембран [3].

Поскольку содержание микрочастиц в особо чистых веществах находится в области малых концентраций, то за время, равное допустимому ресурсу работы мембраны, на ее поверхности образуется лишь монослой неравномерно распределен-

ных микрочастиц. В [1] представлены уравнения кинетического переноса жидкости через мембрану, имеющую разветвленную или капиллярную структуру пор

$$\omega_{\phi} = \frac{1}{1 + \psi\tau}; \quad (1)$$

$$\omega_{\phi} = \exp(-\psi\tau), \quad (2)$$

где ω_{ϕ} — безразмерная скорость переноса жидкости; ψ — константа процесса, мин^{-1} ; τ — время, мин.

Для общего случая в константу ψ входит отношение объема концентрационного слоя осадка к объему фильтрата. В нашем случае это отношение теряет физический смысл и константа выразится как

$$\psi = k \frac{\Delta P}{\mu}, \quad (3)$$

где k — коэффициент; ΔP — перепад давления в системе, МПа; μ — динамическая вязкость, МПа·мин.

Коэффициент k зависит от концентрации микрочастиц, но не зависит от давления в системе и может быть определен с помощью корреляции

$$k = A \exp(B\gamma),$$

где γ — безразмерная величина, равная соотношению c_0/c_{ϕ} ; c_0 и c_{ϕ} — концентрации микрочастиц в исходной жидкости и фильтрате соответственно, $\text{част}/\text{см}^3$; A и B — эмпирические коэффициенты, определяемые для каждой отдельной системы жидкость—мембрана.

На кинетических кривых, полученных экспериментально для большинства систем жидкость—мембрана, можно выделить два участка: первый отражает резкое снижение производительности мембраны до определенного уровня, второй отражает медленное, растянутое во времени снижение производительности, которое можно аппроксимировать прямой линией. Механизм изменения производительности объясняется следующим образом: в начальный период процесса микрофильтрации в силу гидродинамического эффекта засасывания жидкости в устья пор частицы интенсивно увлекаются потоком и перекрывают часть этих пор. После того как большинство пор частично перекрыто, дальнейшее осаждение частиц не вызывает резкого изменения производительности. Значительную роль в этом эффекте играет форма частиц, в большинстве своем представляющих тела неправильной геометрической формы, и если учесть, что устья пор также имеют неправильную геометрическую форму, то легко объяснить характер изменения производительности на втором участке кинетической кривой. Для кинетических кривых с точкой перегиба уравнения кинетического переноса жидкости через мем-

браны (1) и (2) достаточно точно описывают только первый участок этой кривой.

Нами выведены уравнения, описывающие процесс прямой микрофльтрации как на первом, так и на втором участке кинетической кривой:

для мембран, имеющих разветвленную структуру пор

$$\omega_{\phi} = (1 - \alpha) \frac{1}{1 + \psi\tau} + \alpha, \quad (4)$$

для мембран, имеющих капиллярную структуру пор

$$\omega_{\phi} = (1 - \alpha) \exp(-\psi\tau) + \alpha. \quad (5)$$

В формулах (4) и (5) α — коэффициент, изменяющийся во времени, может быть выражен следующим эмпирическим уравнением при постоянном значении ΔP

$$\alpha = C \exp(-D\gamma) - E\tau, \quad (6)$$

где C , D и E — эмпирические коэффициенты.

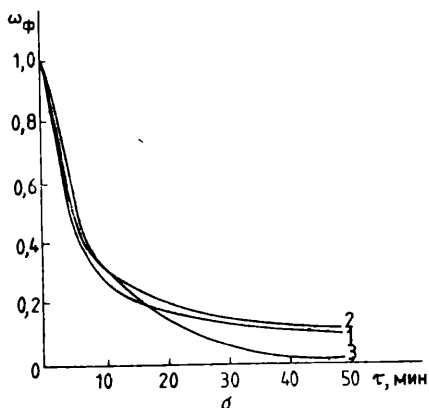
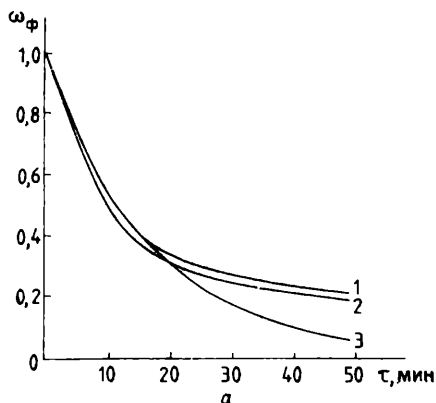
На рисунке представлены кинетические кривые, полученные экспериментально и рассчитанные по уравнениям (2) и (5). Расхождение экспериментальных и расчетных точек по уравнению (2) на первоначальном участке процесса ($\tau < 20$ мин) составляет $\leq 3-4\%$, однако при дальнейшем протекании процесса расхождение увеличивается и достигает $> 15\%$. Относительно большое расхождение кривых в окрестности точки перегиба объясняется тем, что для определенной системы вещество—мембрана берутся средние значения A и B , которые определяют ψ при различных концентрациях исходной жидкости. Более точного описания экспериментальной кривой можно достигнуть, взяв более точные значения A и B .

Значения ψ и α_0 для 2-пропанола и мембраны МФФ-2 при $c_{\phi} = 2$ част/см³ и различной концентрации микрочастиц
Значения α при $\tau = 0$

c_0 , част/см ³	.	.	.	700	7000	9000
ψ	.	.	.	0,0086	0,0510	0,1030
α_0	.	.	.	0,72	0,17	0,11

С помощью компьютера возможны создание банка данных для различных систем вещество—мембрана и точный расчет коэффициентов A , B , C , D , E этих систем с заранее выбранными параметрами, где ошибка будет составлять $\leq 1\%$.

Из анализа уравнений (4) и (5) следует, что чем больше концентрация микрочастиц в исходной жидкости и задерживающая способность мембраны, тем меньше становится первый участок на кинетической кривой, т. е. в фильтрующей системе быстрее устанавливается микрогидродинамическое равновесие.



Кинетические кривые микроfiltrации 2-пропанола через мембрану МФФ-2 при $c_{\phi}=2$ част/см³, $\Delta P=0,5$ кгс/см² и $c_0=7000$ (а) и $c_0=9000$ част/см³ (б): 1 — экспериментальная кривая; 2 — кривая, построенная по формуле (5); 3 — кривая, построенная по формуле (2)

Предложенные уравнения дают возможность не только оценить изменение основных технологических параметров процесса прямоочной микроfiltrации, но и произвести расчет системы с различными полимерными мембранами, обеспечивающими получение особо чистых жидких веществ с низким содержанием нерастворимых микропримесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ясминов А. А., Ефремов А. А. // Хим. пром-сть. 1986. № 8. С. 23--33.
 2. Ясминов А. А. и др. // Высокочист. в-ва. 1987. № 6. С. 89—95.
 3. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1985.
-

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ «ТЕРМОХИМ»

Р. И. ГЛУХАН, В. В. МАРУГИН, А. М. БЕССАРАБОВ

В настоящее время широкое распространение получило создание экспериментальных установок, состоящих из собственно физической или химической установки и связанной с ней ЭВМ. Внедрение таких комплексов в практику научных исследований позволяет значительно интенсифицировать труд ученого, улучшить качество эксперимента, в ряде случаев осуществлять управление его ходом, ускорить и облегчить обработку получаемых данных [1].

Однако часто в поставляемых промышленностью экспериментальных комплексах лишь потенциально заложены все вышеперечисленные возможности. Для их реализации необходимо создание на базе имеющихся в наличии прикладных программных средств и с учетом предполагаемых измерений программного обеспечения автоматизированной системы научных исследований (АСНИ). В зависимости от целей эксперимента могут создаваться различные пакеты прикладных программ, реализующие ту или иную возможность комплекса [1, 2].

Автоматизированный экспериментальный комплекс, состоящий из термоанализатора Setaram (Франция) и ЭВМ IN/110 (Франция), позволяет ученому самостоятельно выполнить необходимую программу исследований и анализа получаемой информации. Это хороший набор физических и программных средств для создания различных исследовательских программ.

Термоанализатор предназначен для изучения физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Процессы, имеющие тепловую природу, регистрируются по отклю-

нениям скорости нагревания (охлаждения) вещества от заданной программы. Методом термического анализа обнаруживаются сам факт протекания процесса, температурный интервал, в котором он происходит, и его эндо- или экзотермический характер. Совместно с термическим анализом могут проводиться измерение и регистрация любых физических или физико-химических характеристик вещества с целью установления природы наблюдаемого процесса [3]. В термоанализаторе реализована возможность постоянного измерения массы образца в ходе нагрева, а также периодического контроля состава газовой фазы методом хроматографии. Широкий диапазон изменения температуры (0—2000 °С), большой выбор скоростей нагрева (1,25—20 °С/мин), возможность проведения нагрева образца в разной атмосфере (He, Ar, атмосферный воздух, вакуум), высокая точность измерения массы (погрешность $\pm 0,1$ мг) позволяют проводить эксперименты на высоком качественном уровне.

ЭВМ IN/110 относится к классу мини-ЭВМ и ориентирована на сбор, обработку и хранение больших массивов экспериментальных данных. Для компактного хранения, а также для удобной обработки данных в оперативной памяти ЭВМ аппаратно организованы так называемые «зоны накопления». Видеотерминал работает в двух режимах: текстовом, позволяющем создавать программные средства и вести диалог с ЭВМ, и графическом, когда на экране дисплея высвечивается зона накопления. С помощью специальной клавиатуры можно проводить визуальный анализ данных как в ходе накопления, так и по окончании эксперимента.

В программное обеспечение входит обширный набор прикладных программ так называемых «специальных функций» (сбор, обработка и хранение информации).

Для проведения эксперимента и накопления данных используют программу сопровождения PROBA 4. Она позволяет в диалоговом режиме подготовить оперативную память к приему информации (инициирование зон накопления), задать набор измеряемых параметров (Т, ТГ, ДТА, ДТГ), выбрать градуировочную кривую в зависимости от типа применяемой термодпары, произвести в случае необходимости градуировку массы образца, ввести необходимые параметры по запросу, производить непрерывное накопление данных в режиме «пинг-понг», следить за ходом процесса как в текстовом режиме (выводится значение температуры образца), так и в графическом (по появлению точек на кривых Т, ТГ, ДТА, ДТГ). По окончании эксперимента можно получить графическую информацию на графопостроителе, записать экспериментальные кривые на диск.

Программа PROBA 4 реализована на языке Basic/IN с применением набора специальных функций IN/110.

Полученные в ходе эксперимента данные используют для нахождения методом решения обратной кинетической задачи параметров априори заданной кинетической модели. Обработку полученных данных и поиск констант модели производят с помощью разработанной нами программы RNA 1, реализованной на языке Basic/IN.

Исходные экспериментальные кривые непригодны для математической обработки из-за наличия случайного «шума», поэтому необходимо провести их сглаживание. В программе применен для этой цели так называемый «линейный фильтр», который позволяет сгладить функцию, заданную в равноотстоящих узлах

$$\tilde{f}_i = \left(\sum_{i=j-m}^{i=j+m} f_i \right) / (2m+1),$$

где $m=7$.

После сглаживания проводят тестирование полученной кривой на плавность и, если она не достигнута, повторное сглаживание.

После начальной обработки данных предложен визуальный способ анализа полученных кривых, так как IN/110 предоставляет большие возможности для этого. В графическом режиме, используя метод наложения двух графиков, можно определить сингулярные точки (точки экстремумов, перегибов и др.), выделить отдельные стадии термохимических процессов, определить их температурные и временные интервалы.

При переходе к дальнейшей обработке данных результаты визуального анализа вводятся в программу в диалоге (например, границы выделенной стадии).

Для определения механизма реакции по данным термогравиметрии производится выбор одного кинетического уравнения (из предлагаемого набора, основанного на литературных данных), наилучшим образом аппроксимирующего экспериментальные данные. Выбор кинетических уравнений реализован в диалоговом режиме. В общей аналитической форме предлагаемые кинетические уравнения сводятся к виду

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n (-\ln(1-\alpha))^p, \quad (1)$$

где Z , E , m , n , p — параметры кинетической модели.

Начальные приближения кинетических параметров оцениваются весовым методом наименьших квадратов (МНК)

$$\sum_{i=1}^m \omega_i (\alpha_i^{\text{экс}} - \alpha_i^{\text{расч}})^2 \rightarrow \min.$$

Для весовых коэффициентов в литературе рекомендована форма

$$\omega_i = \alpha_i^\beta$$

(например, при $\omega_i = 1/\alpha_i$ имеем статистическое взвешивание).

Изменение показателя β в формуле для веса равносильно изменению степени участия различных экспериментальных точек в расчете параметров. Изменение β сильно влияет на результаты оценки параметров. Опробование весового МНК с различными значениями β показало, что наиболее рационально задавать $\beta = -1$.

Полученные параметры уточняют следующим образом: выбранное кинетическое уравнение интегрируют с переменным шагом методом Эйлера. В качестве критерия выбора оптимальных параметров используют функционал

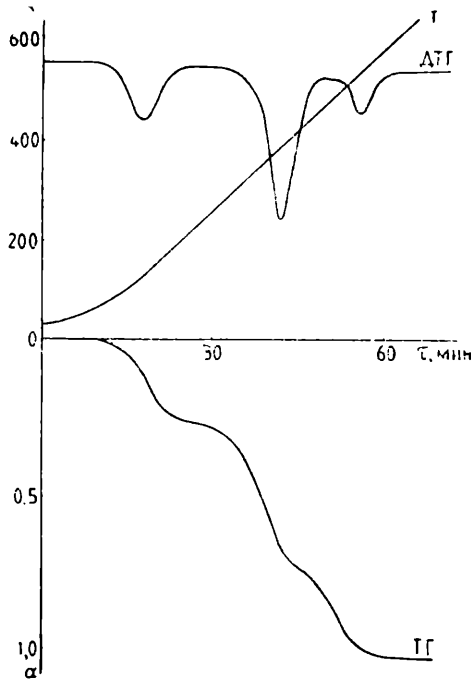
$$f(Z, E, m, n, p) = \int_0^{\tau_k} (\alpha^{\text{расч}} - \alpha^{\text{эксп}}) d\alpha \rightarrow \min.$$

Оптимизацию осуществляют модифицированным методом Нелдера—Мида, который при удачном расположении начального приближения дает надежную сходимость [4].

Аналогичную обработку экспериментальных данных производят по всем выбранным моделям. Анализ полученных результатов осуществляют в диалоговом режиме, предоставляя исследователю право отдать предпочтение одному из механизмов. Выбор подходящей функции, соответствующей механизму реакции, — одна из сложнейших проблем химической кинетики. Простое сравнение результатов, полученных с использованием эмпирических уравнений $f(\alpha)$ с различным числом показателей степени демонстрирует, что такой подход не приводит к более правильному и глубокому пониманию и описанию механизма реакции, поскольку соответствие той или иной функции экспериментальным результатам определяется точностью и воспроизводимостью этих данных. Для выяснения механизма процесса часто необходимы дополнительные результаты независимых экспериментов, направленных главным образом на определение структуры и морфологии веществ.

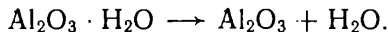
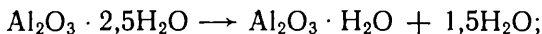
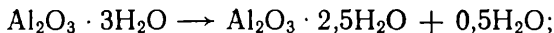
Во многих случаях сложно или невозможно получить эти дополнительные данные. Кроме того, часто отдельные стадии или различные процессы перекрываются друг другом, давая одну брутто-кинетическую кривую. В этом случае выбранное кинетическое уравнение описывает суммарный процесс формально и, хотя не раскрывает физико-химической сущности происходящего, позволяет оценивать ход процесса во времени при заданном температурном режиме.

В настоящей работе приведен пример описания кинетики разложения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5]. Анализ исходной термогравиграмм-



Термогравиграмма разложения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

мы (рисунок) показал наличие трех стадий удаления химически связанной влаги:



На первой стадии наряду с отщеплением первой группы OH происходит также удаление сорбированной влаги, следовательно, первая ступень кривой отражает суммарный процесс десорбции и отрыва OH-групп. В этом интервале температур сорбированная влага практически полностью удаляется и, таким образом, вторая и третья ступени разложения представляют собой хорошие образцы кинетических неизотермических кривых.

Для описания кинетики удаления связанной влаги на второй и третьей стадиях использовали зависимости

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^p; \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \alpha(1-\alpha); \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n. \quad (4)$$

Результаты обработки термогравиграммы для второй и третьей стадий приведены в таблице. Как следует из данных

Кинетические параметры процесса термического разложения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Уравнение	Z, с ⁻¹	E, кДж/моль	m	n	p	б
Вторая стадия						
2	451	54,8	1	1	0,383	0,031
3	672	51,3	1	1	0	0,092
4	791	48,3	0	2,31	0	0,079
Третья стадия						
2	20,3	53,3	1	1	0,187	0,029
3	48,4	44,7	1	1	0	0,073
4	123	41,8	0	1,78	0	0,081

таблицы, наилучшим образом описывает экспериментальные кривые уравнение (2).

Пакет программ предоставляет возможность произвести интегрирование выбранного кинетического уравнения и тем самым оценить продолжительность протекания исследуемого процесса для заданного температурного режима. Эта информация может представлять интерес для технолога в качестве начальной оценки технологического режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слинко М. Г. // Хим. пром-сть. 1987. № 2. С. 3—8.
2. Кафаров В. В., Парахин В. В. Автоматизация эксперимента в химической технологии: Обз. информ. / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: НИИТЭХИМ, 1988. — (Сер. «Системы и средства автоматизации химической промышленности»).
3. Шестаков Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
5. Винникова Т. С. и др. // Кинетика и катализ. 1981. 9. С. 1331.

ЛАБОРАТОРНЫЙ УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГАЗОЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

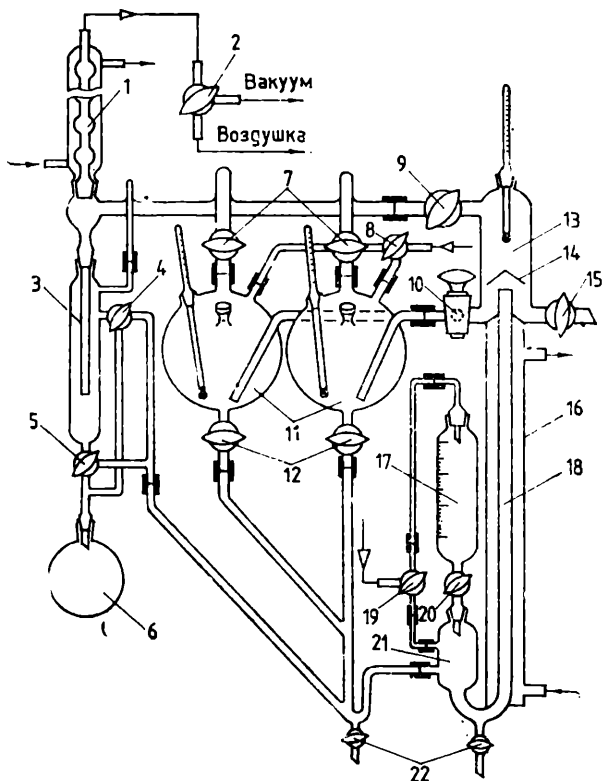
А. Д. МАМРОСОВ, О. Л. СКОБЕЛЕВ, О. А. СЕМЕНЯК

В практике лабораторных исследований реакционных химических и тепломассообменных процессов, как правило, используют набор стеклянного лабораторного оборудования [1]. Причем при проведении последовательных стадий какого-либо технологического процесса получения химического вещества или при переходе на получение другого вещества меняются и состав, и внешнее оформление лабораторной установки. Следует отметить также, что, используя набор стандартного лабораторного оборудования, исследователь лишен возможности проводить изучение процессов в интенсивном или непрерывном режимах, так как в качестве реактора в его распоряжении имеется набор колб (емкостное оборудование), возможности интенсификации процессов в которых ограничены. Все это снижает производительность труда экспериментатора, ограничивает область исследований. В настоящее время появилась тенденция создания универсальных лабораторных установок для получения химических веществ.

Цель настоящей работы — создание одной из таких установок: лабораторного универсального рециркуляционного модуля (УРМ) для проведения реакционных и тепломассообменных процессов в системах газ—жидкость, жидкость—жидкость—инертный газ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УРМ предназначен для проведения исследований с целью разработки технологических процессов получения химических



Лабораторный УРМ

веществ, а также для наработки небольших их количеств в лабораторных условиях.

Основными аппаратами УРМ (рисунок) являются многофункциональный реакционный теплообменный аппарат (РТМА) 18 с рубашкой 16, две рециркуляционные емкости (РЕ) 11, дозатор 17, холодильник 1 и разделительный сосуд 3. Обвязка этих аппаратов осуществлена таким образом, что обеспечивается возможность проведения всех процессов в режиме рецикла реагентов. Для этого предусмотрено два рециркуляционных контура. Первый, предназначенный для рецикла жидких компонентов, включает РТМА и соединенные с ним параллельно две РЕ. По этому контуру жидкая составляющая общего потока из РЕ под действием собственной массы по гидрозатворной трубке поступает в смешительную камеру РТМА, куда подается инертный газ (если процессы не сопровождаются кипением). В изогнутом нижнем конце контактной трубки РТМА происходит диспергирование жидкости газовым потоком, после чего газожидкостный поток поднима-

ется вверх по контактной трубке в режиме всплывающей пленки, пенном или снаряжном режиме, поступает в сепарационную камеру 13 РТМА и далее через трехходовой кран 10 в одну из РЕ под слой жидкости в ней. Барботируя через слой жидкости, инертный газ через краны 7 поступает в холодильник 1 и оттуда в атмосферу. Если процессы сопровождаются кипением реагентов или выделением газовой фазы в результате химической реакции, подача инертного газа необязательна. В этом случае движение потока вверх по контактной трубке осуществляется за счет собственных паров или газов, образующихся в самой контактной трубке.

При необходимости отделения от потока паровой фазы и ее конденсации с последующим возвращением в реакционную зону подключают второй рециркуляционный контур по паровой фазе с холодильником и разделительным сосудом. При этом пары или газы, отделившиеся в сепарационной камере через каплеотбойник 14 и кран 9, поступают в холодильник, где конденсируются и стекают в разделительный сосуд, работа которого с помощью трехходовых кранов 4 и 5 может быть обеспечена в одном из трех режимов: с обратным холодильником, с разделением азеотропных смесей и возвратом одного из компонентов в зону реакции, с прямым холодильником. Так, при соединении краном 5 разделительного сосуда с первым рециркуляционным контуром или с приемником конденсата 6 обеспечивается его работа в режиме с обратным или прямым холодильником соответственно. Кранами 4 и 5 верхний или нижний слой разделившейся в сосуде 3 азеотропной смеси направляют в рециркуляционный контур с одновременным отводом другого слоя в приемник конденсата.

Параллельное включение в рециркуляционный контур двух РЕ обеспечивает возможность приготовления промежуточных рециркуляционных смесей с их временным хранением в одной из РЕ и последующей дозировкой в рециркуляционный контур, а также работу модуля в непрерывном режиме. Для качественной дозировки рециркуляционной смеси в РЕ подают сжатый газ через кран 8. С той же целью подают сжатый газ и в дозатор через кран 19. С помощью крана 15 можно соединить УРМ с другими модулями, блоками или отдельными аппаратами для последующей обработки реакционных смесей. Краны 22 открывают для полного опорожнения модуля.

Таким образом, все процессы в модуле реализуются в режиме рециркуляции реакционной смеси в замкнутом контуре. Движение потоков осуществляется по принципу Эрлифта либо с подачей инертного газа, либо с использованием паров и газов, образующихся в контактной трубке РТМА.

В качестве РТМА в описанной схеме использован однотрубный аппарат для проведения реакционных и тепломассо-

обменных процессов [2], но может быть использован и любой другой вертикальный прямоточный аппарат. Непременным условием при его выборе является минимальное гидравлическое сопротивление, поэтому аппараты, секционированные по высоте тарелками с распределительными устройствами, имеющие значительные гидравлические сопротивления, для использования в данной схеме непригодны. Условием эффективной работы УРМ является обеспечение относительно больших скоростей движения потоков в рециркуляционном контуре, что обуславливает и большую кратность рециркуляции. Это условие выполняется при определенном соотношении площадей поперечных сечений участков рециркуляционного контура. Условием стабильной работы рециркуляционного контура, исключающим обратное движение потоков в нем, является обеспечение высоты сплошного столба жидкости в гидрозатворной трубке, на уровне не менее $2/3$ высоты контактной трубки.

УРМ, как уже отмечалось, предназначен для проведения газожидкофазных процессов, однако в нем могут проводиться и процессы с участием твердой фазы, которая вводится в систему как катализатор или один из реагентов и сохраняется в твердом виде до конца процесса или появляется как продукт реакции. При этом необходимо соблюдение ряда условий: отношение твердой фазы к жидкой должно быть не более $1/10$; твердая фаза должна быть мелкодисперсной, а скорость движения потока в рециркуляционном контуре должна быть достаточной, чтобы исключить седиментацию частиц в нем. Вывод реагирующих смесей из модуля для отделения твердой фазы осуществляется через краны 8 или 9.

В УРМ можно осуществлять различные реакционные химические, а также массообменные процессы экстракции, ректификации, абсорбции, десорбции, дистилляции, азеотропной ректификации, кристаллизации и другие в любой последовательности.

В модуле могут быть широко использованы приемы режимно-технологической и аппаратно-конструктивной интенсификации процессов [3]. Основным из них является рециркуляция реагирующей системы в режиме интенсивной турбулизации потоков. Кроме этого, использован прием гетерогенизации системы вводом инертной газообразной фазы или использованием в качестве таковой собственной паровой фазы. Используются также режим всплывающей пленки жидкой фазы, что интенсифицирует как тепло-, так и массообменные процессы, пульсация потоков при восходящем движении их в контактной трубке, соударения струй в РЕ, а также дополнительный барботаж в РЕ. Одновременное применение всех этих приемов способствует существенной интенсификации процессов. Так, по данным лабораторных исследований, время,

затрачиваемое на проведение реакционных процессов, в УРМ в 6—10 раз меньше, чем при осуществлении реакций в емкостном аппарате. Такое сокращение длительности процессов значительно повышает выход готового продукта, поскольку приводит к снижению образования побочных продуктов и в первую очередь смолистых веществ и полимеров.

В УРМ предпочтительно проведение процессов, компоненты которых отличаются термолабильными свойствами, так как основная часть реакционной массы находится в необогреваемой РЕ и не подвергается длительному воздействию высоких температур, вызывающих полимеризацию, разложение или осмоление этих компонентов. Температурному воздействию подвергается лишь небольшая часть реакционной массы при кратковременном прохождении через контактную трубку РТМА. Это обстоятельство способствует лучшему сохранению термолабильных компонентов смеси в течение всего времени ведения процесса.

Предлагаемый модуль компактен, прост в изготовлении и удобен в эксплуатации, включает в себя минимальное количество аппаратов, может быть изготовлен из стекла в любой стеклодувной мастерской, что делает его доступным для применения в любой заводской или научно-исследовательской лаборатории. Весьма существенным его преимуществом является отсутствие механических перемешивающих устройств с электроприводом, что снижает пожаро- и взрывоопасность установки.

Работоспособность предлагаемого модуля и эффективность его работы проверены на лабораторных установках, на опытно-промышленной установке при производстве ряда веществ в подотрасли химических реактивов.

В качестве примера рассмотрим использование модуля для проведения процесса азеотропной этерификации молочной кислоты с получением этилового эфира молочной кислоты.

В одну из РЕ 11 загружают молочную кислоту, этанол и бензол в требуемом соотношении. В дозатор 17 загружают катализатор — минеральную кислоту. В рубашку 16 РТМА подают теплоноситель с температурой 140—150 °С. Краном 2 соединяют УРМ с атмосферой, краны 5 и 9 закрывают, краном 10 соединяют данную РЕ с РТМА, открывают соответствующий кран 7, краном 4 соединяют сосуд 3 с рециркуляционным контуром. В рубашку холодильника 1 подают холодную водопроводную воду. После этого открывают кран 12 на нижнем спуске РЕ, создавая тем самым рециркуляцию смеси в контуре. При этом легкокипящие компоненты смеси бензол и спирт интенсивно вскипают в контактной трубке и, поднимаясь вверх в режиме интенсивной турбулизации, увлекают за собой жидкую часть потока. После достижения устойчивой рециркуляции смеси краном 19 создают небольшой подпор га-

за в дозаторе 17, осуществляя дозировку минеральной кислоты через кран 20 в рециркулирующую смесь с заданной скоростью. В контактной рубке происходит синтез эфира. Из РТМА жидкость и пары попадают снова в РЕ под слой жидкости. Пары частично конденсируются, нагревая жидкость, а вторичные пары тройного азеотропа через кран 7 поступают в холодильник, конденсируются и стекают в разделительный сосуд 3, где разделяются на два слоя. После заполнения сосуда до перелива верхний слой, представляющий собой смесь бензола со спиртом, через кран 4 поступает в рециркуляционный контур и снова участвует в процессе. Нижний водный слой с помощью крана 5 спускают в приемник конденсата 6. Таким образом процесс ведут до прекращения водоотделения в сосуде 3. Затем остатки водного слоя сливают в приемник 6, после чего приемник заменяют. Открывают кран 9 и из рециркулирующей смеси отгоняют бензол и остатки спирта. В конце отгонки собственных паров для обеспечения рециркуляции может быть недостаточно, поэтому в смесительную камеру 21 через кран 19 подают инертный газ. Окончательную отгонку можно проводить под вакуумом, для чего кран 2 переключают на вакуумную линию и отгонку ведут при остаточном давлении $(0,06 \pm 0,02)$ МПа. По окончании отгонки приступают к фракционной разгонке эфира под вакуумом (25—30 мм рт. ст.). Предгон отбирают в отдельные приемники при температуре в парах до 65 °С, готовый продукт — при 65—90 °С. По окончании процесса промывают модуль водой при рециркуляции ее в контуре. Оборудование и коммуникации УРМ осушают азотом, подогретым в РТМА.

Использование УРМ для азеотропной этерификации молочной кислоты позволило сократить время синтеза с 25 (в емкостном аппарате) до 3—4 ч. Существенным преимуществом УРМ оказалось и повышение селективности процесса, что позволило в 2 раза снизить образование полимеров молочной кислоты и смолистых веществ и повысить тем самым в 1,5 раза выход целевого продукта. Таким образом, очевидна целесообразность использования УРМ для проведения процессов, реагенты которых имеют термолабильные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Правдин П. В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. М.: Химия, 1978.
2. А. с. 1255158 СССР, МКИ⁴ В 01 D 3/30.
3. Задорский В. М. Интенсификация газожидкостных процессов химической технологии. Киев: Техника, 1979.

УДК 65.011.56 : 658.8
54.41 : 658.8

АВТОМАТИЗАЦИЯ ФУНКЦИЙ УПРАВЛЕНИЯ СБЫТОМ В ПОДОТРАСЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАНКА ДАННЫХ «РЕАКТИВ»

Е. И. ГАРАНИНА, А. Ю. МАЗУРЕНКО

Химические реактивы широко применяются в качестве чистого технологического сырья во многих отраслях народного хозяйства, определяющих темпы научно-технического прогресса. Своевременное обеспечение ими значительно сокращает сроки научных исследований, поэтому увеличение выпуска и расширение ассортимента химических реактивов приобретает большое народнохозяйственное значение.

Для решения этой проблемы необходимо осуществление комплекса организационно-экономических мероприятий по стимулированию производства химических реактивов, укрепление материально-технической базы сбытовой сети В/О «Союзреактив», широкое внедрение системы оптовой торговли химическими реактивами, что возможно лишь на базе широкого применения ЭВМ в управлении сбытом химических реактивов.

АСУ сбытом химических реактивов представляет собой трехзвенную функциональную подсистему в системе АСУ «Реактив» [1].

В соответствии с основными функциями, реализуемыми при управлении АСУ сбытом, более 8 лет назад разработан комплекс задач «Учет потребности народного хозяйства в химических реактивах» и «Учет наличия химических реактивов на складах ПСК»*. В настоящее время технология функционирования этого комплекса не соответствует современным требованиям, информационное обеспечение «не стыкуется» с банком данных (БД) «Реактив» на основе СУБД «ИНЕС». Все это приводит к определенным трудностям при промыш-

* ПСК — производственно-сбытовые конторы.

ленной эксплуатации названного комплекса, в связи с чем возникла необходимость в разработке логической структуры такого БД, который содержал бы всю необходимую информацию о реактивах и химически чистых веществах, потребителях и потребности, объемах производства и нормах и т. д. При этом он должен являться не только информационной основой для уже функционирующих задач, но в нем должны быть предусмотрены возможности дальнейшего развития, расширения хранимой информации.

На этапе проектирования логической структуры БД «Реактив» службами и подразделениями НПО «ИРЕА» совместно с В/О «Союзреактив» определены основные поля, множественные поля, периодические группы информации, которые составили основу БД. При его разработке учитывалась также потребность в информационном обеспечении целого круга задач по дальнейшей автоматизации функций управления сбытом.

Поскольку опробованная ранее СУБД иерархического типа «ИНЕС» имела ряд недостатков, принято решение создать файловый БД, ориентированный на использование СУБД «ADABAS», которая позволяет легко модифицировать структуру БД: создавать и удалять информационные наборы данных (файлы), назначать и удалять дескрипторы (ключи), добавлять и уничтожать поля. Кроме того, СУБД «ADABAS» оснащена языком высокого уровня Natural, что существенно упрощает и ускоряет процесс разработки математического обеспечения комплексов задач [2].

Разработанный БД «Реактив» представлен в настоящее время следующими связанными между собой файлами (рис. 1):

общего назначения («Реактив», «Справочники», «Объемы»);

функционального назначения («Потребность—фонды», «Заявки», «Ведомость распределения»).

Файлы общего назначения используются во всех комплексах задач и носят справочно-информационный характер.

Файлы функционального назначения содержат информацию, ориентированную на АСУ сбытом.

Подробное изучение структуры файлов БД не является целью данной статьи, поэтому остановимся лишь на информации, имеющейся в файле «Реактив», и определим ее потенциальных пользователей.

Информация, содержащаяся в файле «Реактив»

1. Код продукта (Д*).

2. Синонимы — множественное поле, содержащее до пяти возможных синонимов.

* Символом «Д» помечены поля файла «Реактив», которые являются дескрипторами, т. е. по значениям этих полей можно осуществлять поиск и формировать запросы.

3. Наименование реактива (краткое, содержит до 120 символов).
4. Прейскурантный номер.
5. Алфавитный номер (Д).
6. Признак договорной цены (имеет место у записей с кодом реактива, на который установлена договорная цена) (Д).
7. Цена.
8. Код единицы измерения (имеется в виду код единицы измерения, на которую установлена цена).
9. Квалификация.
10. ГОСТ, ТУ.
11. Срок действия ТУ (число, месяц, год включительно).
12. Код распределения (Д), устанавливает принадлежность реактива к одной из следующих групп:
 - 010, 020 — основной план (отдел сбыта органических или неорганических реактивов);
 - 910 — не вырабатывается;
 - 930 — импорт;
 - 940, 950 — прямые связи;
 - 960; 970 — оптовая торговля.
13. Код группы (Д), устанавливает принадлежность реактива к одной из следующих групп:
 - химические реактивы;
 - люминофоры;
 - стандарт-титры;
 - фильтры;
 - сорбенты и хроматографические носители;
 - наборы химических реактивов;
 - бумаги реактивные и индикаторные;
 - монокристаллы;
 - ферриты и сегнетопъезоэлектрики;
 - техническая продукция;
 - импорт;
 - прочая продукция.
14. Комментарий, содержит конкретную информацию о реактиве, например, реактив не вырабатывается из-за отсутствия сырья.
15. Код (Д) завода-изготовителя (если продукт выпускается несколькими заводами, то все они фиксируются в периодической группе).
16. Последний год и последний объем выпуска — периодическая группа (Д).
17. Признак централизации (Д).
18. Срок годности реактива.
19. Код направления использования — множественное поле, содержащее информацию об областях применения реактива.
20. Год и фактический выпуск за 5 лет: динамика фактического выпуска реактива по годам.
21. Год и перспективная потребность: информация о перспективной потребности в данном реактиве на 15 лет.
22. Общая потребность на год: суммарная потребность всех потребителей.
23. Баланс на год: разница между планом производства и тем, что выделено потребителям на данный момент.
24. Общий план на год: суммарный план всех заводов-изготовителей.
25. Брутто-формула реактива.
26. Структурная формула реактива.
27. Физико-химические свойства.

Файл «Реактив» можно пополнять новыми полями, а значит, и новой информацией по мере возникновения в этом потребности. Уже сейчас информация, содержащаяся в файле

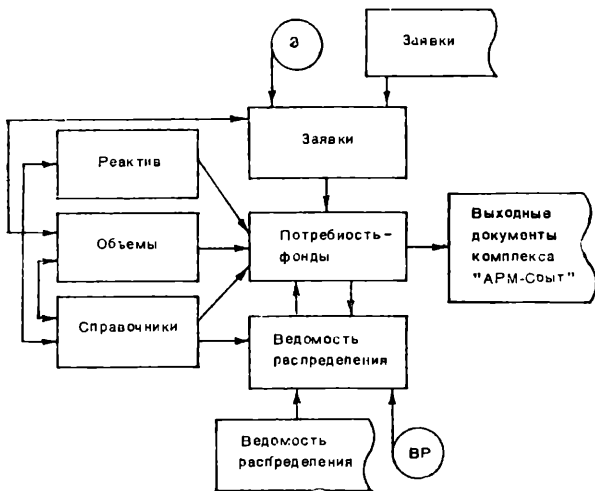


Рис. 1. Взаимосвязь файлов БД:

□ — файл; □ — документ; (З) и (ВР) — магнитные ленты, содержащие «Заявки» и «Ведомость распределения»

«Реактив», может быть использована технико-экономически и химико-технологическими подразделениями НПО «ИРЕА», а также аппаратом управления НПО «ИРЕА» и В/О «Союзреактив».

Создание в БД файлов функционального назначения позволило перевести ранее функционировавший комплекс задач «Учет наличия химических реактивов на складах ПСК» и «Учет потребности народного хозяйства в химических реактивах» на новую, современную технологию. Функции управления сбытом, реализованные при эксплуатации этого комплекса, детально рассмотрены в [1], поэтому остановимся подробнее на тех из них, автоматизация которых стала возможна на базе использования файлов БД «Реактив» (рис. 2).

В результате функционирования задачи «Учет потребности народного хозяйства в химических реактивах» формируются сводные данные, которые являются основой для планирования производства химических реактивов на предстоящий период и их распределения (перераспределения) (рис. 3).

Проведенный анализ работ по распределению химических реактивов, а также анализ информационного обеспечения показали, что распределение фондов, балансировка, доведение фондов до потребителей представляют собой трудоемкий процесс, требующий выписки всевозможных документов, обработки и агрегирования больших объемов информации. Рутин-

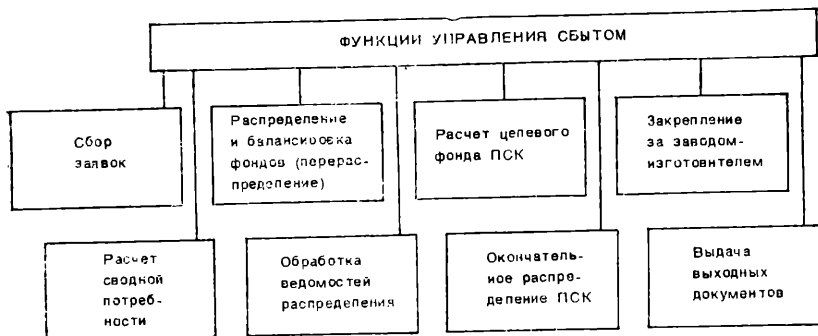


Рис. 2. Функции управления сбытом, реализуемые с помощью ЭВМ

ная работа такого рода занимает ~80% фонда рабочего времени инженеров отдела сбыта, поэтому необходимо и возможно автоматизировать функции распределения с использованием ресурсов ЭВМ ЕС 1045 и БД «Реактив». С этой целью в ООЭСУ разработан и сдан в опытную эксплуатацию комплекс задач «Автоматизированное рабочее место работника отдела сбыта» («АРМ-Сбыт»), который входит в подсистему АСУ сбытом химических реактивов.

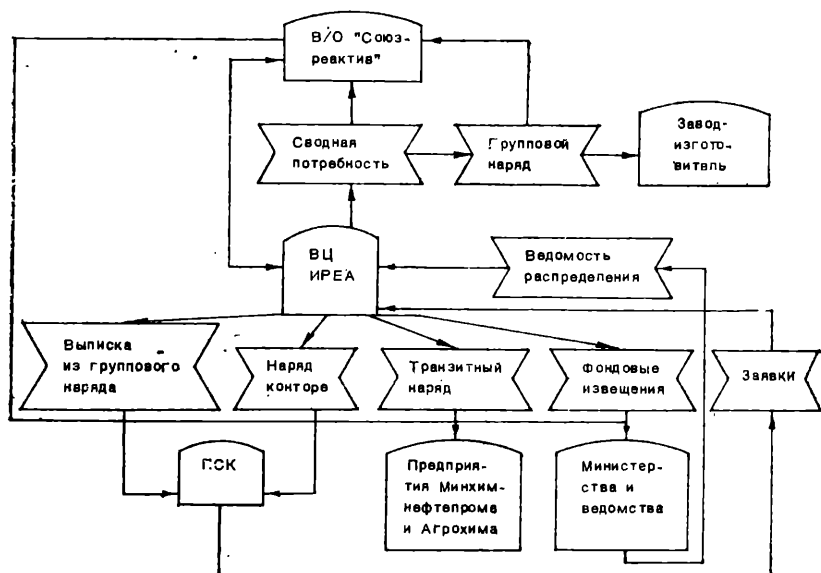


Рис. 3. Документооборот, связанный с распределением химических реактивов

Объектом управления комплекса задач являются отделы сбыта Союзреактива. Основными целями решения этого комплекса являются формирование в диалоговом режиме на машинных носителях картотеки распределения фондов между потребителями, формирование файла «Потребность—фонды», диалоговая корректировка-балансировка фондов («выделено» не должно превышать плана производства), выдача всевозможных документов по формам Госснаба СССР.

Для пользователя (сотрудника отдела сбыта) комплекс представлен совокупностью файлов и автоматизированных функций, оперирующих этими файлами.

Используя опыт работы по распределению фондов и применяя набор справочной информации, инженер отдела сбыта с помощью автоматизированных функций осуществляет распределение (корректировку) и ввод информации на магнитные носители.

Комплекс задач «АРМ-Сбыт» позволяет автоматизировать следующие функции управления сбытом:

распределение и балансировка фондов (перераспределение);

обработка и контроль ведомостей распределения;

расчет целевого фонда (ПСК);

окончательное распределение ПСК;

закрепление за заводом-изготовителем;

выдача выходных документов.

При функционировании комплекса предусматриваются формирование и печать документов, разработанных с учетом утвержденных форм Госснаба СССР (таблица).

«АРМ-Сбыт» предусматривает выдачу двух форм функционального назначения: «Свод для окончательного распределения конторам» (форма, несущая информацию о целевых

Выходные формы комплекса задач «АРМ-Сбыт»

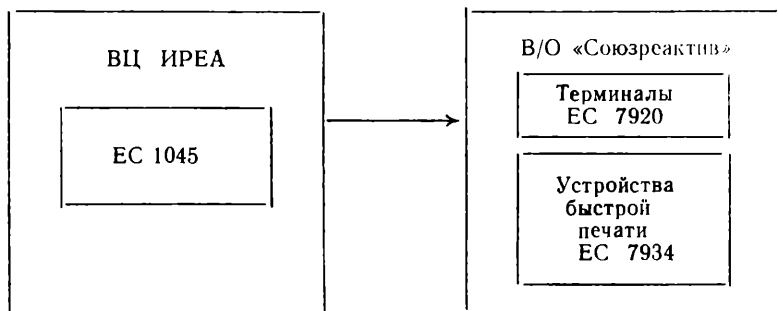
Форма		Пользователи
Код	Название	
ТСО3001 ТСО3002	Фондовое извещение Изменение фондового извещения	Министерства, ведомства, Госснаб СССР
ТСО5001	Наряд на поставку продукции	Предприятия Минхимнефтепрома и Агрохима, госснабы республик (кроме РСФСР), территориально закрепленные за конторами Союзреактива
ТСО5006	Изменение наряда на поставку продукции	
ТСТ5001 ТСТ5006	Транзитный наряд Изменение транзитного наряда	То же
ТСО5009	Групповой наряд на поставку продукции	ПСК, заводы-изготовители, отделы сбыта Союзреактива

Форма		Пользователи
Код	Название	
ТСО5010	Изменение группового наряда на поставку продукции	ПСК, заводы-изготовители, отделы сбыта Союзреактива
ТСО5014	Выписка из группового наряда на поставку продукции	ПСК, отделы сбыта Союзреактива

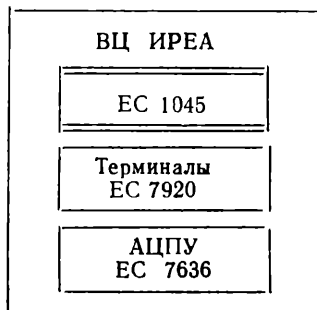
фондах ПСК), «Сведения о наличии транзита и отказа в документе „Ведомость распределения“».

При разработке комплекса «АРМ-Сбыт» предусмотрено 2 возможных варианта работы:

при наличии канала связи «ИРЕА—Союзреактив» — распределение (перераспределение) фондов, производится на базе удаленных терминалов ЕС 7920. На базе ЕС 1045 предусмотрена возможность частичной выдачи выходных форм на устройствах быстрой печати ЕС 7934:



без канала связи — процесс распределения (перераспределения) фондов и обработка Ведомости распределения проводятся полностью в ВЦ ИРЕА:



Работа комплекса «АРМ-Сбыт» построена на использовании СУБД «ADABAS» версия 4.1.

Функционирование «АРМ-Сбыт» обеспечивают следующие файлы: «Реактив», «Потребность—фонды», «Справочники», «Ведомость распределения», «Объемы».

Таким образом, создание БД «Реактив» позволило не только перевести на современную технологию ранее функционировавший комплекс задач, но и сделало возможным автоматизировать функции управления сбытом, которые отличались особенной трудоемкостью, а именно функции распределения (перераспределения) фондов и оформления сбытовой документации. Функционирование комплекса задач «АРМ-Сбыт» позволяет освободить сотрудников отделов сбыта В/О «Союзреактив» от рутинной работы, снизить трудозатраты в 8—10 раз, что способствует повышению эффективности работы по обеспечению реактивами и особо чистыми веществами всех регионов страны.

Необходимо отметить также, что в результате функционирования комплексов задач «Учет потребности народного хозяйства в химических реактивах» и «АРМ-Сбыт» БД «Реактив» пополняется ценной информацией о потребности и потребителях того или иного реактива, степени их удовлетворенности, формируется динамика потребности, определяются направления использования химических реактивов и особо чистых веществ.

Информация, содержащаяся в БД «Реактив», предназначена также для эффективного использования функциональными службами и подразделениями НПО «ИРЕА» и В/О «Союзреактив» в виде различных запросов, справочников, сводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лапшин Ю. Г. и др. Экономика и АСУ сбытом химических реактивов: Обз. информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1986. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
 2. Мартин Дж. Организация баз данных в вычислительных системах. М.: Мир, 1980.
-

АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО АССОРТИМЕНТА КОМПЛЕКСОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Т. В. ЛИТВИНОВА, К. И. ПОПОВ, В. Я. ТЕМКИНА

Комплексоны, комплексонаты металлов и композиции на их основе широко применяются в настоящее время во многих областях науки, техники, в сельском хозяйстве, медицине и др. [1]. Решение с помощью комплексонов широкого круга проблем требует в каждом конкретном случае применения оптимально действующих лигандов или композиций на их основе.

Возможности расширения использования комплексонов в значительной мере определяются существующим ассортиментом промышленно освоенных реагентов, который, в свою очередь, является результатом обширных фундаментальных исследований синтеза хелантов и их свойств. Таким образом, национальный ассортимент комплексонов и их производных является индикатором степени развития как химии, так и технологии производства и применения хелантов.

Нами проведен анализ состояния и развития отечественного ассортимента комплексонов и их производных на основе действующей нормативно-технической документации [2] и зарубежного ассортимента на основе каталогов 22 ведущих зарубежных фирм.

Суммарный торговый отечественный и зарубежный ассортимент комплексонов и комплексонатов, условно называемый «мировым», включает в настоящее время 190 наименований без учета квалификаций. Среди зарубежных фирм наиболее широкий ассортимент (57 наименований) имеет фирма ICN (США). Далее следуют фирмы США «Pfaltz and Bauer, Inc.» (45 наименований) и «Aldrich» (38 наименований). Крупнейшие по выпуску реактивов фирмы Японии «Tokyo Kasei» и «Wako» имеют равный ассортимент, включающий 46 наиме-

нований. Среди фирм Западной Европы наибольший ассортимент у фирмы «Fegak» (Западный Берлин): 51 наименование.

Ассортимент комплексонов и комплексоноватов, выпускаемых в СССР, насчитывает в настоящее время 130 наименований*, что значительно превышает ассортимент большинства зарубежных фирм, а также суммарный зарубежный ассортимент, включающий 115 наименований.

Кроме того, отечественный ассортимент характеризуется оригинальностью: в его состав входит довольно большое количество комплексонов, выпускаемых только в СССР, в том числе фосфор- и серосодержащие, а также комплексоны ароматического ряда, например, полиалкиленполиаминоди- и тетраалкилфосфоновые кислоты, содержащие различные алкильные группы, а также гидроксигруппы. Последние включены либо в алкилдиаминный фрагмент, либо в боковую алкильную группу. Интересны лиганды, сочетающие фосфовую и карбоксильную группы, как симметричного, так и асимметричного строения. Дифосфовые кислоты представлены рядом лигандов, содержащих одновременно гидроксо- и аминогруппы.

Фосфорсодержащие комплексоны являются ценными реактивами аналитического и технологического назначения [1, 3].

Комплексоны ароматического ряда — производные бензола, нафталина, стильбена и других сопряженных систем составляют группу ценных чувствительных и избирательных фотометрических и люминесцентных реактивов и металл-индикаторов [1].

Серия реакционноспособных комплексонов на основе вторичных аминов представляет безусловный интерес в качестве реагентов органического синтеза, используемых для создания более сложных лигандов.

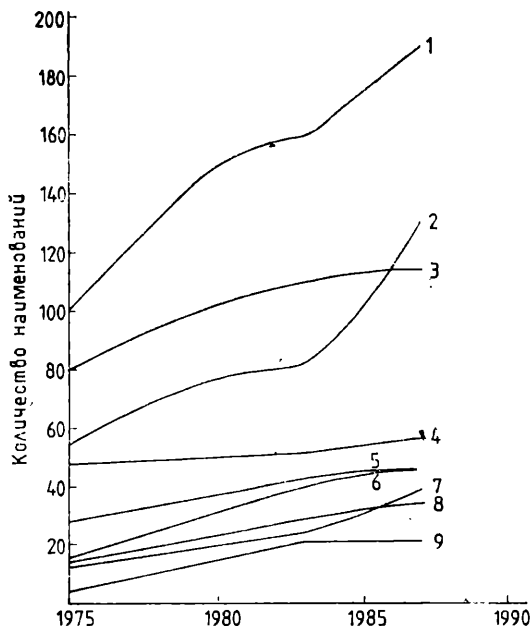
Комплексоны, содержащие в качестве основного атома атом S, ценны благодаря проявляемой избирательности к катионам IV аналитической группы [1].

Заслуживает внимания группа комплексоноватов биометаллов на основе фосфорсодержащих лигандов, применяемых в сельском хозяйстве [4].

Значительный интерес представляет динамика развития ассортимента и в количественном, и в качественном отношении, характеризующая основные тенденции исследований в области химии и применения комплексонов.

Суммарный отечественный и зарубежный ассортимент комплексонов и комплексоноватов вырос за последние 10 лет в ~2 раза (рисунок). Суммарный зарубежный ассортимент увеличился за этот период в ~1,5 раза. Темпы роста ассортимента отдельных фирм различны. Ведущие фирмы, такие, как ICN и «Fegak», придерживались определенного количественного уровня наименований комплексонов (50); ассортимент

* С учетом заказного ассортимента.



Динамика развития торгового ассортимента комплексонов:

1 — во всем мире; 2 — в СССР; 3 — за рубежом; 4—9 — по отдельным фирмам: 4 — ICN, 5 — Tokyo Kasei; 6 — Wako, 7 — Aldrich, 8 — Sigma, 9 — EGA

других фирм, таких, как «Aldrich», «Sigma» (США), EGA (ФРГ) и «Wako» (Япония), вырос почти в 2 раза.

Анализ данных, приведенных в каталогах этих фирм, и данных «Chemical Abstracts» показал, что увеличение ассортимента произошло в том числе за счет некоторых практически значимых комплексонов, таких, как этилендиамино-N,N-бис(о-гидроксифенилуксусная), этиленгликольбис(2-аминоэтил)тетрауксусная, 1,3-диамино-2-гидроксипропантетрауксусная, 1,2-диаминопропантетрауксусная кислоты.

В настоящее время зарубежный ассортимент пополнился принципиально новыми реагентами комплексоного типа. Так, фирмы ICN, «Aldrich», «Sigma» (США) и «Fluka» (Швейцария) производят специфические хелатирующие реагенты типа этиленгликольбис(2-аминоэтил)тетрауксусной кислоты для связывания Ca^{2+} , такие, как Quin II, Quin II-AM, INDO и FURA 2, ВАРТА, последний отличается способностью связывать внутриклеточный Ca, что дает возможность использовать его в иммунохимическом анализе.

Новейшим реагентом является производное диэтилентриаминопентауксусной кислоты (ДТПА) — α, α -бис(биоцитин-амид) — хелатирующий агент, производимый фирмой «Sigma», который, подобно диангидриду ДТПА, имеющемуся в отечественном ассортименте и в ассортименте зарубежных фирм «Aldrich» и «Sigma», используется в биологии и медицине для связывания различных протеинов.

Фирма «Aldrich» пополнила свой ассортимент новыми реагентами для ЯМР-спектроскопии (динатриевые соли диэтилентриаминопентаацетатов железа(III) и хрома(III)).

В большой степени рост ассортимента происходит за счет выпуска различных солей и комплексов ранее известных комплексонов, таких, как ЭДТА, ДТПА, нитрилотри(метилфосфоновая) (НТФ), гидроксиптицидилодифосфоновая (ОЭДФ) кислоты.

Производится все большее число композиций целового назначения на основе комплексонов; часть композиций содержит катион металла и представляет собой систему разнолигандного комплекса, вступающего в конкурентные реакции при использовании в реальной системе. Иной принцип действия характерен для композиций, представляющих собой смесь лигандов определенного состава, которые способны образовывать разнолигандные комплексы в процессе взаимодействия с катионами металла, находящимися в реальной системе. Созданы отечественные композиции ингибиторов ДПФ-1 и фосфанол для нефтяной и металлургической промышленности, препараты ЭНА, ОЭ-1, десорбент-А, травитель 1 для полупроводниковой промышленности.

Рост ассортимента происходит также за счет появления новых квалификаций реактивов в соответствии с их узкоцелевым назначением. Если 10 лет назад комплексоны имели 3 категории качества (ч., ч. д. а. и х. ч.), то теперь число квалификаций возрастает в соответствии с требованиями науки и практики и достигает у ряда фирм шести. В СССР НТФ, например, выпускается в виде 50%-ного раствора, 97%-ная НТФ — влажная и НТФ — термостойкая, ОЭДФ выпускается четырех квалификаций в соответствии с потребностями народного хозяйства.

Возрастают требования к чистоте комплексонов. Так, широкое внедрение в практику инструментальных методов анализа требует специально очищенных реактивов, например, для атомно-абсорбционной и ЯМР-спектроскопии, для медицинской диагностики, для некоторых задач аналитической химии и биотехнологии. Например, фирма «Koch—Light Laboratories Ltd.» (Англия) производит тринатриевую соль ОЭДФ квалификации «puriss» с содержанием основного вещества 99%, что соответствует требованиям, предъявляемым к радиофармацевтическим реагентам.

Многие зарубежные фирмы, такие, как «J. T. Baker», «Eastman Kodak Company» (США), «Merck», «Riedel-de Haën» (ФРГ), «Ferak» (Западный Берлин), BDH, «Koch—Light Laboratories Ltd.» (Англия), «Fluka», UCB (Швейцария), «Prolabo» (Франция), «Carlo Erba» (Италия), выпускают комплексоны с содержанием основного вещества $>99\%$ и с широким спектром лимитированных примесей. Такая же тенденция наблюдается и в отечественном ассортименте.

К особенностям современного развития ассортимента комплексообразующих реагентов следует отнести выпуск большого числа готовых форм, непосредственно используемых потребителем. В основном это композиции на основе комплексонов, как правило, в виде растворов определенной концентрации. Кроме того, осуществляется выпуск наборов как аналитического, так и технологического назначения.

В целом суммарный ассортимент комплексонов и комплексонатов имеет тенденцию к увеличению как за счет синтеза новых аминокарбоксилатных и фосфорсодержащих комплексонов, так и за счет создания композиций на основе известных комплексонов в соответствии с требованиями науки и техники. Одним из основных направлений дальнейшего развития ассортимента будет включение в него комплексонов и комплексонатов металлов особой чистоты.

Представленные данные убедительно свидетельствуют о неослабевающем внимании ученых и практиков к проблеме комплексонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.
 2. Химические реактивы и высокочистые химические вещества: Каталог. М.: Химия, 1990.
 3. Дятлова Н. М. и др. Применение комплексонов для отмывки и ингибирования солеотложений в различных энерго- и теплосистемах: Обз. информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1986. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
 4. Дятлова Н. М. и др. Применение комплексонов в сельском хозяйстве: Обз. информ. / ИРЕА. М.: НИИТЭХИМ, 1984. — (Сер. «Реактивы и особо чистые вещества»).
-

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПЕРТНЫХ СИСТЕМ В РАБОТЕ РУКОВОДИТЕЛЕЙ ФИНАНСОВО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ СЛУЖБ ПРЕДПРИЯТИЙ

В. С. ЕФРЕМОВ, И. В. ФОМИН

Экспертные системы представляют собой программы для ЭВМ, реализующие процесс поиска решения плохо структурированных задач, задач с неявно выраженными условиями или эвристическими алгоритмами решения. В процессе принятия управленческих решений экспертные системы должны исполнять информационно-консультационные функции, функции верификации и отладки вариантов решений, предлагаемых пользователем, строить гипотезы относительно возможных решений.

Экспертная система главного бухгалтера (ЭСГБ). Одной из основных функций главного бухгалтера (в соответствии с «Положением о главных бухгалтерах» от 24.01.80 № 59) является организация правильного и своевременного бухгалтерского учета на предприятии и контроль за его осуществлением. Эта деятельность регламентируется многочисленными нормативными актами. Принятие правильного решения в достаточно сжатые сроки может быть затруднено, поэтому ЭСГБ предназначается для:

оперативной информационно-консультационной поддержки по вопросам организации бухгалтерского учета;

анализа непротиворечивости и законодательной обеспеченности принимаемых решений;

получения возможных допустимых вариантов бухгалтерских решений.

Экспертная система главного экономиста (ЭСГЭ). Большое место в деятельности главного экономиста занимает комплексный экономический анализ производственно-хозяйствен-

ной деятельности предприятия. Сложность процедуры такого анализа обусловлена, во-первых, большим числом расчетно-аналитических операций и, во-вторых, динамическим характером анализа. Состав и структура вычислительных моделей, которые могут оказаться необходимыми в процессе анализа, зависят от результатов, возникающих на его предыдущих этапах. Кроме того, решение, на которое стремится выйти или которое оценивает экономист, также предопределяет порядок проведения анализа. Наконец, целый ряд экономико-математических моделей может вызвать затруднения у экономиста из-за отсутствия специальной математической подготовки. Поэтому вычислительный и оптимизационный пакеты прикладных программ должны быть дополнены базой знаний, в которой будут зафиксированы знания, позволяющие оценивать конкретную производственно-экономическую ситуацию и развивать анализ в зависимости от этой оценки.

ЭСГЭ предназначена для проведения экономико-математических вычислений, связанных с оценкой результатов и направлений развития производственно-хозяйственной деятельности предприятия; консультирования по вопросам экономического анализа; определения оптимальной структуры экономического анализа в зависимости от конкретной производственно-экономической ситуации; анализа непротиворечивости и реальности экономических решений.

Организационной формой работы описываемых экспертных систем является интерактивный диалог ЭВМ—пользователь через запросно-ответную систему «меню» с обеспечением необходимой помощи ЭВМ.

Эксплуатация ЭСГБ и ЭСГЭ осуществляется в автономном режиме в составе АРМ главного специалиста. В качестве технической базы могут быть предложены персональный компьютер типа IBM PC XT/AT, а также совместимые персональные ЭВМ.

В основе формализованного представления ЭСГБ и ЭСГЭ лежит понятие формальной продукционной системы. Такая система задается множеством $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, которое называется алфавитом, и множеством базовых правил-продукций $P = \{P_i\}$

$$P_i : A_i P_i \Rightarrow A_j,$$

где A_i и A_j — некоторые слова в алфавите системы. Продукционная система, в которой строится логический вывод, аналогична системе рассуждений человека по правилу «ЕСЛИ ТО».

Структурно экспертная система состоит из шести основных элементов (рис. 1).

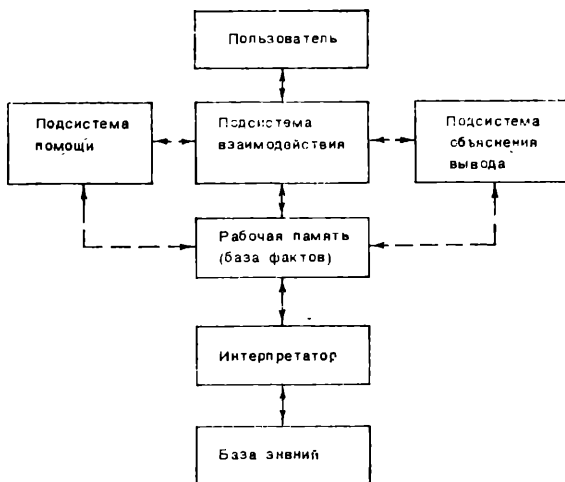


Рис. 1. Структура экспертной системы

Принцип работы продукционной экспертной системы заключается в определении логических цепочек правил, позволяющих пользователю получить удовлетворяющий его факт из той предметной области знаний, в которой работает экспертная система.

Рабочая память экспертной системы представлена множеством A , база знаний — множеством Π . Условие применимости каждого из правил-продукций P_i состоит в одновременном наличии фактов a_{i1}, \dots, a_{is} , т. е. любое P_i из Π имеет вид

$$P_i : a_{i1} \wedge a_{i2} \wedge \dots \wedge a_{is} \rightarrow a_m,$$

где \wedge — знак конъюнкции; a_m — новый факт, выведенный из фактов $a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{is}$.

При программировании экспертной системы для описания состояния рабочей памяти применяют нуль-единичные векторы

$$x = (x_1, x_2, \dots, x_n),$$

где $x_i = 1$, если факт $a_i \in A$ установлен, и $x_i = 0$ — в противном случае.

Правило-продукция P_i переводит состояние x в новое состояние $y = P_i x$ по правилу:
если

$$x_{i1} \wedge x_{i2} \wedge \dots \wedge x_{is} = 1,$$

$$y_m = 1, y_k = x_k \text{ при } k \neq m.$$

Интерпретатор выполняет следующие функции:
 определение подмножества правил, которые удовлетворяются на множестве текущих фактов;
 изменение рабочей памяти в соответствии с этими правилами.

Состояние рабочей памяти экспертной системы, обусловленное фактами, которые сообщил системе пользователь, порождает цепочку логических выводов. На период построения такой цепочки система прерывает диалог с пользователем и возобновляет его только тогда, когда достигается некоторое терминальное состояние (итоговый факт) или система в процессе рассуждений оказывается в тупиковом состоянии. В последнем случае, чтобы продолжить процесс логического вывода, пользователь должен сообщить системе дополнительные факты.

Состав знаний ЭСГБ. ЭСГБ основывается на знаниях из области организации бухгалтерского учета на предприятии. Все эти знания представлены в виде наборов фактов, правил и дерева контекстов. Наборы фактов и правил-продукций для ЭСГБ формируются на основе нормативных актов по организации бухгалтерского учета. Следующий упрощенный пример дает представление о характере этих наборов.

Фрагмент базы фактов ЭСГБ

Обозначение	Наименование
a_1	Смена материально-ответственных лиц
a_2	Кража, ограбление, порча
a_3	Пожар, стихийное бедствие
a_4	Переоценка
a_5	Передача средств кооперативным и общественным организациям
a_6	Основные средства
a_7	Капитальные вложения
a_8	Незавершенное строительство
a_9	Товарно-материальные ценности
a_{10}	Денежные средства
a_{11}	Расчеты и другие статьи баланса
a_{12}	на 1.01 отчетного года
a_{13}	1 раз в год
a_{14}	по мере выписок из банка
a_{15}	на момент установления факта действия
a_{16}	Проверка инвентарных карточек
a_{17}	Определение площади, этажности, года постройки и основных материалов
a_{18}	Проверка фактического наличия

Дерево контекстов предопределяет иерархию вопросов ЭСГБ, например, инвентаризация (случай инвентаризации (объекты инвентаризации (сроки инвентаризации + порядок))).

Система ведет диалог в соответствии с этой иерархией. Выйдя на такую предметную область бухгалтерского учета, как инвентаризация, система сначала собирает информацию о случае, затем об объектах и делает выводы о сроках и порядке проведения инвентаризации. На основании известной иерархии вопросов и тех вопросов, которые уже были заданы в диалоге, система динамически строит дерево контекстов. Например, на основании приведенного выше фрагмента базы фактов и иерархии вопросов, а также схемы ответов пользователя будет получено дерево контекстов (рис. 2).

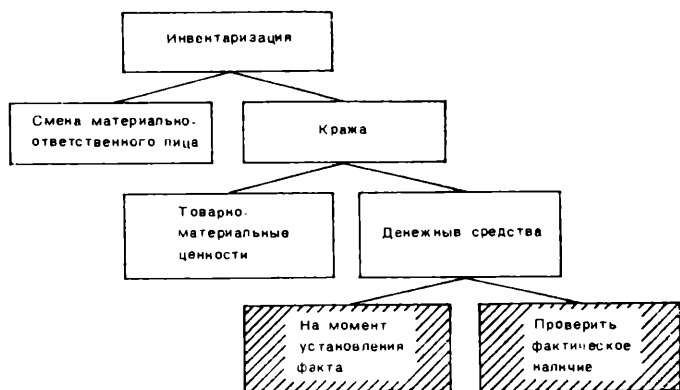


Рис. 2. Дерево контекстов

Вопрос ЭСГБ: Случай — смена материально-ответственных лиц?

Ответ: Нет.

Вопрос ЭСГБ: Случай — кража?

Ответ: Да.

Вопрос ЭСГБ: Объект кражи — товарно-материальные ценности?

Ответ: Нет.

Вопрос ЭСГБ: Объект кражи — денежные средства?

Ответ: Да.

Рекомендации ЭСГБ: На момент установления факта кражи проверить фактическое наличие денежных средств.

Организация объяснений в ЭСГБ. Различаются 3 типа объяснений в зависимости от вопроса пользователя: КАК система пришла к такому выводу? ПОЧЕМУ вывод системы отличается от того, который ей сообщает пользователь? ЗАЧЕМ системе знать то, что она стремится узнать от пользователя в ходе диалога?

Для организации первого типа объяснений система в процессе логического вывода запоминает траекторию своих рассуждений, которую и сообщает пользователю по мере необходимости.

Для организации объяснений второго типа система выполняет обратные логические рассуждения от двух терминальных фактов: ее собственного вывода и вывода, предлагаемого пользователем. Такое рассуждение заканчивается в момент пересечения двух проводимых траекторий, а факт, на котором эти траектории пересекаются, является причиной расхождения выводов. Он и сообщается пользователю в качестве ответа.

На вопрос пользователя: зачем системе знать то, что она стремится от него узнать, система объясняет, какую гипотезу в отношении следующего факта она проверяет.

Состав знаний ЭСГЭ. ЭСГЭ также основывается в первую очередь на базе фактов и множестве правил-продукций. Но ее отличительной особенностью является наличие в базе большого количества процедурных знаний в виде расчетных формул и вычислительных алгоритмов. Интерпретатор, оценивая состояние рабочей памяти системы, подбирает адекватную процедуру экономического анализа, результат выполнения которой потенциально способен вывести систему на новый факт. При этом совсем не обязательно, чтобы установленные к этому моменту факты обеспечивали полный набор исходных данных для этой процедуры. Возможно, что необходимые данные будут запрашиваться самой процедурой.

Порядок вопросов, задаваемых системой, в данном случае предопределяется не деревом контекстов, а специальной управляющей структурой, которая с формальной точки зрения представляет собой двудольный ориентированный маркированный раскрашенный мультиграф. Однако на развитии диалога это не отражается, просто в промежутке между задаваемыми пользователю вопросами система не только оценивает чисто фактографическую информацию в рабочей памяти, но и пытается обработать ее, с тем чтобы результаты вычислений подтолкнули пользователя к сообщению новых фактов, с учетом которых следует развивать экономический анализ.

Управляющая структура ЭСГЭ строится на основе инфологической модели области экономического анализа производственно-хозяйственной деятельности. В этой модели все

показатели, условия и целевые функции через информационные потоки связываются в единый комплекс.

Терминальные факты в ЭСГЭ также имеют одну особенность. Наряду с фактами, имеющими фиксированное содержание, есть факты, содержание которых становится ясным только в результате комплексных вычислений.

ОБРАЗОВАНИЕ БИГОМО- И БИГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРААЦЕТАТОВ И СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ. *Леонтьева М. В., Дятлова Н. М.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 5.

Проведено исследование закономерностей образования бигомо- и бигетероядерных этилендиаминотетраацетатов $M'M''Edta$ и смешанолигандных комплексов на их основе $M'M''X_nEdta$, где $M', M'' = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$, $X = NH_3, En, Imda^{2-}, Nta^{3-}$. Определены константы устойчивости к распаду на моноядерные K_D и константы образования β для всех перечисленных комплексов. Установлено строение комплексов в растворе и твердом виде. Разработан критерий для определения строения комплексов на основе ЭДТА в растворе. Табл. 4, рис. 6, библиогр.: 4 назв.

УДК 547.241'177

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Mo^{VI} С ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. *Толкачева Е. О., Крейнгольд С. У., Гуревич М. З., Дятлова Н. М.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 15.

Методами УФ-спектроскопии и рН-метрии изучено комплексобразование в системе $Mo^{VI}-OЭДФ (H_4L)$ при 25 °С в растворе $NaClO_4$ с ионной силой 0,01 моль/л в интервале рН 3,5—6,0. Показано, что при рН $\sim 5,0$ образуется комплекс состава $(MoO_4^{2-})_p \cdot (H_2L^{2-})_q (H^+)_r$, где $p=2, q=1, r=3$, а при дальнейшем подкислении при рН $\sim 3,5$ к нему присоединяются еще два протона. Рассчитаны значения констант образования комплексов и высказано предположение об их строении. Табл. 3, рис. 4, библиогр.: 19 назв.

УДК 547.415.1.07

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КАРБОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ АМИАКА И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. *Демина Н. П., Каслина Н. А., Цирульникова Н. В., Темкина В. Я.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 22.

Проведено исследование реакции карбоксиалкилирования NH_3 , этилендиамина и диэтилентриамина монохлоруксусной кислотой в присутствии Cu^{2+} и Ni^{2+} . Полученные результаты объяснены с позиций комплексобразования. Рис. 1, библиогр.: 12 назв.

УДК 547.415.1.07

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КАРБОКСИАЛКИЛИРОВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ Fe^{3+} . *Цирульникова Н. В., Демина Н. П., Темкина В. Я.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 26.

Исследовано взаимодействие алифатических аминов с монохлоруксусной кислотой в присутствии Fe^{3+} . Показано, что введение Fe^{3+} в сферу реакции в молярном соотношении Fe^{3+} : амин, равном 1 : 1, по завершении основной реакции способствует дальнейшему взаимодействию непрореагировавших исходных реагентов. Высказано предположение о возможных причинах подобного протекания процесса. Библиогр.: 12 назв.

УДК 547.262.05 : 66.048.3

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ЭТАНОЛА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ. *Егоренко Г. А., Любачевский В. И., Гордеева Е. Л., Цуркова Б. В., Ивлева С. С., Лавренова А. С.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 29.

Показано, что в различных партиях технического абсолютированного этанола массовая доля примесей, %, колеблется: воды 0,1—0,3, бензола 0,02—0,04, этилацетата 0,1—0,3, ацетона, диэтилового эфира и метанола $< 0,005$, алифатических спиртов $C_3—C_5$ $< 0,05$. Для этих примесей соединений изучены статические характеристики процесса ректификационной очистки этанола. Установлено, что трудноудаляемыми примесями являются вода, бензол, этилацетат и 2-пропанол. Исследованы гидродинамические и массообменные характеристики мелких насадок, используемых в качестве контактных устройств ректификационных колонок. Показано, что среди них наиболее эффективной является спирально-призматическая насадка из нихрома размером $2,5 \times 3,0 \times 0,3$ мм. Четкой ректификацией технического абсолютированного спирта можно получить с выходом 70—80% высокочистый этанол, содержащий $< 0,05\%$ воды и $(5—1) \cdot 10^{-4}\%$ органических примесей, при использовании высокоэффективных колонок (≥ 50 ЧЕП) и больших энергетических затратах. Получаемый этанол характеризуется высокой степенью светопропускания в УФ-области: 25, 85 и 98% при 210, 240 и 260 нм соответственно. Табл. 5, рис. 3, библиогр.: 13 назв.

УДК 547.262.05 : 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОГО АБСОЛЮТИРОВАННОГО ЭТАНОЛА ОТ ПРИМЕСИ БЕНЗОЛА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ БАУ. *Егоренко Г. А., Любачевский В. И., Цуркова Б. В., Ивлева С. С., Лавренова А. С.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 41.

Исследована динамика адсорбционной очистки этанола от примеси бензола на активированном угле БАУ при атмосферном давлении и 18—20 °С. Приведены зависимости объема очищенного раствора от количества адсорбента, удельной объемной и линейной скоростей фильтрования исходной жидкости, начальной и конечной концентраций примеси в растворах. Рис. 4, библиогр.: 1 назв.

УДК 546.33'131.05 : 546.151

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ NaCl ОТ I⁻. *Горчаков В. Д., Петров В. Р.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 45.

С целью изучения механизма ионообменной очистки растворов NaCl от I⁻ исследовано влияние степени сшивки полимерной матрицы гелевых сильноосновных анионитов и химического строения анионогенных групп макропористых сильноосновных анионитов на их сродство с I⁻. Установлено, что в случае гелевых анионитов абсолютное возрастание энергии Гиббса для равновесной сорбции микропримеси I⁻ (10^{-4} — 10^{-6} моль/л) из концентрированных растворов NaCl пропорционально увеличению степени сшивки полимерной матрицы. Показано, что селективность сорбции I⁻ возрастает при переходе от гелевых к макропористым анионитам, причем определяющую роль начинает играть химическая структура оиевых групп. Наиболее эффективны аниониты с группами фосфониевых оснований, для которых характерно минимальное электростатическое и максимальное ориентационное взаимодействие с анионом I⁻. Табл. 4, библиогр.: 5 назв.

УДК 541.122.3 : 66.062.785

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ТЕТРАГИДРОФУРАН—ПРИМЕСЬ. Хренникова О. В., Егоренко Г. А., Самсонова Н. И., Семенова Л. В., Родина Г. Л. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 51.

Исследовано равновесие жидкость—пар бинарных систем тетрагидрофурана (ТГФ) с ацетоном, 2-пропанолом, фураном, водой, 1-бутанолом. Для расчета равновесных данных использована модель Вильсона с применением ЭВМ. Для изученных систем определены: состав паровой фазы, коэффициенты активности, коэффициенты разделения. Установлено, что все бинарные системы характеризуются положительным отклонением от закона Рауля, исключение составила система ТГФ—фуран. Система ТГФ—вода образует азеотропную смесь, содержащую 85% ТГФ и кипящую при 337,15 К. Табл. 2, рис. 3, библиогр.: 7 назв.

УДК 541.122.3 : 66.062.89

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ПИРИДИН—ПРИМЕСЬ. Красавин В. Ю., Стяжкин В. Н., Родина Г. Л., Канаева О. А. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 59.

Изучено равновесие жидкость—пар в системах пиридин—бензол, пиридин—тиофен, пиридин—толуол, пиридин—2-пиколин, пиридин—3-пиколин при атмосферном и пониженном давлении. Расчетным и экспериментальным путем определены коэффициенты активности и коэффициенты относительной летучести компонентов в исследуемых системах. Табл. 3, рис. 1, библиогр.: 10 назв.

УДК 547.241'466 : 539.1.04

ЯМР ШИРОКИХ ЛИНИЙ ¹H И ³¹P ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ. Попов К. И. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 67.

Методом ЯМР широких линий ^1H и ^{31}P исследованы поликристаллические образцы ЭДТА, нитрилотриуксусной (НТА), глицил-N,N-ди(метилфосфоновой) (ГФ) кислот и моногидрат этилендиаминотетра(метилфосфоновой) (ЭДФ) кислоты. Показано, что для комплексов аминокислотного ряда внутрикристаллическая подвижность кислотных протонов при 20—25 °С не характерна. Для ГФ и моногидрата ЭДФ, несмотря на высокое относительное содержание фосфоновых групп, подвижность кислотных протонов также не характерна в отличие от исследованной ранее нитрилотри(метилфосфоновой) кислоты. Это дает основания полагать, что трансляционная подвижность протонов не является специфической особенностью фосфоновых групп. Рис. 2, библиогр.: 4 назв.

УДК 541.123.31 : 532.739.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{—NaCl—H}_2\text{O}$ при 25 °С. Луничева Е. Б., Демина Л. А., Факеев А. А. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 71.

Методом растворимости изучена система $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{—NaCl—H}_2\text{O}$ при 25 °С. Установлено, что она относится к простому эвтоническому типу, компоненты системы оказывают взаимное высаливающее действие. Предложена аналитическая методика определения $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - и Cl^- -ионов из одной навески. Табл. 1, рис. 1, библиогр.: 3 назв.

УДК 547.241'466 : 532.739.2

РАСТВОРИМОСТЬ НИТРИЛОТРИАЦЕТАТОВ РЗЭ. Попов К. И., Митрофанова Н. Д., Макаревич Л. А. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 74.

Определена растворимость моонитрилотриацетатов La, Nd и Pr, а также динитрилотриацетатов La и Nd при 20 °С. Показано, что при образовании электронеutralных комплексов, в которых лиганд насыщает менее половины координационных мест «своего» катиона, в твердой фазе формируются полимеры за счет дополнительных мостиковых координационных связей и их растворимость составляет $10^{-3}\text{—}10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . У динитрилотриацетатов координационная сфера металла насыщена донорными атомами «своих» лигандов на 80—90 %, сшивки за счет координационных связей между анионами комплексоната не образуются, и растворимость таких соединений приближается к неограниченной. Табл. 1, библиогр.: 4 назв.

УДК 535.34 : 541.49 :: [546.41+546.42+546.431+546.46]

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНО-N,N,N',N'-ТЕТРА(МЕТИЛФОСФОНАТОВ) МАГНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. Самакаев Р. Х., Жаданов Б. В., Сафина Р. А., Дытюк Л. Т., Дятлова Н. М. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 77.

Методом ИК-спектроскопии изучен механизм комплексообразования в водном растворе нормальных и протонированных комплексов

сов Mg, а также нормальных комплексов ШЗМ с ДПФ. Установлено, что протонированные комплексы ДПФ существуют в бетаиновой форме, т. е. в них отсутствует связь M—N. В спектрах депротонированных комплексов MX и M₂X наблюдается расщепление колебания ν_{as} PO₃ на две компоненты: низкочастотная составляющая (1070 см⁻¹) соответствует свободной некоординированной фосфоновой группе, а высокочастотная указывает на наличие координированной фосфоновой группы. Табл. 1, рис. 1, библиогр.: 7 назв.

УДК 541.49 : 54-412

ИЗУЧЕНИЕ МАСКИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСОНОВ. *Самакаев Р. Х., Федотова Н. Ф., Дытюк Л. Т., Сафина Р. А., Назыров Р. Р., Дятлова Н. М.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 81.

Изучена маскирующая способность ряда комплексонов по отношению к катионам в реакциях осаждения гидроксидов и сульфидов. Показано, что большинство исследованных комплексонов является эффективными маскирующими агентами. Табл. 2, библиогр.: 11 назв.

УДК 541.49 : 543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОНАМИ I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И С NH₄⁺ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. *Бусько Е. А., Мюнд Л. А., Смирнова Н. И., Терехин С. Н., Бурков К. А.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 84.

С использованием методов, позволяющих судить как о состоянии молекулы гидроксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты (спектроскопия комбинационного рассеяния), так и всего раствора в целом (дilatометрия), изучен процесс нейтрализации кислоты щелочами. Рассмотрено влияние катионов на спектральные параметры полос (их набор, относительные интенсивности, положение максимумов, значение полуширины), дан анализ зависимости объемов, образующихся при нейтрализации ОЭДФ, от степени ее диссоциации. Показано, что при взаимодействии ОЭДФ с катионами I группы происходит смещение равновесий за счет образования водородных связей, гидратации как катионов, так и анионов кислоты различной степени депротонизации. Рис. 3, библиогр.: 24 назв.

УДК 543.544 : 541.183.123

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ. *Панина Л. И., Сакодинский К. И., Кустова Н. Н., Горчаков В. Д., Денисова М. В., Макарова С. Б.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 93.

Проведено газохроматографическое исследование ряда гидроксилсодержащих полимерных сорбентов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола. Сорбенты получали модифицированием сополимеров разными многоатомными спиртами. Показано, что специфичность и эффективность сорбентов зависят от введенной в сополимер спиртовой функциональной группы и длины ее полимер-

ной цепи. Отмечено, что использование при модифицировании сополимеров с большей степенью сшивания полимерной матрицы приводит к получению сорбентов с меньшей специфичностью молекулярного взаимодействия. Табл. 2, рис. 1, библиогр.: 2 назв.

УДК 543.544 : 541.183.123

ПОЛИАМФОЛИТ — СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ. Терехова Г. П., Папина Л. И., Сакодынский К. И., Власовская О. Н., Макарова С. Б. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 97.

Изучены газохроматографические свойства макропористого полиамфолита на основе сополимера стирола и дивинилбензола с функциональными SO_3H - и NH_2 -группами. Обсуждены особенности газохроматографического удерживания молекул сорбатов разных классов на этом сорбенте. Выявлена селективность сорбента к аминам, органическим кислотам, спиртам, нитрилам, нитросоединениям, соединениям серы. Оценен вклад энергии специфического взаимодействия в общую энергию сорбции для разных сорбатов. Табл. 5, рис. 2, библиогр.: 2 назв.

УДК 546.72.05 : 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО ИОННОГО ОБМЕНА Fe^{2+} ИЗ КИСЛЫХ СРЕД НА СЕЛЕКТИВНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТАХ. Филатова Л. Н., Курдюмова Т. Н., Гартаковский В. Л., Лукьянова О. В., Бессарабов А. М. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 104.

Исследована кинетика сорбции микропримеси Fe селективным фосфорсодержащим ионитом КРФ-20т из растворов H_3PO_4 и HClO_4 . Коэффициенты диффузии примесных количеств ^{59}Fe (10^{-6} — 10^{-5} моль/л) из растворов 10 %- и 20 %-ной HClO_4 составляют $5,5 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Данные по сорбции Fe из растворов HClO_4 и H_3PO_4 на ионите КРФ-20т зернением 0,250—0,315 мм обработаны с помощью математического аппарата для внутренней диффузии. Выбранная диффузионная модель удовлетворительно отражает реальную картину процесса очистки. Рис. 1, библиогр.: 8 назв.

УДК 546.48'284'161 : 543.422.8

О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА $\alpha\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Цвигунов А. Н., Оликова В. А. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 109.

Методами рентгенографического ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, фокусирующая камера-монокроматор) и ИК-спектроскопического (спектрометр UR-20) анализов проведено исследование продуктов пиролиза $\alpha\text{-PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 400—500 °С в течение 5 мин. На рентгенограмме продуктов пиролиза зафиксированы линии метастабильных фаз: высокотемпературной флюоритовой $\beta\text{-PbF}_2$ и X-фазы системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$. Линии X-фазы индцированы в гексагональной решетке: $a=17,107$ (2), $c=11,024$ А (2); $V=2794,1$ А³. Приведены результаты индцирования линий X-фазы и дано сравнение

их с литературными. Отмечено сходство ИК-спектров продуктов пиролизиса α - $\text{PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с ИК-спектрами X-фазы по литературным данным. Фаза α - $\text{PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получена в результате длительного хранения реактива $\text{PbSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 18—20 °С и отжиге реактива при 55 °С. Осуществлен синтез еще одной модификации $\text{PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 40 кбар и 20 °С. Приведены параметры решетки новой модификации. Табл. 5, библиогр.: 9 назв.

УДК 546.284

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ «АКТИВНОГО» КРЕМНЕЗЕМА НА СВОЙСТВА КРЕМНЕЗОЛЕЙ. *Балаян Г. Г., Арутюнян Л. И., Балакаев А. Г., Туманян Н. П.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 116.

Изучено влияние на свойства кремнезелей продолжительности старения «активного» кремнезема. В качестве основных критериев, характеризующих кремнезоли, приняты характеристическая вязкость и удельная площадь поверхности частиц зелей. Выявлена взаимосвязь между свойствами кремнезелей и применяемыми для их синтеза растворами ПҚК. Показана возможность использования характеристической вязкости для оценки степени агрегирования частиц кремнезелей. Табл. 1, рис. 1, библиогр.: 4 назв.

УДК 543.423.064

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДОБАВОК В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКЦИОННО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. *Красильщик В. З., Афанасьев Е. А., Воропаев Е. И., Чупахин М. С.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 120.

Рассмотрены особенности использования метода стандартных добавок в атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой, проведена его метрологическая оценка. Показано, что этот метод позволяет получать достаточно надежные результаты при широком варьировании концентраций добавки. Табл. 5, рис. 1, библиогр.: 7 назв.

УДК 543.426 : 54.482

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРИМЕТРА КВАНТ В АНАЛИЗЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ. *Факеева О. А., Соловьев Е. А., Широкова Э. Н., Мартынкина О. А.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 128.

Описано определение 10⁻⁵—10⁻⁷% микропримесей Zn, Cd, Zr, сульфидов, сульфатов в ДМФА, фтористоводородной кислоте, водном аммиаке, гексаметилдисилазане и бифториде аммония с помощью люминесцентных реагентов на флуориметре Квант. Показана возможность применения этого прибора для турбидиметрического определения хлоридов. Табл. 1, библиогр.: 9 назв.

УДК 546.137.763 : 543.422.8

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТИВА $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Цвигунов А. Н.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 132.

Проведено индицирование порошкограммы $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, снятой в фокусирующей камере-монокроматоре (CuK_α -излучение). Установлено, что $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии: $a=6,001$ (2), $b=8,038$ (3), $c=8,903$ Å (2); $\beta=97,87^\circ$; $V=425,4$ Å³. Табл. 1, библиогр.: 2 назв.

УДК 54-148 : 66.047.354

ИССЛЕДОВАНИЕ СУШКИ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ЦИАНОРАТА МЕЛАМИНА. *Косышкин Д. В., Шимичев В. С., Безглубова Л. П.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 133.

Приведены результаты экспериментальных исследований сушки водной суспензии полупродукта процесса получения полимеров цианурата меламин в вращающихся стаканах из немагнитной нержавеющей стали и фторопласта. Определено, что геометрическая форма высушиваемого материала не влияет на скорость СВЧ-сушки, но зависит от количества подводимой энергии. Показано преимущество металла перед фторопластом как конструкционным материалом при создании СВЧ-сушильного оборудования. Рис. 2, библиогр.: 1 назв.

УДК 547.241 : 620.197

КОРРОЗИЯ СТАЛИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl , СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНАТЫ ЖЕЛЕЗА(II). *Тупикин Е. И., Рудомино М. В., Крутикова Н. И., Киреева А. Ю.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 137.

Гравиметрическим и электрохимическим методами изучено влияние фосфорорганических комплексов железа(II) на коррозионные и электрохимические свойства сталей Ст. 3 и Ст. 10 в 3%-ных растворах NaCl в зависимости от концентрации добавки, температуры и pH раствора. Показано, что исследованные комплексонаты, подобно комплексонам, из которых они были получены, способны замедлять коррозию сталей в изученных условиях, при этом эффективность их действия несколько выше, чем комплексонов. Табл. 2, рис. 1, библиогр.: 3 назв.

УДК 546.821 : 621.794.421

ПРОЦЕССЫ РОСТА И УДАЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ПОВЕРХНОСТИ Ti И ЕГО СПЛАВОВ. *Рудомино М. В., Крутикова Н. И., Березина С. Л., Мандругина Т. Н., Сабельникова Т. М., Харитонова Л. К.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 142.

Изучен процесс окисления Ti в широком интервале температур (100—1200 °C). Исследована возможность травления поверхности

Ti фосфорорганическими комплексами: нитрилотри(метилфосфоровой) кислотой (НТФ) и отходом ее производства ИСБ-М-1. Показана перспективность применения исследованных комплексонов в качестве травителей низкотемпературной окалины Ti. Рис. 4, библиогр.: 7 назв.

УДК 532.685 : 62.278

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН. Сообщение 1. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ЯДЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА. Ярошенко А. М., Абузин Ю. М. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 148.

Методом растровой электронной микроскопии изучены пористая структура ядерных микрофильтрационных мембран (ЯМФ) на основе полиэтилентерефталата и ее изменения в процессе финишной микрофильтрационной очистки жидких особо чистых кремнийорганических соединений: гексаметилдисилазана и гексаметилдисилоксана. Для сравнения исследовали образцы аналогичных мембран фирмы «Nucleopore» (Англия). Обработку фотоснимков и расчет параметров пористой структуры мембран проводили на ЭВМ. По полученным данным построены функции распределения параметров: пор по размерам, формы пор, пористости и др. Показано, что в процессе фильтрационной очистки под действием давления фильтруемой жидкости в структуре ЯМФ происходят необратимые изменения. Установлено, что мембраны ЯМФ на основе полиэтилентерефталата обладают химической стойкостью к исследуемому классу соединений и могут быть использованы для финишной очистки от взвешенных микрочастиц. Табл. 2, рис. 2, библиогр.: 6 назв.

УДК 532.685 : 62.278

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН. Сообщение 2. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. Ярошенко А. М., Блюм Г. З. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 156.

Методом растровой электронной микроскопии исследовано состояние поверхности и рассчитаны параметры пористой структуры мембран МФА и МФЦ и аналогичной мембраны GVRH-0,22 фирмы «Millipore» (США). Построены кривые распределения пор по размеру. Установлено, что поверхность мембран на основе полимеров целлюлозы поражена бактериями, которые в процессе финишной очистки веществ ос. ч. попадают в фильтрат. Показано, что на микроуровне полимерные мембраны могут иметь дефектную пористую структуру, наличие которой приводит к снижению разделительных свойств. Табл. 2, рис. 3.

УДК 62.278

ТОНКОВОЛОКНИСТЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ. Лукьянова Н. Н., Володин В. Ф., Дубровина Н. Б. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 161.

Исследованы функциональные свойства тонковолокнистых фильтрующих материалов фильтров Петрянова (ФП) в процессах микрофильтрационной очистки жидких сред. Установлена взаимосвязь между свойствами материала и его структурой. Получены данные о химической стойкости материалов ФП при взаимодействии с рядом жидких агрессивных веществ. Табл. 2, библиогр.: 3 назв.

УДК 546.57'175.05 : 532.685

ОЧИСТКА РАСТВОРА $AgNO_3$ ОТ КОЛЛОИДОВ И НЕРАСТВОРИМЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ. Якимов З. П., Ясминов А. А., Володин В. Ф., Чукуров П. М. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 167.

Проведена оценка химической совместимости мембран с раствором $AgNO_3$, определены технологические свойства наиболее стойких мембран при микрофильтрационной очистке раствора от коллоидов и нерастворимых микропримесей. Установлено, что только трехступенчатая микрофильтрация позволяет получить продукт высокого качества. Табл. 3, рис. 3, библиогр.: 4 назв.

УДК 531.3 : 532.685

ОПИСАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ПЕРЕНОСА ЖИДКОСТИ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ. Бабунов А. В., Ясминов А. А., Гайдюкова И. П. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 172.

Изучена кинетика процесса переноса жидкости через мембрану с учетом специфических условий прямоточной микрофильтрации жидких веществ с низким содержанием твердой нерастворимой фазы. Полученные результаты дают возможность не только оценить основные технологические параметры процесса прямоточной микрофильтрации, но и произвести инженерный расчет системы с различными полимерными мембранами. Рис. 1, библиогр.: 3 назв.

УДК 66.02/.08

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ «ТЕРМОХИМ». Глухан Р. И., Маругин В. В., Бессарабов А. М. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 177.

Разработано программное обеспечение автоматизированной установки для исследования термохимических процессов, сопровождающихся изменением массы образца. Программное обеспечение позволяет осуществлять сбор экспериментальных данных, их первичную обработку и анализ, выбор наилучшей из конкурирующих математических моделей и определение входящих в них кинетических параметров, а также прогнозирование температурных режимов термообработки. Предусмотрен диалоговый режим работы, программное обеспечение ориентировано на ЭВМ IN/110. В качестве примера приведено исследование процесса разложения $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Табл. 1, рис. 1, библиогр.: 5 назв.

ЛАБОРАТОРНЫЙ УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГАЗОЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ. *Мамросов А. Д., Скобелев О. Л., Семеняк О. А.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 183.

Разработан лабораторный универсальный рециркуляционный модуль (УРМ), предназначенный для лабораторных исследований способов получения химических веществ, наработки лабораторных и опытных образцов продуктов. Область применения УРМ распространяется на реакционные и тепломассообменные процессы в системах газ—жидкость. Принципиальной особенностью УРМ является возможность проведения в нем процессов с рециркуляцией всей реагирующей массы в основном круговом замкнутом контуре, включающем многофункциональный реакционно-тепломассообменный аппарат проточного типа и емкостный аппарат, связанные между собой прямой и обратной связями. УРМ имеет также дополнительный замкнутый контур, предназначенный для отделения и обработки парогазовой составляющей потока и связанный с основным контуром также прямой и обратной связями. В УРМ реализованы многие приемы режимно-технологической и аппаратно-конструктивной интенсификации процессов, что позволяет сократить время их проведения в 6—10 раз по сравнению с процессами в емкостном оборудовании, повысить выход готового продукта. Приведен пример работы УРМ. Рис. 1, библиогр.: 3 назв.

УДК 65.011.56 : 658 8

54-41 : 658.8

АВТОМАТИЗАЦИЯ ФУНКЦИЙ УПРАВЛЕНИЯ СБЫТОМ В ПОДОТРАСЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАНКА ДАННЫХ «РЕАКТИВ». *Гаранина Е. И., Мазуренко А. Ю.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 189.

Освещены вопросы повышения эффективности управления сбытом в подотрасли химических реактивов и особо чистых веществ на базе использования ЭВМ ЕС1045 и банка данных (БД). Сформулированы основные требования, предъявляемые к БД, ориентированному на СУБД «ADABAS» (версия 4.1), описана логическая структура основного информационного файла БД «Реактив», определены потенциальные пользователи информации. Дана характеристика нового, разработанного НПО «ИРЕА» комплекса задач «АРМ-Сбыт», который позволяет автоматизировать наиболее трудоемкие функции управления сбытом: распределение (перераспределение) фондов, формирование и печать документов, определяющих взаимоотношения между поставщиками и потребителями. Табл. 1, рис. 3, библиогр.: 2 назв.

УДК 547.241'466 : 658.628

АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО АССОРТИМЕНТА КОМПЛЕКСОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДИТЕЛЬХ. *Литвинова Т. И., Попов К. И., Темкина В. Я.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 197.

Проведен анализ состояния и развития отечественного и зарубежного ассортимента комплексонов и их производных. Показана тенденция его к увеличению как за счет синтеза новых, так и за счет создания композиций на основе уже известных комплексонов. Рис. 1, библиогр.: 4 назв.

УДК 62-52 : 658.1

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПЕРТНЫХ СИСТЕМ В РАБОТЕ РУКОВОДИТЕЛЕЙ ФИНАНСОВО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ СЛУЖБ ПРЕДПРИЯТИЙ. *Ефремов В. С., Фомин И. В.* // Химические реактивы и особо чистые вещества: Науч. тр. М.: ИРЕА, 1990. Вып. 52. С. 202.

Рассмотрены возможности применения экспертных систем в работе руководителей финансово-экономических служб предприятия. Наряду с изложением обобщенной структурной схемы экспертной системы и принципов ее работы приводится описание конкретных экспертных систем главного бухгалтера (ЭСГБ) и главного экономиста (ЭСГЭ). На упрощенном примере демонстрируется работа ЭСГБ при анализе реальной экономической ситуации. Рис. 2.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Напечатано	Следует читать
18 (1-я строка сверху)	$(\text{ЕоO}_4^{2-})_2 \dots$	$(\text{МоO}_4^{2-})_2 \dots$
75 (таблица, 2-я строка сверху)	$\text{LiNd}(\text{Nta})_2 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{Nd}(\text{Nta})_2 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$
79 (подрисуночная подпись)	9 - SrX^{4-} ; 7 - MgX^{4-}	9 - Sr_2X^{4-} ; 7 - Mg_2X^{4-}
106 (формула (2))	$\dots(-\pi^2\lambda^2Q)$	$\dots(-\pi^2\pi^2Q)$
107 (16-я строка снизу)	$\dots \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$	$\dots \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$
143 (12-я строка снизу)	изменяется	не изменяется
149 (14-я строка сверху)	(Англия)	(США)
159 (подрисуночная подпись, 2-я строка сверху)	ЯМФ	МФА
170 (табл. 3, заголовок)	Зависимость массы мембраны	Зависимость массы, мг, мембраны