

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 7 (2017)
Выпуск 2

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 7 (2017)
Vyпуск 2

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'ski universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, sodержashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheskii aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 7 (2017)
Issue 2

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2017

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;

Балакирев Владимир Федорович,

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;

Бузулуков Виктор Иванович,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Васин Виктор Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической
химии Мордовского государственного университета,
г. Саранск;

Введенский Александр Викторович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;

Вигдорович Владимир Ильич,

д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки
РФ, главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии
Всероссийского НИИ использования техники
и нефтепродуктов, г. Тамбов;

Данилов Вячеслав Петрович,

д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;

Зюзина Любовь Федоровна,

канд. хим. наук, профессор, зав. кафедрой общей и
неорганической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Ильин Константин Кузьмич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;

Ким Дмитрий Гымнанович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической
химии Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической хи-
мии Башкирского государственного университета, г. Уфа;

Решетников Сергей Максимович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского
государственного университета, г. Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна,

д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;

Стрельников Владимир Николаевич,

д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;

Улахович Николай Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University
of Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);

Balakirev Vladimir Fedorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Mem-
ber of the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process,
Institute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science
and Technology of the Russian Federation, Laureate of the State
Prize of the Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);

Buzulukov Viktor Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physi-
cal Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vasin Viktor Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, chief scientific of-
ficer Laboratory storage organization and protect equipment
from corrosion, All-Russian Research Institute of technology
and the use of petroleum products (Tambov, Russia);

Danilov Vyacheslav Petrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);

Zyuzina Lyubov' Fedorovna,

Candidate of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Il'in Konstantin Kuz'mich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);

Kim Dmitriy Gymnanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);

Saykova Svetlana Vasil'evna,

Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS
(Perm, Russia);

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котегов Виктор Петрович,

д-р. мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р. хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шейн Анатолий Борисович,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р. хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УРО РАН, г. Пермь

Шуров Сергей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, зав.кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor, Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shklyaev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laboratory synthesis of active reagents Department of Organic Synthesis, UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm.

СОДЕРЖАНИЕ

О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, Е.Ю. Чухланцева, К.А. Бортник, С.А. Денисова Фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – нитрат или/и хлорид кальция	126
Т.В. Трофимова, А.Ю. Павликов, С.В. Сайкова Новый метод синтеза наноразмерных порошков $CoFe_2O_4$	137
М.П. Красновских, А.А. Кетов, Ю.А. Кетов, Я.И. Вайсман Термическое разложение магнезита и доломита саткинского месторождения	145
Р.Т. Ергалиев, В.С. Корзанов, М.П. Красновских, А.А. Лушиков Исследование термолита ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца	152
З.Х. Караханян, В.С. Корзанов Определение содержания гексаметилентетрамина в водных растворах методом кондуктометрического титрования	159
А.М. Елохов Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров (обзор) II. Влияние неорганических солей на точку помутнения	167
С.А. Денисова, А.Е. Леснов Экстракция ионов металлов в расслаивающихся системах вода – производное антипирина – нафталин-1-сульфоукислота	187
Ю.Б. Ельчищева, Л.Р. Сунгатуллина, Е.Д. Армянинова, Н.А. Шахторин, П.Т. Павлов, А. С. Максимов Физико-химические и комплексообразующие свойства п-ацил-п'-(2-нафтилсульфонил) гидразинов	194
Е.Р. Малышева, Л.И. Торопов Определение состава катализатора синтеза метанола титриметрическим методом	209

CONTENTS

O.S. Kudryashova, A.E. Lesnov, E.Yu Chukhlantseva, K.A. Bortnik, S.A. Denisova Phase equilibria in water – katamin AB – calcium nitrate or/and chloride systems	126
T.V. Trofimova, A.Y. Pavlikov, S.V. Saikova New method of synthesis of nanosize powders of CoFe_2O_4	137
M.P. Krasnovskikh, A.A. Ketov, I.A. Ketov, I.I. Vaisman Thermal decomposition of Satka field magnesite and dolomite	145
R.T. Ergaliyev, V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh, A. A. Lushchykov The study of the thermolysis of manganese acetate, oxalate, formate and dioxide	152
Z.H. Karakhanyan, V.S. Korzanov The definition of hexamethylenetetramine content in aqueous solutions by conductometric titration method	159
A.M. Elokhov Phenomen of cloud point in oxyethylated nonionic surfactants and water-soluble polymers solutions (review) II. Inorganic salts influence on cloud point	167
S.A. Denisova, A.E. Lesnov Extraction of metal ions in water – derivatives of antipyrine – naphthalene-1-sulfonic acied stratified systems	187
Y.B. Yelchisheva, L.R. Sungatullina, E.D. Armyaninova, N.A. Shakhtorin, P.T. Pavlov, A.S. Maksimov Physico-chemical and complex-forming properties of n-acyl-n'-(2-naphthylsulphonyl) hydrazins	194
E.R. Malysheva, L.I. Toropov Determination of the composition of methanol synthesis catalyst titrimetric method	209

УДК 544.016

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-126-136

О.С. Кудряшова¹, А.Е. Леснов^{2,3}, Е.Ю. Чухланцева³, К.А. Бортник⁴, С.А. Денисова⁴

¹ Естественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

² Пермская государственная сельскохозяйственная академия, Пермь, Россия

³ Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

⁴ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ

ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ ИЛИ/И ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

Изучены фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах, содержащих промышленно выпускаемое катионогенное ПАВ – катамин АБ и неорганический высаливатель – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или/и CaCl_2 . Обсуждено влияние природы аниона на расслаивание водного раствора ПАВ.

Ключевые слова: фазовые равновесия; катамин АБ; водные расслаивающиеся системы

O.S. Kudryashova¹, A.E. Lesnov^{2,3}, E.Yu Chukhlantseva³, K.A. Bortnik⁴, S.A. Denisova⁴

¹ Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm, Russia

² Perm State Agricultural Academy, Perm, Russia

³ Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

⁴ Perm State University, Perm, Russia

PHASE EQUILIBRIA IN WATER – KATAMIN AB – CALCIUM NITRATE OR/AND CHLORIDE SYSTEMS

The phase equilibrium in stratified water systems containing a commercially available cationic surfactant – catamine AB and inorganic salting-out agent – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ or/and CaCl_2 was studied. The influence of the anion nature on the surfactant aqueous solution stratification was discussed.

Keywords: phase equilibrium; catamine AB; water stratified system

Известно, что при добавлении к водным растворам многих промышленно выпускаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) неорганических солей или кислот происходит их расслоение на две жидкие фазы, одна из которых обогащается органическим веществом, а вторая – высаливателем, что позволяет использовать эти системы для жидкостной экстракции [1]. Отличительной чертой этих систем является значительная концентрация воды в обеих фазах, что коренным образом отличает их от традиционных экстракционных систем на основе несмешивающихся с водой органических растворителей. Из анионогенных ПАВ этой способностью обладают алкилсульфаты, в частности додецилсульфат [2], алкилсульфонаты [3], алкилбензолсульфокислота [4] и оксифос Б [5]; из неионогенных – синтанолы [6] и синтаמיד-5 [7]; из катионогенных ПАВ – катамин АБ [8], некоторые соли алкилпиридиния [9]. В некоторых случаях используют смеси анионогенных и катионогенных ПАВ [10].

Отметим, что площадь и расположение области расслаивания на изотермах растворимости систем вода – ПАВ – высаливатель зависит от высаливающей способности соли. Представляло интерес на примере двухзарядных катионов кальция изучить процессы расслаивания в зависимости от природы анионов высаливателя, отличающихся по энергиям гидратации ($\Delta G_{\text{гидр}}$, кДж/моль): Cl^- – -329; NO_3^- – -295 [11].

Объекты и методы

Катамин АБ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$, где $n = 10-18$) выпускается промышленностью в виде водного раствора (ТУ 9392-003-48482528-99). Содержание основного вещества колеблется в пре-

делах 49–51 %; солей и третичных аминов не более 1,7 %, относится к 3-му классу опасности ($\text{LD}_{50} = 525$ мг/кг). По химическому строению катамин АБ – четвертичное аммониевое основание. Соединения этого класса широко используются в экстракции ацидокомплексов металлов [12]. Область диаграмм растворимости, лежащая ниже 50 % изоконцентраты катамина АБ, не исследована, так как в работе использован технический 50 %-ный водный раствор ПАВ, который соответствует вершине ПАВ в треугольнике состава.

Используемые в работе хлорид и нитрат кальция имели квалификацию «хч».

Растворимость в системах H_2O – катамин АБ – соль кальция изучена изотермическим методом сечений при 25°C [13]. В качестве физического свойства измеряли показатель преломления жидкой фазы на рефрактометре ИРФ-454Б при 25°C. Границы фазовых переходов определены по изломам на кривой зависимости показателя преломления от концентрации соли. Значения растворимости солей в воде взяты из справочника [14]. Фактически изученные системы являются условно трехкомпонентными, поскольку катамин АБ представляет собой смесь гомологов.

Система H_2O – катамин АБ – CaCl_2

Исследовано 5 сечений треугольника состава системы, исходящих из вершины CaCl_2 в точки с соотношениями катамин АБ : H_2O (мас.%) 5:95 (1), 10:90 (2), 20:80 (3), 40:60 (4), 60:40 (5), 80:20 (6) соответственно. Для каждого сечения построены функциональные кривые зависимости показателя преломления жидкой фазы от концентрации соли (рис. 1). Точки изломов на кривых соответствуют фазовым переходам от гомогенного состояния к расслаиванию и от расслаивания к монотектике.

На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: гомогенная – L, расслаивания – L_1+L_2 , монотектического равновесия – L_1+L_2+S и кристаллизации гексагидрата хлорида кальция – L+S (рис. 2). Область расслаивания занимает 27,4 % площади треугольника

состава. Расслаивание исчезает при концентрации CaCl_2 менее 18 мас.%. В области расслаивания построены ноды и по правилу Алексева определено положение критической точки. Ноды расходятся в сторону двойной системы $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

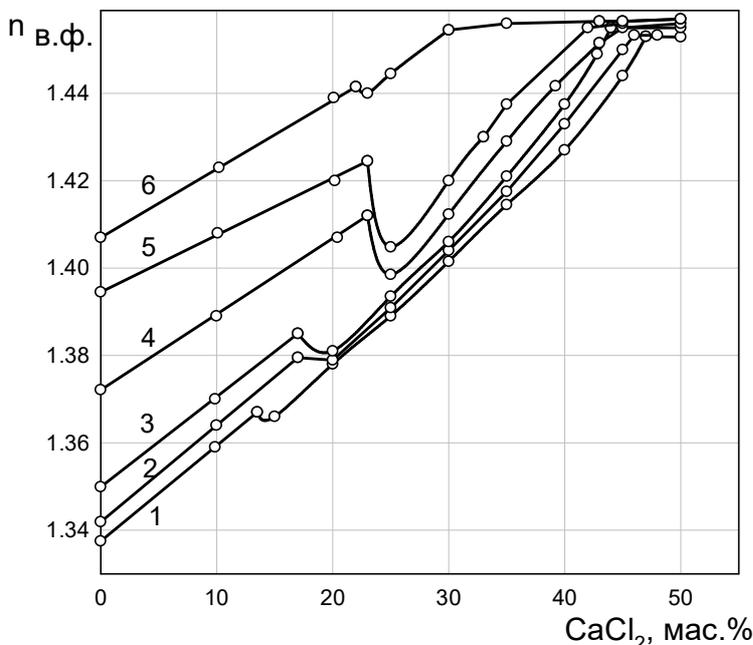


Рис. 1. Функциональные кривые сечений системы $\text{H}_2\text{O} - \text{катамин АБ} - \text{CaCl}_2$ (обозначения в тексте)

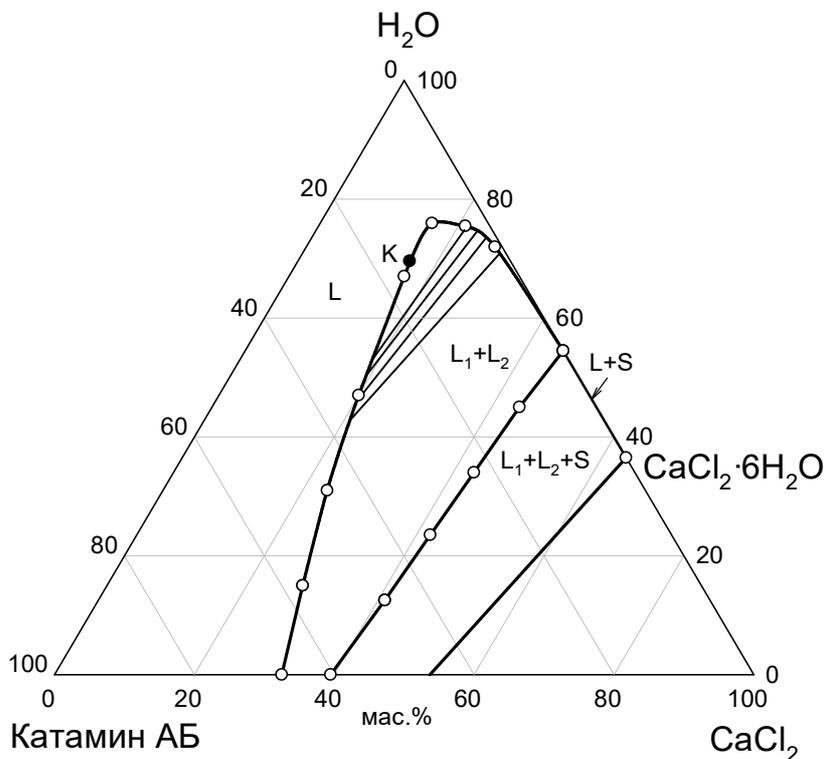


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{катамин АБ} - \text{CaCl}_2$ при 25°C

Состав точек, лежащих на бинадальной кривой и предельной ноде, представлен в табл. 1. Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области расслаивания, приведен в табл. 2.

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе обратимого равновесия (рис. 3).

Таблица 1

Растворимость в системе H_2O – катамин АБ – $CaCl_2$ при $25^\circ C$

Концентрация компонентов, мас. %					
Бинадальная кривая			Предельная нода		
$CaCl_2$	Катамин АБ	H_2O	$CaCl_2$	Катамин АБ	H_2O
45,4	0,1	54,5	45,5	0,0	54,5
27,0	1,0	72,0	44,0	11,0	45,0
21,0	3,5	75,5	43,0	23,0	34,0
16,0	8,0	76,0	42,0	34,5	23,5
16,5	16,5	67,0	41,0	46,5	12,5
20,0	33,0	47,0	39,5	60,5	0,0
23,5	45,5	31,0	–	–	–
28,0	57,0	15,0	–	–	–
32,5	67,5	0,0	–	–	–
16,0	14,4	69,6*	–	–	–

* критическая точка

Таблица 2

Состав равновесных жидких фаз системы H_2O – катамин АБ – $CaCl_2$ при $25^\circ C$

Концентрация компонентов, мас. %					
Водная фаза			Фаза ПАВ		
$CaCl_2$	Катамин АБ	H_2O	$CaCl_2$	Катамин АБ	H_2O
21,1	3,3	75,6	18,6	27,2	54,2
23,1	2,2	74,7	18,8	30,6	50,6
24,8	1,7	73,5	19,7	34,4	45,9
27,8	1,0	71,2	21,0	36,1	42,9

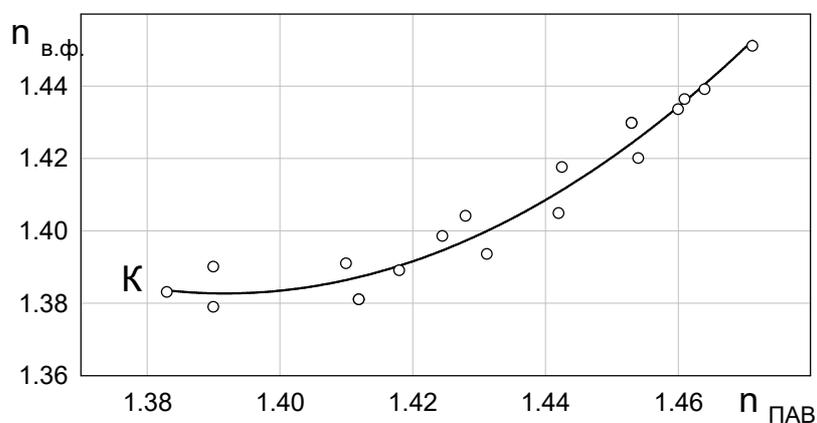


Рис. 3. Кривая соответствия системы H_2O – катамин АБ – $CaCl_2$, построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз

Система H₂O – катамин АБ – Ca(NO₃)₂

В системе изучено 5 сечений треугольника состава, исходящих из вершины Ca(NO₃)₂·4H₂O в точки с соотношениями катамин АБ : H₂O (мас.%) 2,5:97,5, 5:95, 15:85, 30:70, 60:40 соответственно. На основании функциональных кривых зависимости показателя преломления жидкой фазы от содержания соли установлены концентрационные границы фазовых областей. То-

пология диаграммы растворимости аналогична предыдущей системе, но область расслаивания занимает большую часть треугольника состава – 64,5 % (рис. 4, табл. 3). При температуре исследования нитрат кальция кристаллизуется в виде тетрагидрата. Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области расслаивания, представлен в табл. 4.

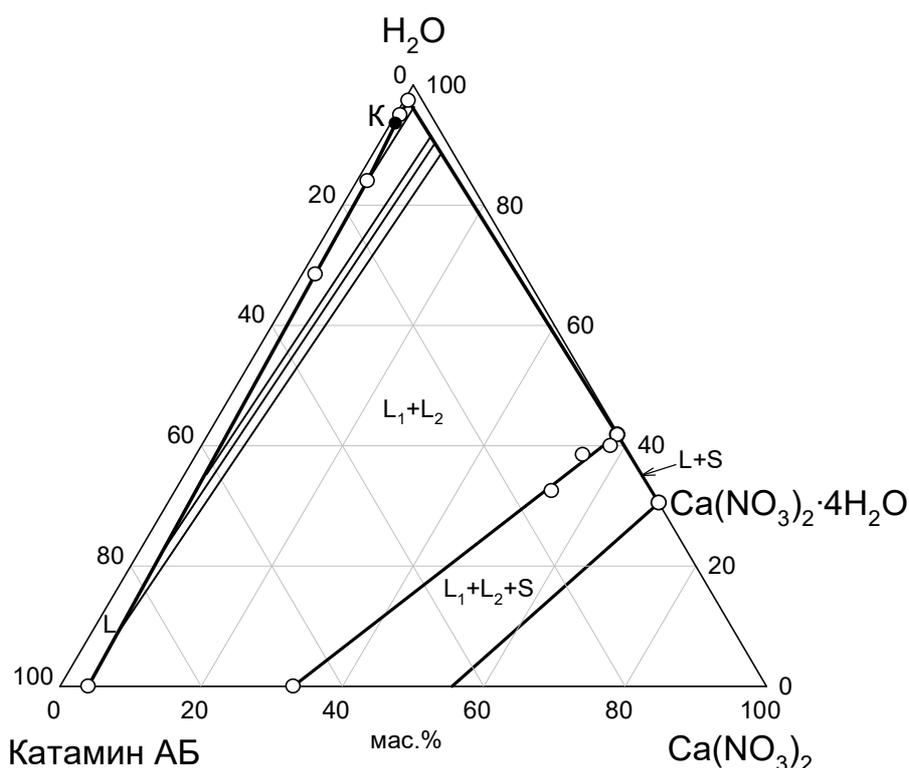


Рис. 4. Диаграмма растворимости системы H₂O – катамин АБ – Ca(NO₃)₂ при 25°C

Таблица 3

Растворимость в системе H₂O – катамин АБ – Ca(NO₃)₂ при 25°C

Концентрация компонентов, мас.%					
Бинодальная кривая			Предельная нода		
Ca(NO ₃) ₂	Катамин АБ	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	Катамин АБ	H ₂ O
4,0	96,0	0,0	58,0	0,2	41,8
1,9	29,6	68,5	57,9	2,1	40,0
1,5	14,5	84,0	54,7	6,8	38,5
0,6	4,4	95,0	53,3	14,2	32,5
0,6	2,0	97,4	33,0	67,0	0,0
0,7	5,7	93,6*			

* критическая точка

Таблица 4

Состав точек равновесных жидких фаз системы H_2O – катамин АБ – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 25°C

Концентрация компонентов, мас.%					
Водная фаза			Фаза ПАВ		
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Катамин АБ	H_2O	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Катамин АБ	H_2O
2,0	1,8	96,2	1,4	13,2	85,4
6,6	1,8	91,6	2,5	61,0	36,5
9,7	1,8	88,5	3,8	71,5	24,7
9,5	1,8	88,7	4,2	84,0	11,8

Разрез H_2O – катамин АБ – (50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 50% CaCl_2)

Изучен разрез четырехкомпонентной системы H_2O – катамин АБ – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – CaCl_2 с соотношением солей 1:1. Исследовано шесть сечений треугольника состава. Четыре сечения исходили из вершины смеси солей в точки с соотношениями катамин АБ : H_2O (мас.%) 1,5:97,5, 5:95,

15:85, 30:70 соответственно. Два сечения проходили через вершину ПАВ в точки, соответствующие смеси солей и 40 %-ному раствору смеси солей. Расположение и размер области расслаивания в разрезе подобны системе с нитратом кальция (рис. 4). Состав точек, лежащих на бинадальной кривой и предельной ноде, представлен в табл. 5.

Таблица 5

Растворимость в разрезе H_2O – катамин АБ – (50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 50% CaCl_2) при 25°C

Концентрация компонентов, мас.%					
Бинадальная кривая			Предельная нода		
смесь солей	катамин АБ	H_2O	смесь солей	катамин АБ	H_2O
55,0	0,0	45,0	55,0	0,0	45,0
39,6	0,4	60,0	33,0	67,0	0,0
4,5	1,5	94,0	—	—	—
2,6	4,4	93,0	—	—	—
1,5	14,5	84,0	—	—	—
2,3	29,2	68,5	—	—	—
17,8	82,2	0,0	—	—	—

Обсуждение результатов

Ранее установлено, что катамин АБ образует расслаивающиеся системы со многими неорганическими солями и кислотами: KCl , NaCl , NH_4Cl , LiCl , CaCl_2 , KNO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , NaBr , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Во всех случаях фаза ПАВ находится над водной и имеет характерное окрашивание ПАВ. В большинстве случаев область двухфазного жидкого

равновесия представлена подвижными прозрачными слоями. В системах, содержащих карбонаты, верхний слой представляет собой мутную, гелеобразную фазу.

Высаливающая способность солей при высаливании биополимеров из водных растворов зависит от положения анионов в ряду Гофмейстера [15], которое, в основном, определяется значением энергии гидратации. Чем больше абсолютное значение энергии гидратации, тем выше высаливающая способность соли. Аналогичная зависи-

мость наблюдается для полиэтиленгликолей (ПЭГ), за исключением нитратов, хлоридов и бромидов, расслаивание с которыми получено не было [16, 17]. Эта закономерность справедлива для большинства оксиэтилированных ПАВ, например синтанолов (алкиловых эфиров полиэтиленгликоля) при высаливании солями магния [18] и синтамидов (полиэтиленгликолевых эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот) [19]. Для некоторых анионогенных ПАВ (например, оксифоса Б), содержащих оксиэтиленовые фрагменты в своем составе, влияние природы аниона на высаливающую способность также можно описать рядом Гофмейстера [20].

Для катионогенного ПАВ катамина АБ наблюдается обратная зависимость влияния аниона на процесс расслаивания. Максимальная площадь области расслаивания, а также минимальная концентрация высаливателя, необходимая для получения расслаивания, наблюдается для нитрат-иона. Даже в разрезе со смесью хлорида и нитрата кальция в соотношении 1:1 кон-

центрационные границы области расслаивания близки к системе с нитратом кальция. Наблюдаемую зависимость высаливающей способности анионов в этом случае можно объяснить образованием ионного ассоциата положительно заряженной мицеллы ПАВ с анионом. Чем меньше абсолютное значение энергии гидратации аниона, тем он менее гидратирован и соответственно образовавшийся ассоциат имеет большую гидрофобность и легче образует самостоятельную фазу.

Помимо теоретического значения полученные результаты могут иметь практическое применение. Хлорид и нитрат кальция являются основными компонентами тяжелых жидкостей, используемых в нефтяной промышленности [21]. Изучение процесса экстракции нефти в водной системе, содержащей соли кальция в соотношении 1:1, позволит разработать способ очистки отработанной тяжелой жидкости от нефтепродуктов с целью ее дальнейшего использования.

Библиографический список

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
2. Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., et al. Ion-pair formation of a copper(II)-ammine complex with an anionic surfactant and the recovery of copper(II) from ammonia medium by the surfactant-gel extraction method // Analytical sciences. 2004. Vol. 20, Is. 1. P. 235–37.
3. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – сульфенол – неорганическая кислота и вода – додецилсульфат натрия – неорганическая кислота // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 10. С. 1458–1464.
4. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
5. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Влияние природы аниона высаливателя на расслаивание в системах соль калия – бис (алкилполиоксиэтилен)фосфат калия – вода // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 10. С. 1491–1496.
6. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А., и др. Фазовые равновесия в системах вода –

- сульфаты щелочных металлов или аммония – синтанол // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 286–289.
7. Головкина А.В., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., и др. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – синтаמיד-5 или синтаמיד-5к – сульфат аммония // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 9. С. 1518–1521.
 8. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., и др. Растворимость в системах вода – катамин-АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290–293.
 9. Murakami Y., Hiraiwa K., Sasaki Y., et al. Surfactant gel adsorption of platinum(II), (IV) and palladium(II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA // Analytical sciences. 2007. Vol. 23, Is. 9. P. 1147–1149.
 10. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // Journal of dispersion science and technology. 2011. Vol. 32, Is. 6. P. 828–833.
 11. Межов Э.А. Реймаров Г.А., Хананашвили Н.Л. Параметры свертки для прогнозирования на ЕС ЭВМ с помощью программы ОПАГ2 значений констант анионообменной экстракции в 287 сериях экстракционных систем с участием 236 различных анионов // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 9–50.
 12. Справочник по экстракции. Т. 2. Межов Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований // Под ред. А.М. Розена. М.: Атомиздат, 1977. 304 с.
 13. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 240 с.
 14. Справочник по растворимости. Т.1, кн.1. / отв. редактор В.В. Кафаров. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
 15. Hofmeister F. Zur lehre von der wirkung der salze // Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. 1888. Vol. 25, №. 1. P. 1–30.
 16. Альбертсон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М., 1974. 382 с.
 17. Нифантьева Т.И., Матюшова В., Адамцова З., и др. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. 31, № 10. С. 2131–2135.
 18. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 256–262.
 19. Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С., и др. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот – хлорид аммония // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 8. С. 1200–1204.
 20. Кудряшова О.С., Останина Н.Н., Леснов А.Е., и др. Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. Вып. 2 (10). С. 9–15.
 21. Рябоконт С.А. Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин. Краснодар, 2009. 337 с.

References

1. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel extraction by surfactants", *Bulletin of Perm Uni-*

- versity. Series "Chemistry", no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
2. Nakai, T., Murakami, Y., Sasaki, Y., Fujiwara, I. and Tagashira, S. (2004), "Ion-pair formation of a copper(II)-ammine complex with an anionic surfactant and the recovery of copper(II) from ammonia medium by the surfactant-gel extraction method", *Analytical sciences*, Vol. 20, no. 1. pp. 235–237.
 3. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2016), "Phase and Extraction Equilibria in H₂O – Sulfonol – HCl (H₂SO₄) and H₂O – Sodium Dodecyl Sulfate – HCl (H₂SO₄) Systems", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 90, no. 10, pp. 1942–1947.
 4. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2017), "Gel extraction of metal ions by diantipyrylalkanes in aqueous stratified systems based on alkylbenzenesulfonic acid", *Water Chemistry and Ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
 5. Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2016), "Effect of the Salting-out Agent Anion Nature on the Phase Separation of a Potassium Salt – Potassium Bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate – Water Systems", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 90, no. 10, pp. 1972–1977.
 6. Kudryashova, O.S., Denisova, S.A., Popova, M.A. and Lesnov, A.E. (2013), "Phase Equilibria in the Water – Alkali Metal or Ammonium Sulfate – Synthanol Systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, no. 2. pp. 246–249.
 7. Golovkina, A.V., Kudryashova, O.S., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2013), "Phase and Extraction Equilibria in Water – Syntamide 5 – Ammonium Sulfate and Water – Syntamide 5k – Ammonium Sulfate Systems", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 87, no 9, pp. 1502–1505.
 8. Kudryashova, O.S., Bortnik, K.A., Chukhlantseva, E.Yu., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2013), "Solubility in the Water – Catamine AB – (Alkali Metal or Ammonium Chloride) Systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, no. 2, pp. 250–252.
 9. Murakami, Y., Hiraiwa, K., Sasaki, Y., Fujiwara I. and Tagashira, S. (2007), "Surfactant gel adsorption of platinum(II), (IV) and palladium(II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA", *Analytical sciences*, Vol. 23, no. 9, pp. 1147–1149.
 10. Teng, H., Li, N., Zhu, X. and Chen, Y. (2011), "Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures", *Journal of dispersion science and technology*, Vol. 32, no. 6, pp. 828–833.
 11. Mezhev, E.A., Reymarov, G.A. and Khananashvili, N.L. (1992), "Convolution parameters for prediction of UCS with the program OPAG2 anion exchange extraction constants in the 287 series of extraction systems with the participation of 236 different anions", *Radiochimia*, Vol. 34, no. 1, pp. 9–50. (In Russ.).
 12. *Spravochnik po ehkstrakcii. Vol. 2. Ehkstrakciya aminami, solyami aminov i chetvertichnyh ammonievyyh osnovanij* [Guide to the extraction. Extraction of amines, amine salts and quaternary ammonium bases]. (1977) Moscow, Atomizdat. (In Russ.).
 13. Nikurashina, N.I., Mertslin, R.V. *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem.* [The method of sections. Application to the study

- of his state multiphase multicomponent systems]. (1969) Saratov, Saratovsk. un-t. (In Russ.).
14. Handbook of Solubility, Vol.1. (1961) Moscow, Leningrad, AS USSR. (In Russ.).
15. Hofmeister, F. (1888), “Zur lehre von der wirkung der salze“, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, Vol. 25, no. 1, pp. 1–30.
16. Albertson, P.O. *Razdelenie kletochnyh chastic i makromolekul* [Separation of cell particles and macromolecules]. (1974), Moscow, Nauka. (In Russ.).
17. Nifanteva, T.I., Matoushova, V., Adamtsova, Z. and Shkinev, V.M. (1989), “Two-phase aqueous systems based on polyethylene glycol and inorganic salts”, *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, Vol. 31, no. 10, pp. 2131–2135. (In Russ.).
18. Elovhov, A.M., Lesnov, A.A. and Kudryashova, O.S. (2016), “Potential of Magnesium Salt – Monoalkylpolyethylene Glycol – Water Systems for Use in Micellar Extraction”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 61, no. 2, pp. 243–249.
19. Lesnov, A.E., Golovkina, A.V., Kudryashova, O.S. and Denisova, S.A. (2016), “Phase and extraction equilibria in water – polyethelene glycol ethers of monoethanolamides of synthetic acid – ammonium chloride systems”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 90, no. 8, pp. 1585–1589.
20. Kudryashova, O.S., Ostanina, N.N., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2013), “Phase equilibriums in systems water - oksifos B - inorganic salting-out agent”, *Bulletin of Perm State University. Chemistry Series*, no. 2 (10), pp. 9–15. (In Russ.).
21. Ryabokon, S.A. *Tekhnologicheskie zhidkosti dlya zakachivaniya i remonta skvazhin* [Process fluids for completion and workover fluids]. (2009), Krasnodar. (In Russ.).

Об авторах

Кудряшова Ольга Станиславовна,
доктор химических наук, профессор
Естественнонаучный институт Пермский
государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4
oskudr@psu.ru

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук
Пермская государственная
сельскохозяйственная академия
614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23.
Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Королева, 3

Чухланцева Елена Юрьевна,
Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Королева, 3

About the authors

Kudryashova Olga Stanislavovna,
Doctor of Chemistry, Professor
Natural Science Institute of Perm State University,
614990, 4, Genkel st., Perm, Russia
oskudr@psu.ru

Lesnov Andrey Evgenevich,
Doctor of Chemistry
Perm State Agricultural Academy,
614000, 23, Petropavlovskaya st., Perm, Russia.
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences Perm,
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
lesnov_ae@mail.ru

Chukhlantseva Elena Yurevna,
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences Perm,
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia

Бортник Ксения Аркадьевна,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Bortnik Ksenia Arkadyevna
Perm State University,
614990,15, Bukireva st., Perm, Russia

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry.
Perm State University,
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Информация для цитирования

Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю., Бортник К.А., Денисова С.А. Фазовые равновесия в системах вода – катамин АВ – нитрат или/и хлорид кальция // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 126–136. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-126-136.

Kudryashova O.S., Lesnov A.E., Chukhlantseva E.Yu., Bortnik K.A., Denisova S.A. Fazovyye ravnovesiya v sistemakh voda – katamin AB – nitrat ili/i khlorid kal'tsiya [Phase equilibria in water – katalamin AB – calcium nitrate or/and chloride systems] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 126–136 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-126-136.

УДК 546.05

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-137-144

Т.В. Трофимова, А.Ю. Павликов, С.В. Сайкова

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ CoFe_2O_4

Предложен метод и подобраны условия анионообменного синтеза порошков феррита кобальта CoFe_2O_4 с использованием сильноосновного анионита АВ17-8 в ОН-форме. Полученный продукт исследован методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что он представляет собой чистую фазу CoFe_2O_4 и состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размер 70–90 нм.

Ключевые слова: феррит кобальта; анионит АВ17-8; магнитные материалы; анионообменное осаждение

T.V. Trofimova, A.Y. Pavlikov, S.V. Saikova

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

NEW METHOD OF SYNTHESIS OF NANOSIZE POWDERS OF CoFe_2O_4

The new method of synthesis of cobalt ferrite powders has been considered and the conditions of the process were determined. In this process the strongly basic anion exchange resin AB-17-8 in hydroxide form was used and coprecipitation of cobalt and ferric ions in the insoluble compound was occurred. The obtained product was studied by transmission electron microscopy and X-ray phase analysis. It was found that the product is a pure phase of CoFe_2O_4 and consists of octahedral particles with a size from 70 to 90 nm.

Keywords: cobalt ferrite; anion exchange resin AB-17-8; anion resin exchange precipitation; magnetic materials

Как известно, феррит кобальта CoFe_2O_4 является одним из наиболее востребованных магнитных материалов, широко применяемых в электронике, телекоммуникационном оборудовании, электродвигателях, средствах доставки медицинских препаратов, газовых датчиках и т.д. [1].

Основными методами получения CoFe_2O_4 являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель метод и химическое соосаждение. Для реализации твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига и продолжительное измельчение порошков. Главным недостатком золь-гель метода является длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Метод химического осаждения прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также позволяет снизить температуру термообработки прекурсоров. Однако полученные порошки, как правило, загрязнены ионами осадителя, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых материалов. Одним из путей решения данной проблемы является использование для осуществления синтеза органических ионитов [2–3].

Метод анионообменного осаждения исключает загрязнение образующегося продукта, поскольку катионы осадителя отсутствуют, а анионы исходных солей удерживаются фазой анионита. В итоге продукт не содержит примесей и не

нуждается в многократных операциях промывки и очистки [4–5].

Целью данной работы является исследование анионообменного синтеза феррита кобальта (II) из раствора смеси солей железа (III) и кобальта (II) с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме.

Экспериментальная часть

В работе использован гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8 в ОН-форме с размером зерна 0,25–0,5 мм, имеющий высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. Исходный анионит в Cl-форме обрабатывали 1М NaOH в течение 1 ч, затем 5–6 раз 2М NaOH также по 1 ч. Последнюю порцию выдерживали в течение суток. После чего анионит промывали водой до $\text{pH}=6-7$, высушивали при температуре 60°C и устанавливали его полную обменную емкость по 0,1 М HCl ($\text{ПОЕ} = 1,4 \text{ ммоль экв г}^{-1}$).

Анионообменное осаждение прекурсора осуществляли двумя способами. Двухступенчатая методика синтеза: 20 г (1,5-ный избыток по функциональным группам) набухшего в воде анионита приводили в контакт с 16,7 мл 0,40 М CoSO_4 в течение 10 мин, затем в систему добавляли 33,6 мл 0,26 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Синтез проводили при температуре 60°C и перемешивании 180 мин^{-1} в течение 1 ч. Одноступенчатая методика синтеза в присутствии тартрата натрия: 20 г набухшего в воде анионита приводили в

контакт с 16,7 мл 0,40 М раствора CoSO_4 и 33,6 мл 0,26 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. В систему добавляли 5 мл 0,25 М $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, затем перемешивали на шейкере со скоростью 180 мин^{-1} при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

По окончании синтеза для разделения фаз пропускали смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм (отделение анионита) и проводили центрифугирование (отделение прекурсоров). Прекурсоры высушивали при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали в течение 3 ч при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения концентрации металлов в различных фазах собирали надосадочный раствор; 0,1–0,2 г полученного осадка растворяли в 1М HNO_3 и элюировали отработанный анионит 1М HNO_3 . Концентрацию ионов устанавливали с помощью комплексонометрического и иодометрического титрования [6].

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3» в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Микрофотографии образцов получены с помощью электронного микроскопа Hitachi 1100.

С целью определения времени полного осаждения гидроксидов кобальта (II) железа (III) проводили измерение электропроводности системы «сульфат кобальта (нитрат железа) – анионит» с помощью кондуктометра «Мультитест КСЛ-101». В контакт с 16,7 мл 0,4 М раствора CoSO_4 (33,6 мл 0,26 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) приводили 20 г набухшего в воде анионита. Снимали показания прибора сначала каждую минуту, затем через 5 мин до

установления постоянного значения электропроводности системы (в течение 40–60 мин).

Результаты и обсуждение

Процесс синтеза феррита кобальта основан на ионном обмене между анионами исходных солей и OH-группами анионообменной смолы. Он протекает в гетерогенной системе анионит-раствор, где на границе раздела фаз происходит формирование новой фазы – осадка, представляющего собой совместно осажденные гидроксиды кобальта (II) и железа (III):



где А – анион исходной соли (NO_3^- , $1/2 \text{SO}_4^{2-}$); R-OH, R-A – анионит в OH- и анионной формах соответственно.

В ходе анионообменного осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, замещаясь на OH-ионы сорбента, а катионы Co^{2+} и Fe^{3+} связываются в гидроксид, что приводит к снижению электропроводности раствора, таким образом, за ходом осуществления синтеза удобно следить *in situ* путем измерения электропроводности системы.

На рис. 1 представлены изменение электропроводности системы « CoSO_4 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) – анионит» и рассчитанная из этих данных величина степени осаждения ионов металлов в зависимости от времени,

полученная путем исследования изменения электропроводности.

pH начала осаждения кобальта при использованной для синтеза концентрации ионов металла равно 7,1 ($IP_{Co(OH)_2} = 1,8 \cdot 10^{-15}$), а железа – около 2,4 ($IP_{Fe(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$). Поскольку в ходе синтеза pH поддерживается, равным 7–7,1, очевидно, что железо осаждается раньше и полнее кобальта. Из рис. 1 видно, что при температуре 60 °C время практически полного осаждения железа составляет 5 мин, а для осаждения кобальта требуется более 20 мин, при температуре 23 °C степень осаждения металлов не превышает 70 %.

В связи с тем, что скорости осаждения Co^{2+} и Fe^{3+} отличаются, и степень осаждения металлов при 23 °C мала, была выбрана температура синтеза 60 °C и

использована двухступенчатая методика получения прекурсора, когда вся масса ионита сначала реагирует с раствором соли Co^{2+} в течение 15 мин, а затем в систему добавляется раствор соли Fe^{3+} (см. таблицу, образец 1).

В таблице приведены результаты распределения катионов железа и кобальта по фазам при анионообменном осаждении. Видно, что основная доля металлов осаждается в виде отдельной фазы осадка, а количество катионов в фазе анионита незначительно. Таким образом, в условиях опыта 1 молярное соотношение Co^{2+}/Fe^{3+} в прекурсор составляет 0,45, что близко к стехиометрическому (0,50). По данным РФА (рис. 3, образец 1), полученный после прокаливания при 950 °C продукт представляет собой чистую фазу феррита кобальта, однако выход продукта невелик.

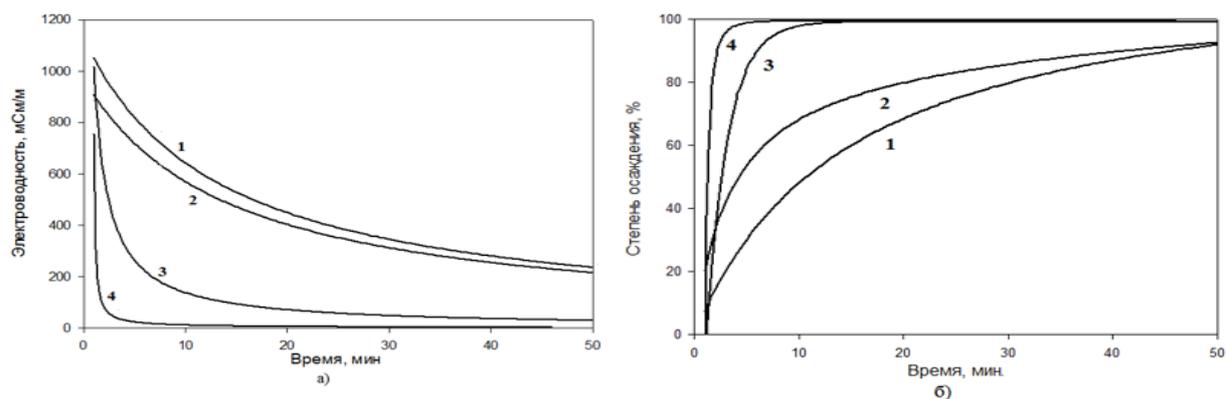


Рис. 1. Зависимость электропроводности системы « $CoSO_4 (Fe(NO_3)_3)$ –анионит в OH-форме» от времени и температуры. Изменение степени осаждения от времени

Результаты анионообменного синтеза феррита кобальта ($n(\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+})=0,7$, температура синтеза 60 °С)

№ образца	$n(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-})$ ммоль	Молярная доля металлов в фазах (χ), %						Молярное соотношение в прекурсоре $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Выход продукта, %	Фазовый состав
		раствора		осадка		анионита				
		Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺			
1	-	12,0	5,4	67,8	72,3	6,4	3,2	0,45	70,0	CoFe ₂ O ₄
2	1,20	5,4	2,6	66,3	85,6	14,7	7,0	0,50	85,6	CoFe ₂ O ₄

В дальнейших экспериментах с целью обеспечения близких скоростей осаждения ионов кобальта и железа и увеличения выхода продукта процесс синтеза проводили по одноступенчатой методике в присутствии небольшого количества тартрата натрия, который образует комплексы средней силы с ионами Fe^{3+} (для снижения скорости осаждения ионов железа).

Скорость осаждения сульфата кобальта (II) и нитрата железа (III) в присутствии тартрат-ионов исследовали с помощью измерения электропроводности по

методике, описанной в экспериментальной части (рис. 2). Было установлено, что скорость осаждения железа заметно снижается, что позволяет добиться стехиометрического соотношения катионов в прекурсоре. Кроме того, осаждение проходит более полно, выход продукта составил 85,6 % (см. таблицу, опыт 2). Устойчивость комплексов кобальта (II) с тартрат-ионами намного ниже, поэтому добавление небольшого количества тартрат-ионов в систему не влияет на скорость осаждения CoSO_4 .

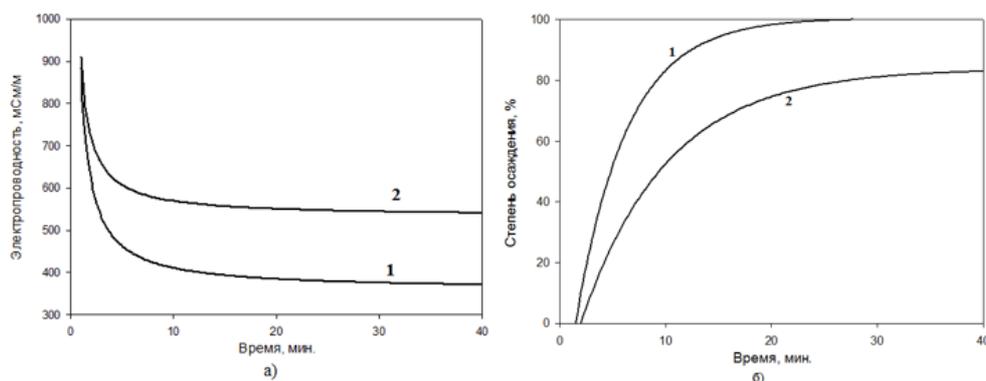


Рис. 2. Зависимость электропроводности системы « CoSO_4 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) – тартрат натрия–анионит в ОН-форме» от времени и температуры. Изменение степени осаждения от времени

Образец 2 после прокаливания при температуре 950 °С, по данным РФА, представляет собой чистую фазу феррита кобальта (рис. 3). Согласно данным ПЭМ, образец состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размеры порядка 70–90 нм с некоторым количеством более крупных и мелких частиц (рис. 4).

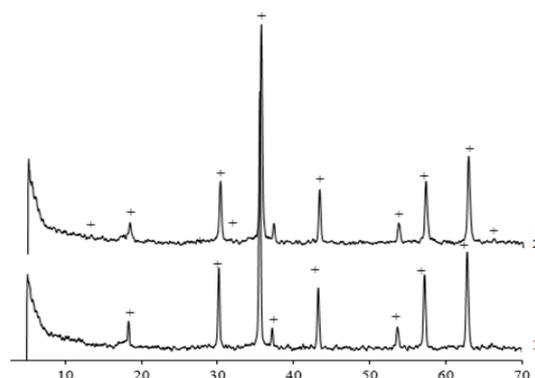


Рис. 3. Рентгенограммы образцов 1 и 2 (таблица), прокаленных при 950 °С; «+» – линии, соответствующие фазе CoFe_2O_4

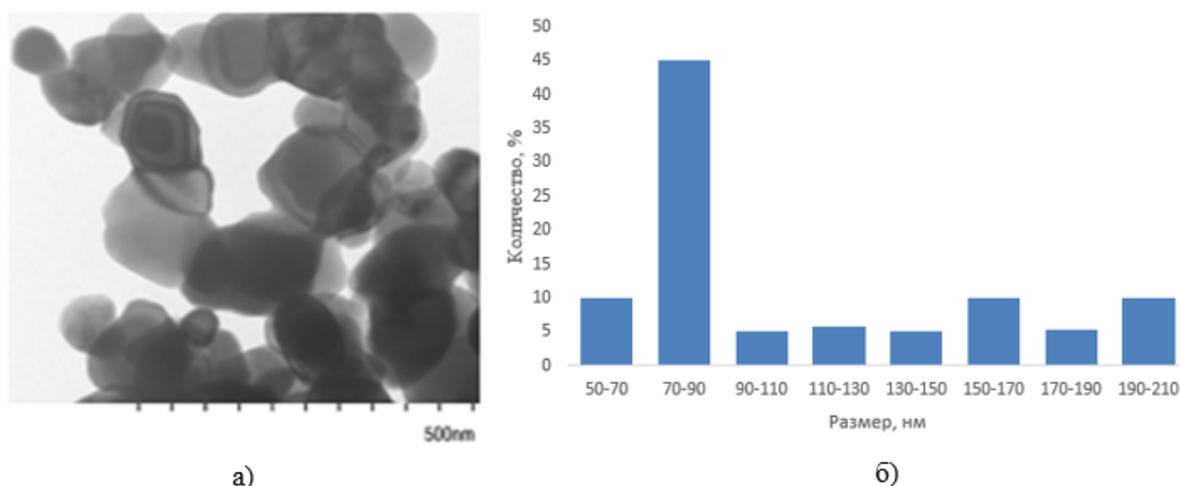


Рис. 4. Микрофотография CoFe_2O_4 (см. таблицу, образец 2) с диаграммой распределения частиц по размерам

Заключение

Итак, в ходе проделанной работы определены следующие оптимальные условия получения феррита кобальта методом анионообменного синтеза: совместное осаждение гидроксидов кобальта (II) и железа (III) из смеси растворов 16,7 мл 0,4 М CoSO_4 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 33,6 мл 0,26 М с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 при температуре 60 °С в присутствии тартрата натрия (0,25 М) в течение 1 ч с

последующим высушиванием и прокаливанием полученных осадков при температуре 950 °С в течение 3 ч. По данным РФА, продукт представляет собой чистую фазу феррита кобальта. Согласно данным ПЭМ, он состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размер 70–90 нм.

Библиографический список

1. Mahboubeh, H., Fatemeh, Z., Zahra, J. R., et al. "Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties", Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014 Vol. 371, p. 43-48.
2. Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., и др. Определение оптимальных условий ионообменного синтеза гидроксида кобальта(II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75, №11. С.1823–1825.
3. Pashkov G.L., Saikova S. V., Panteleeva M. V. Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. № 4. P. 575-581.
4. Pashkov G.L. Saikova S. V., Panteleeva M. V. et al. Anion-Exchange Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Powders // Glass and Ceramics. 2016. №3. P.107–110.
5. Синтез нанопорошка феррит-граната и изучение магнитооптических свойств композита на его основе/ Пашков Г.Л., Сайкова С. В., Пантелеева М. В. и др.// Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. 2013. Т.56, № 8. С. 77-81
6. Пришибл Р. Комплексоны в химическом анализе. М.:ИЛ.,1960.

References

1. Mahboubeh, H., Fatemeh, Z., Zahra, J. R., et al. "Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties", Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014 Vol. 371, p. 43-48.
2. Saikova, S.V., Panteleeva, M.V., Nikolaeva, R.B., et al., "Optimal Conditions of Ion-Exchange Synthesis of Cobalt(II) Hydroxide with AV-17-8 Anion Exchanger in the OH Form", Russian Journal of Applied Chemistry, 2002 Vol.75, pp 1787-1790.
3. Pashkov, G.L., Saikova, S.V., Panteleeva, M.V. "Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis", Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016 no. 4, pp. 575-581.
4. Pashkov, G.L., Saikova S. V. , Panteleeva M. V. , et al. "Anion-Exchange Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Powders", Glass and Ceramics, 2016 no.3, pp. 107-110.
5. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V., et al. " Synthesis of ferrite garnet nanopowder and study of magneto-optical properties of composite on its base", Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya, 2013 no.8, pp.77-81. (in Russ.)
6. Prishibl, R. "Complexones in Chemical Analysis", IL: Moscow. 1960 (in Russ.)

Об авторах

Трофимова Татьяна Владимировна
аспирант
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
ttv91@mail.ru

Павликов Александр Юрьевич
студент
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
hahanka@yandex.ru

Сайкова Светлана Васильевна
доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры физической и неорганической химии
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
ssai@mail.ru

About the authors

Trofimova Tatyana Vladimirovna
post-graduated student
Siberian Federal University
660041, 79, Svobodny prospekt,
Krasnoyarsk, Russia.
ttv91@mail.ru

Pavlikov Aleksandr Yurievich
student
Siberian Federal University
660041, 79, Svobodny prospekt,
Krasnoyarsk, Russia
hahanka@yandex.ru

Saikova Svetlana Vasilyevna
Doctor of Chemical Sciences, Professor at the
Department of physical and inorganic chemistry
Siberian Federal University
660041, 79, Svobodny prospekt,
Krasnoyarsk, Russia.
ssai@mail.ru

Информация для цитирования

Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Сайкова С.В. Новый метод синтеза наноразмерных порошков CoFe_2O_4 // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 137–144. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-137-144.

Trofimova T.V., Pavlikov A.Iu., Saikova S.V. Novyi metod sinteza nanorazmernykh poroshkov CoFe_2O_4 [new method of synthesis of nanosize powders of CoFe_2O_4] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 137–144 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-137-144.

УДК 549.741

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-145-151

М.П. Красновских¹, А.А. Кетов¹, Ю.А. Кетов², Я.И. Вайсман²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МАГНЕЗИТА И ДОЛОМИТА
САТКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Исследовано термическое поведение магнезита и доломита Саткинского месторождения методами термогравиметрии и синхронной масс-спектропии. Выявлены условия образования оксидов и механизм термического разложения.

Ключевые слова: магнезит; доломит; термическое разложение; оксид магния; оксид кальция; термогравиметрия; масс-спектропия

M.P. Krasnovskikh¹, A.A. Ketov¹, Yu.A. Ketov², Ya.I. Vaisman²¹Perm State University, Perm, Russia²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia**THERMAL DECOMPOSITION OF SATKA FIELD MAGNESITE AND DOLOMITE**

Thermal behavior of Satka field magnesite and dolomite by methods of thermogravimetry and mass spectroscopy was investigated. The conditions of oxides formation and the mechanism of thermal decomposition were found.

Keywords: magnesite; dolomite; thermal decomposition; magnesium oxide; calcium oxide; thermogravimetry; mass spectroscopy

Введение

Залежи кристаллического магнезита в окрестностях г. Сатки были обнаружены и частично разведаны в конце XIX в. В 1898 г. лаборант Саткинского чугуноплавильного завода Пётр Гаврилович Сальников, обнаружив на Карагайской горе залежи синего камня, исследовал его свойства и пришел к выводу, что данный минерал – магнезит – обладает огнестойкими качествами и может применяться при выплавке металлов. В 1900 г. на средства частных предпринимателей (М. И. Маркусон, А. Ф. Шуппе, А. О. Немировский) была начата добыча магнезита и строительство завода, и уже осенью 1901 г. завод выдал первую продукцию. Магнезитовые изделия впервые были испытаны на Златоустовском металлургическом заводе. К 1940 г. завод «Магнезит» стал крупнейшим предприятием огнеупорной промышленности страны. Максимальных объемов производства комбинат достиг в 1988 г.: добыто 4897 тыс. тонн руды, произведено 1617 тыс. тонн порошков и 605 тыс. тонн изделий.

К настоящему времени в г. Сатка в отвалах комбината «Магнезит» скопилось свыше 150 млн тонн вскрышных доломитовых пород, занимающих огромные площади плодородных земель, что оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду, к тому же содержание отвалов связано с огромными затратами [1].

Одним из возможных путей утилизации доломитов может быть их применение в качестве закладочных пород, в том числе и с применением магнезиальных вяжущих [2]. Так, известно использование в качестве заполнителя доломитовой породы Саткинского месторождения. В этом случае технический хлористый магний (бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) применялся как затворитель смеси.

Однако техническое решение, связанное с добавлением в вяжущую композицию солей, не является безальтернативным. Наличие в составе как доломита, так и магнезита, карбоната магния позволяет предположить получение оксида магния термическим разложением минералов. Оксид магния, в свою очередь, может являться основой для магнезиальных вяжущих без привлечения дополнительных соединений магния, а только при затворении растворами кислот [3], что существенно удешевляет процесс получения магнезиальных вяжущих, по сравнению с традиционной схемой, использующей в качестве затворителя растворы солей магния [4].

В связи с наличием в составе доломита карбоната магния, представляется целесообразным получать один из компонентов магнезиального вяжущего, а именно оксид магния, сразу из доломита, путем термического разложения последнего. Поэтому задачей настоящей работы являлось исследование термического разложения магнезита и доломита Саткинского месторождения с целью выявления условий получения оксидов.

Экспериментальная часть

Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F1, производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющего проводить термическое исследование образца с одновременной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик. Анализ газовых продуктов проводили на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos (Германия). Обработку полученных результатов осуществляли на соответствующем приборам программном обеспечении.

Исследовали магнезит и доломит Саткинского месторождения. Химический состав доломита по

данном ОАО «Группа "Магнезит"» представлен в таблице. Средний химический состав магнези-

та (мас. %): MgO – 46,0; CaO – 1,5; SiO₂ – 1,1; Fe₂O₃ – 0,9; Al₂O₃ – 0,3.

Химический состав доломита Саткинского месторождения

Материал	Содержание оксидов, мас. %					Δm, %
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	
Доломит	22,0	0,30	3,00	28,0	0,70	—
Прокаленный материал	40,7	0,56	5,56	51,9	1,30	46,0

Результаты и обсуждение

Результаты исследования термического разложения магнезита Саткинского месторождения представлены на рис. 1. Помимо основного процесса диссоциации карбоната магния с максимальной скоростью при 694°C на термограмме

отчетливо прослеживается ступень с максимальной скоростью при 749°C. Отметим, что незначительное падение массы, связанное со вторым этапом, свидетельствует не о ступенчатом разложении основного вещества, а о наличии примеси в исходном образце.

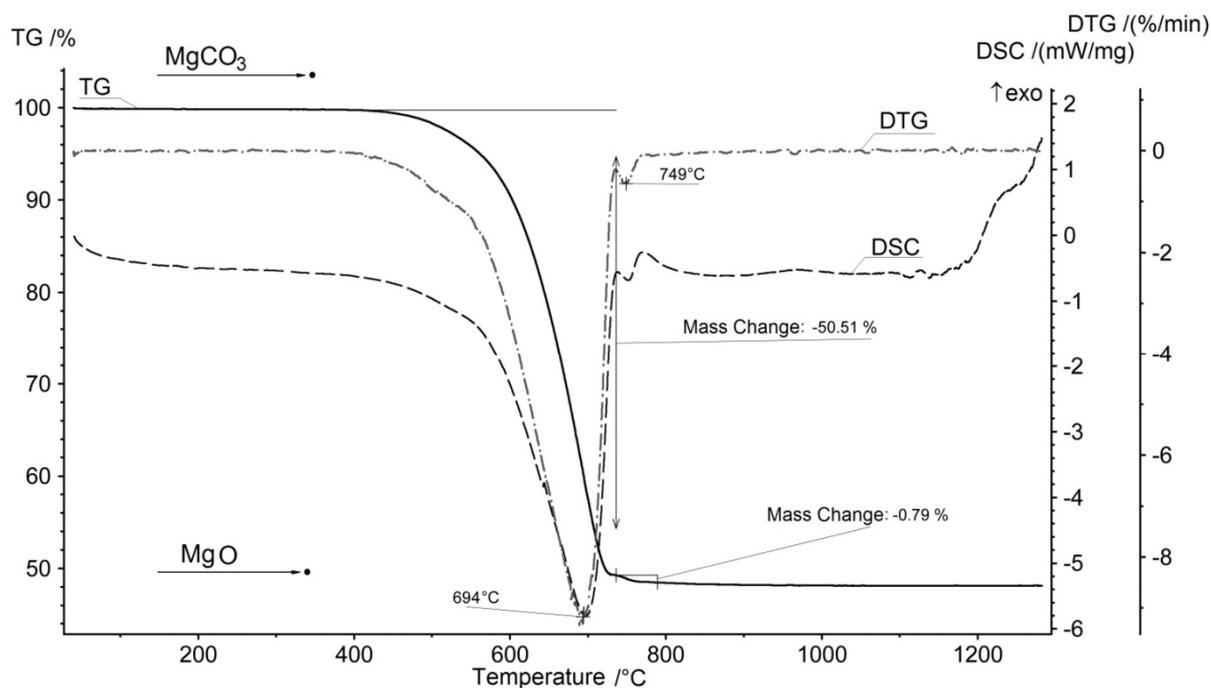


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа магнезита Саткинского месторождения

О карбонатном характере данной примеси говорит наличие пика на кривой ионного тока углекислого газа ($m/z=44$) соответствующего пику на кривой DTG образца (рис. 2). Поэтому за опорную величину, соответствующую известному химическому соединению, следует принять массу после завершения первого этапа термодеструкции,

что соответствует оксиду магния. Местоположение теоретического оксида магния по шкале ординат указано на рис. 1. В этом случае потеря массы на первом этапе термодеструкции составляет 50,51 мас.%, что несколько меньше, чем следовало бы ожидать при разложении стехиометрического и химически чистого карбо-

ната магнезия, местоположение которого также показано.

Вероятно, меньшее, чем теоретически рассчитанное, падение массы связано с наличием в магнезите примеси карбоната кальция, образующего меньшее количество углекислого газа в расчете на одинаковую массу. При этом отдель-

ный пик, соответствующий разложению карбоната кальция на кривых DTA и DSC не может быть выделен вследствие близких условий термодеструкции карбонатов магнезия и кальция.

В этом случае вышеупомянутый пик разложения при 749°C можно предположительно отнести к деструкции карбонатов железа и марганца.

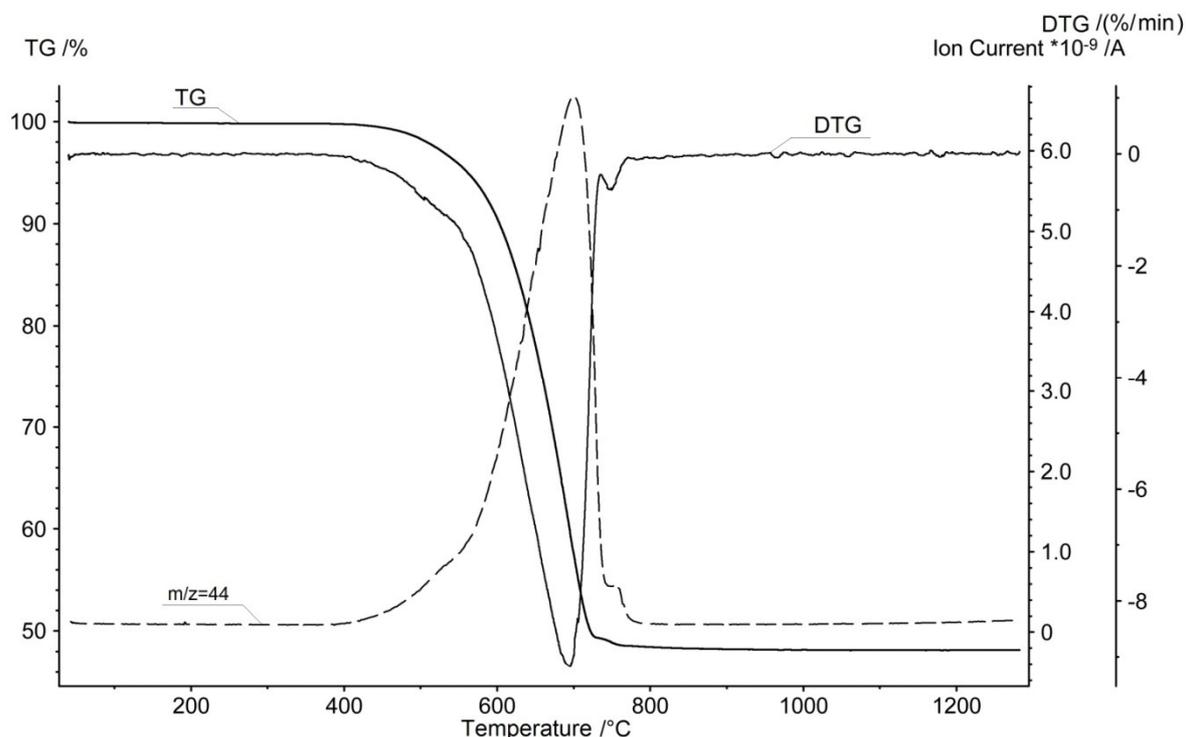


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа магнезита Саткинского месторождения, синхронизированные с кривой силы тока масс-спектра $m/z=44$ (углекислый газ)

Поэтому можно утверждать, что термическая обработка магнезита Саткинского месторождения уже при 760÷770°C позволяет получить технический оксид магнезия без примесей карбонатов.

Однако, как отмечалось выше, больший интерес в качестве сырья для магнезиальных вяжущих представляет собой доломит, результаты термогравиметрического анализа которого представлены на рис. 3. За опорную массу следует выбрать стабильную эквимольную смесь окси-

дов кальция и магнезия, образующуюся после температуры 912°C, при которой прекращаются все процессы деструкции. На рисунке указаны значения по оси ординат, соответствующие химически чистому двойному карбонату магнезия-кальция, эквимольной смеси оксида магнезия и карбоната кальция при выборе в качестве опорной массы эквимольной смеси оксидов магнезия и кальция.

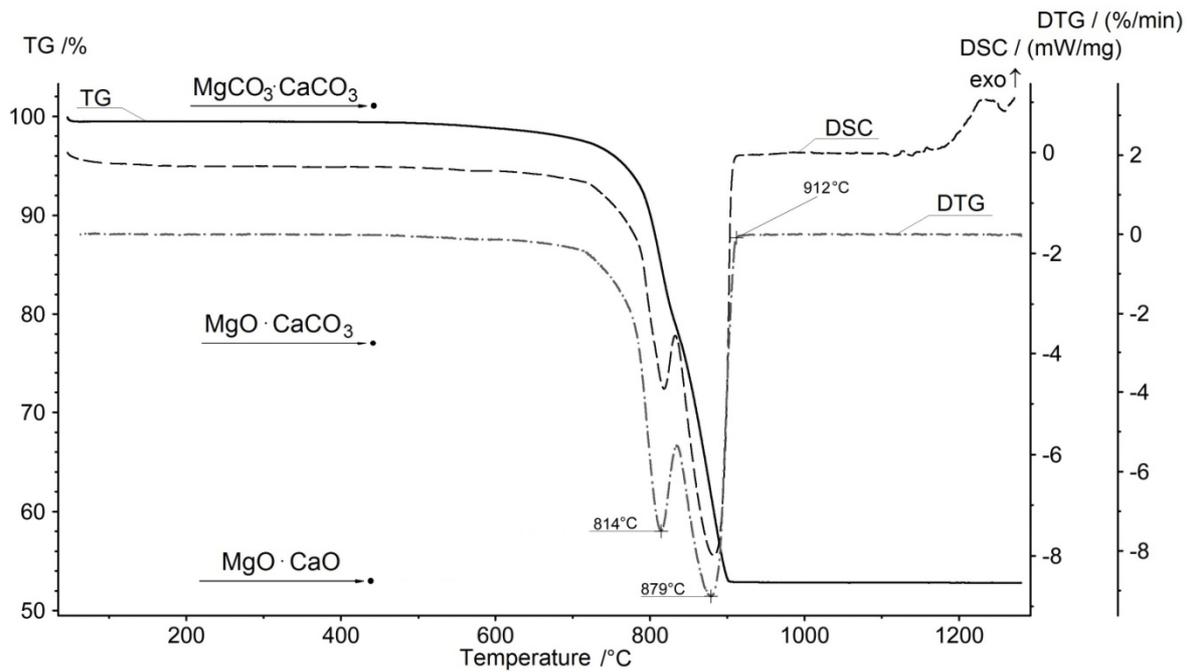


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа доломита Саткинского месторождения

Представленные на рис. 4 результаты синхронного термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа позволяют утверждать, что термическое разложение карбоната магния и карбоната кальция происходит при от-

личающихся температурах, но технически остановить процесс на стадии получения смеси карбоната кальция и оксида магния не представляется возможным.

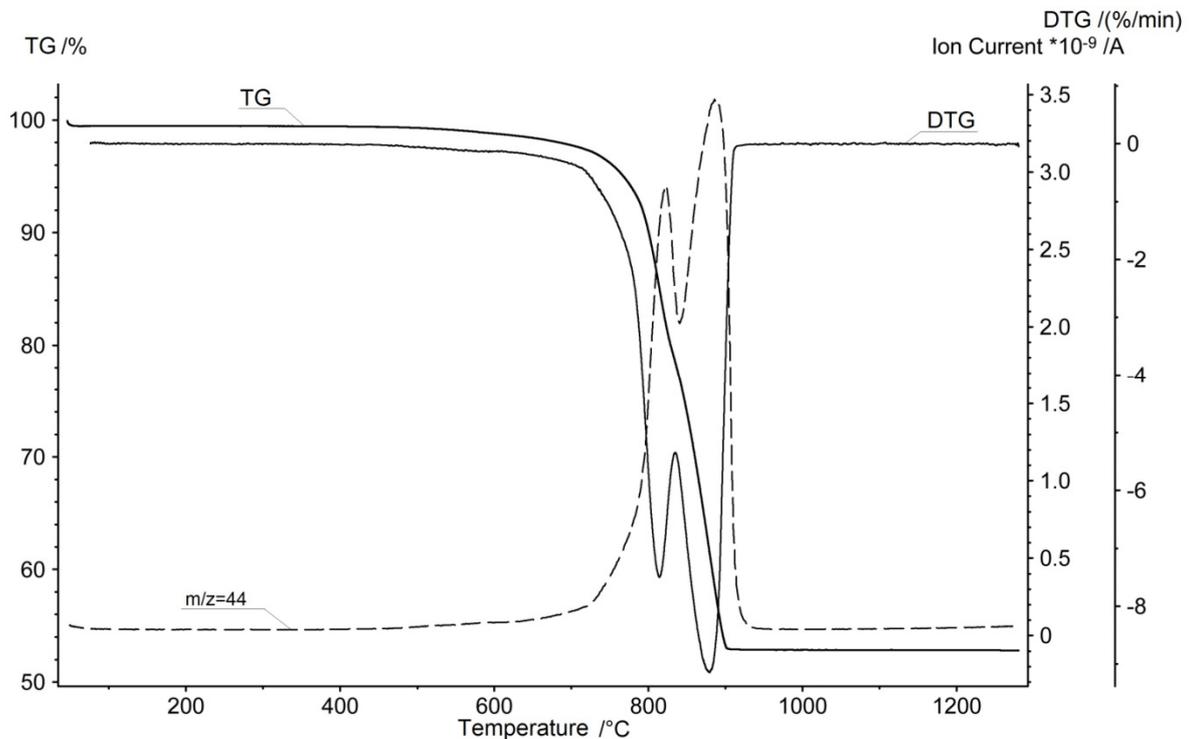


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа доломита Саткинского месторождения, синхронизированные с кривой силы тока масс-спектра $m/z=44$ (углекислый газ)

Вероятно, незначительное отклонение расчетной массы исходного образца от теоретической связано с наличием в исходном образце примесей соединений кремния, алюминия, железа и марганца. Определить химическое строение этих соединений по данным термогравиметрии не представляется возможным, так как вероятные процессы термодеструкции этих примесей не проявляются на мощном фоне термодеструкции карбоната магния-кальция.

Очевидно, что термическое разложение карбоната магния в двойном карбонате магния-кальция протекает при температурах существенно более высоких, чем термическое разложение чистого карбоната магния. Тем не менее, можно считать целесообразным получение эквимолярной смеси магния-кальция прямым синтезом при термическом разложении доломита.

Библиографический список

1. Носов А.В., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. Комплексное использование доломитов при производстве твердеющих закладочных смесей // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: сб. статей. Оренбург, 2014. С. 740–744.
2. Аверина Г.Ф., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. Разработка закладочной смеси из техногенных доломитов методом исследования минералогического состава композиций // Техника и технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации: сб. статей междунар. науч.-практ. конф. Пенза, 2016. С. 9–14.
3. Скрамтаев Б. Г. Строительные материалы. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1954. 643 с.
4. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Наука, 1971. 315 с.

Заключение

Показано, что технически чистые оксид магния и эквимолярная смесь оксидов магния и кальция могут быть получены соответственно из магнезита и доломита Саткинского месторождения. Оксид магния без примесей карбонатов из магнезита образуется при термообработке выше 760÷770°C.

В ходе исследований было установлено, что термическое разложение карбоната магния и карбоната кальция в доломите происходит при отличающихся температурах, но технически остановить процесс на стадии получения смеси карбоната кальция и оксида магния не представляется возможным. Эквимолярная смесь оксидов кальция и магния из доломита без примесей карбонатов образуется при термообработке выше 912°C.

References

1. Nosov, A.V., Shernih, T.N., Kramar, L.I. (2014) “Comprehensive useing of dolomite in the production of the hardening filling mixtures”, *University complex as a regional center of education, science and culture: collection of articles*, Orenburg, pp. 740–744. (In Russ.).
2. Averina, G.F., Shernih, T.N., Kramar, L.I. (2016) “The development of backfilling mixtures of man-made dolomites by the mineralogical composition research method”, *Technique and technology: current issues, achievements and innovations: collection of papers of international scientific-practical conference*, Penza, pp. 9–14. (In Russ.).
3. Skramtaev B.G. *Stroitel'nyye materialy* [Construction materials]. (1954) Moscow. (In Russ.).
4. Vaivad A.I. (1971) *Magnezial'nyye vyazhushchiye veshchestva* [Magnesia binders]. (1971) Riga, Nauka. (In Russ.).

Об авторах

Красновских Марина Павловна
инженер, кафедра неорганической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Кетов Александр Анатольевич
доктор технических наук, профессор
кафедра неорганической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Кетов Юрий Александрович
аспирант
кафедра охраны окружающей среды
Пермский национальный исследовательский
политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29

Вайсман Яков Иосифович
доктор медицинских наук, профессор
кафедра охраны окружающей среды
Пермский национальный исследовательский
политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29

About the authors

Krasnovskikh Marina Pavlovna
Engineer, Department of inorganic chemistry
Perm State University
614090, 15 Bukireva st., Perm, Russia

Ketov Aleksandr Anatol'evich
Doctor of science, professor
Department of inorganic chemistry
Perm State University
614090, 15 Bukireva st., Perm, Russia

Ketov Yuriy Aleksandrovich
aspirant, Department of environmental protection
Perm National Research Polytechnic University
614090, 29 Komsomolsky av., Perm, Russia

Vaisman Yakov Iosifovich
doctor of science, professor
Department of environmental protection
Perm National Research Polytechnic University
614090, 29 Komsomolsky av., Perm, Russia

Информация для цитирования

Красновских М.П., Кетов А.А., Кетов Ю.А., Вайсман Я.И. Термическое разложение магнезита и доломита Саткинского месторождения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 145–151 DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-145-151.

Krasnovskikh M.P., Ketov A.A., Ketov Yu.A., Vaisman Ya.I. Termicheskoye razlozheniye magnezita i dolomita Satkinskogo mestorozhdeniya [Thermal decomposition of Satka field magnesite and dolomite] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 145–151 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-145-151.

УДК 543.573, 544.032.4, 546.712-31

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-152-158

Р.Т. Ергалиев¹, В.С. Корзанов², М.П. Красновских², А.А. Луцников²

¹ООО «МИП "Лаборатория базальтового стекла"», Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА АЦЕТАТА, ОКСАЛАТА, ФОРМИАТА И ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Исследование термического поведения ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрическим анализом. Полученные термограммы дают представление о пределах термической устойчивости соединений марганца, позволяют разделить стадии их разложения и указывают на то, что конечным продуктом термолитиза диоксида марганца является смешанный оксид Mn_3O_4 , а в остальных случаях – оксид марганца (II). На основании термогравиметрических данных предложены схемы термолитиза исследуемых соединений.

Ключевые слова: термогравиметрия; термолитиз солей карбоновых кислот

R.T. Ergaliyev, V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh, A. A. Lushchykov

¹ LLC «MIP "Laboratory of basalt glass"», Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

THE STUDY OF THE THERMOLYSIS OF MANGANESE ACETATE, OXALATE, FORMATE AND DIOXIDE

The study of the thermal behavior of acetate, oxalate, formate and manganese dioxide conducted using differential scanning calorimetry combined with thermogravimetric analysis. Obtained images give an idea of the range of thermal stability of manganese compounds were used to distinguish the stage of decomposition and indicate that the final product of the thermolysis of manganese dioxide is mixed oxide Mn_3O_4 and in other cases, manganese oxide (II). On the basis of thermogravimetric data of the proposed scheme of thermal decomposition of the studied compounds.

Keywords: thermogravimetry; thermolysis of salts of carboxylic acids

© Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П., Луцников А.А., 2017

Проводимая США и странами Европы в отношении Российской Федерации, так называемая «санкционная экономическая политика» привела к введению в ряде отраслей промышленности импортозамещения. Это коснулось и труб большого диаметра, необходимых для строительства газо- и нефтепроводов. Главным поставщиком этого вида продукции на российский рынок до недавнего времени была Германия. Однако сокращение экономического сотрудничества с Евросоюзом привело к неизбежности создания собственного производства. В настоящее время процесс производства труб предполагает метод сваривания автоматической дуговой сваркой под слоем флюса. К используемым в процессе сварки флюсам предъявляются требования, одним из которых является присутствие в составе добавок, улучшающих качество (прочность, коррозионную устойчивость) сварного шва, за счет выведения из состава металла и связывания в шлак кислорода, углерода, серы, фосфора и других элементов. Часто для этой цели используется марганцевая руда [1]. Обязательное присутствие

в составе флюса оксида марганца (II) [2], указывает на возможность использования других соединений марганца, проявляющих, помимо раскисляющей способности, другие полезные свойства.

Высокие температуры эксплуатации флюсов обусловили интерес к исследованию термического поведения соединений марганца.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие соединения марганца: диоксид, оксалат, формиат и ацетат. Исследование проводилось на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1, производства NETZSCH в атмосфере аргона, в тиглях, выполненных из корунда. Скорость нагревания исследуемых образцов составляла 5°/мин.

Несомненный интерес представляет термическое поведение диоксида марганца MnO_2 (рис. 1), который является основным минеральным составляющим марганцевой руды, известным под названием *пирролюзит*.

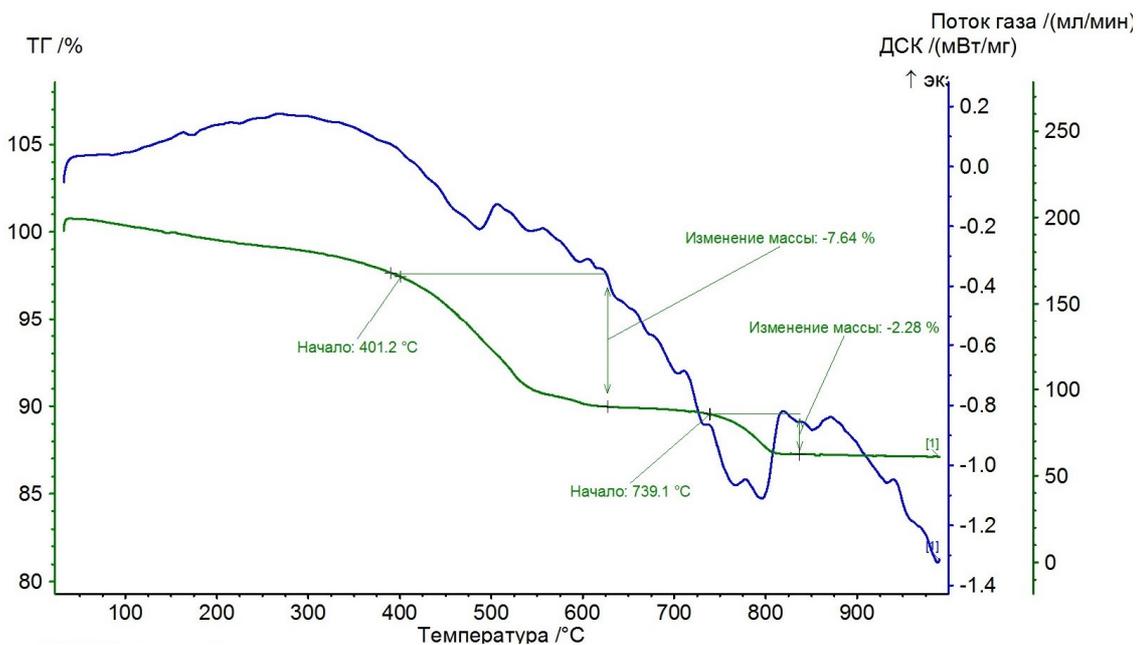


Рис. 1. Термограмма диоксида марганца MnO_2

Начальный участок термограммы MnO_2 отражает постепенное снижение массы исследуемого образца, начиная с момента его нагревания. При $401,2^\circ C$ скорость потери массы существенно возрастает, достигая максимума около $500^\circ C$. Стабилизация массы после первой стадии разложения происходит при $620^\circ C$. Потеря массы образца при этом составляет $7,64\%$. По литературным данным [3], при нагревании выше $530^\circ C$ MnO_2 переходит в Mn_2O_3 , по уравнению



Рассчитанное изменение массы составляет $9,2\%$, что согласуется с практической потерей массы, которая с начала эксперимента составляет около 10% . Приводимое в справочнике значение температуры разложения подтверждается регистрируемыми на первой стадии данными.

Вторая стадия потери массы наблюдается в диапазоне температур $739-810^\circ C$ и соответствует превращению $6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$.

Справочное значение перехода $940^\circ C$ существенно превышает регистрируемые температуры. Практическая потеря массы $2,28\%$ несколько

меньше теоретической – $3,07\%$. Дальнейшее нагревание до $1000^\circ C$ не влияет на термогравиметрические показатели образца.

Образцы оксалата, формиата и ацетата марганца были получены по методикам, отличным от предлагаемых в патентных источниках [4, 5, 6]. Оксалат – по обменной реакции между хлоридом марганца (II) и оксалатом аммония, с последующим тщательным промыванием продукта и высушиванием в течение суток при $60^\circ C$. Формиат и ацетат – взаимодействием гидрокарбоната марганца (II) с муравьиной и уксусной кислотами, удалением избытка кислот и последующим высушиванием солей при $60^\circ C$ в течение суток.

Результаты синхронного термического анализа оксалата марганца (рис. 2) показывают, что в диапазоне температур $106,5-150^\circ C$ происходит потеря массы исследуемого образца на $13,21\%$ (теоретическое – $11,2\%$) за счет удаления кристаллизационной воды:

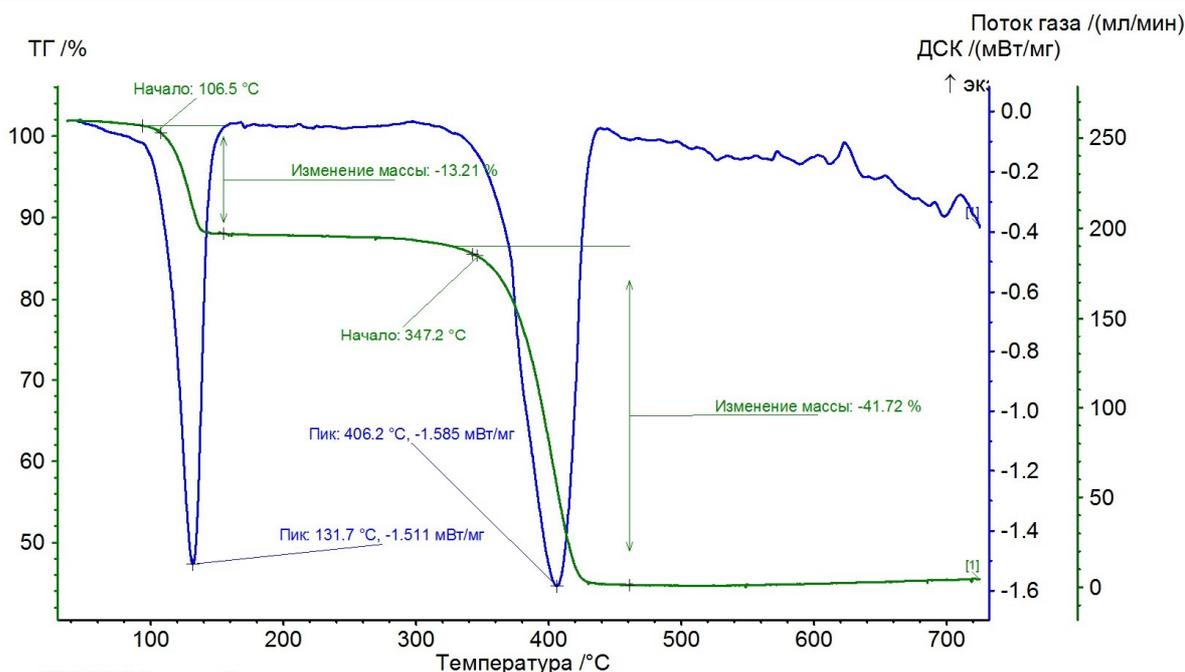
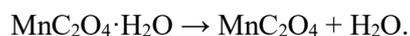


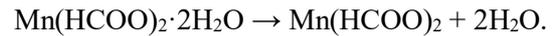
Рис. 2. Термограмма оксалата марганца $MnC_2O_4 \cdot H_2O$

Выше 300°C наблюдается снижение массы, которая при 340–430°C снижается на 41,72 % (теоретическая потеря – 44,08 %). Расчет показывает, что наиболее вероятной является схема разложения



Молярная масса остатка, на долю которого приходится 45,07 %, при $M(\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 161$ г/моль составляет 72,56 г/моль, что приближается к $M(\text{MnO}) = 71$ г/моль. Таким образом, термическая диссоциация оксалата марганца завершается образованием оксида марганца (II).

На рис. 3 представлены результаты исследования термического поведения формиата марганца (II). Характер разложения формиата во многом совпадает с разложением оксалата. Отличие заключается в содержании большего количества кристаллизационной воды – 19,34 % (теоретически – 18,85 %), удаляющейся при 100–150°C по схеме



На второй стадии при 320–380°C разлагается формиат

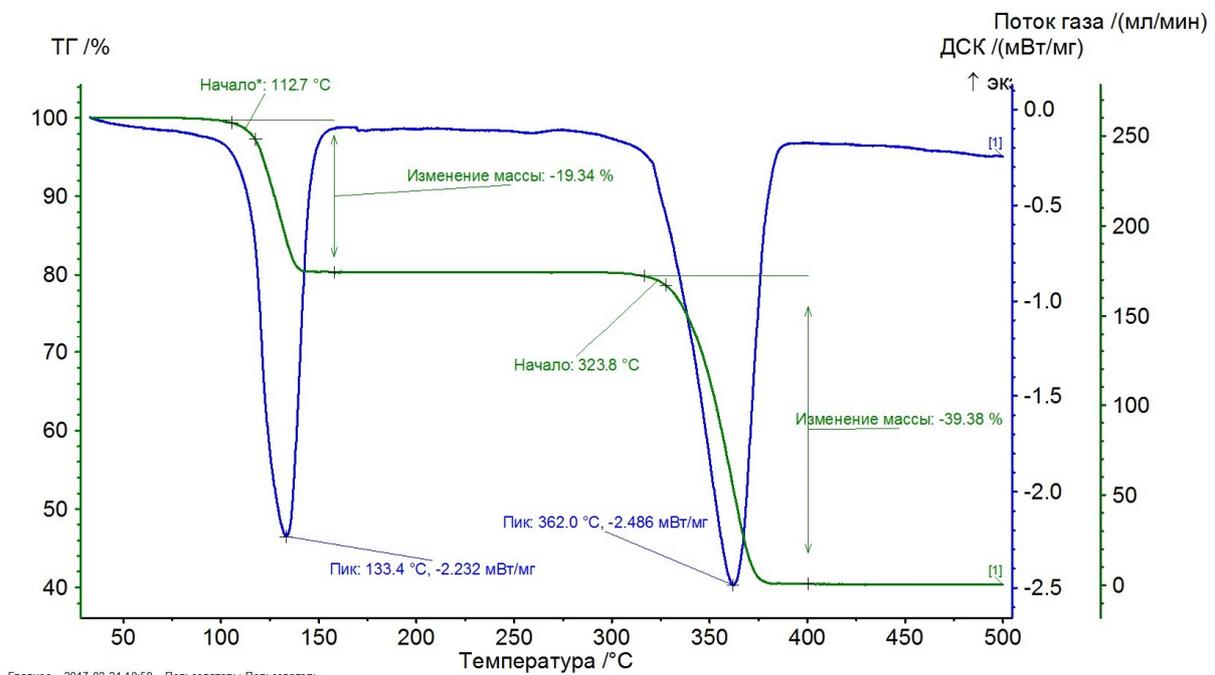
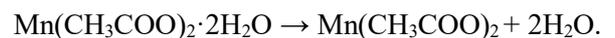


Рис. 3. Термограмма формиата марганца $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Схема разложения формиата подтверждается расчетом. Сопоставление практической потери массы 39,38 % с теоретической – 38,74 % указывает на то, что конечным продуктом термической диссоциации формиата является оксид MnO .

Термолиз ацетата марганца повторяет поведение предыдущих солей (рис. 4). Но в отличие от рассмотренных соединений на термограмме ацетата более отчетливо разделены эндотерми-

ческие эффекты удаления воды на первой стадии (убыль массы – 14,27 % (практическая) и 17,22 % – теоретическая) при 70–115°C, что позволяет представить ее в виде



На второй стадии при 290–340°C наличие двух близких эндотермических пиков (при 316,4 и 321,9°C) указывает на более сложный, чем у других солей, характер диссоциации ацетата марганца. Практическая потеря массы – 47,2 %

(теоретическая – 48,8 %) подтверждает, что в этом случае остаточным продуктом является оксид марганца (II), а его разложение, предположи-

тельно, протекает с отщеплением ангидрида уксусной кислоты:

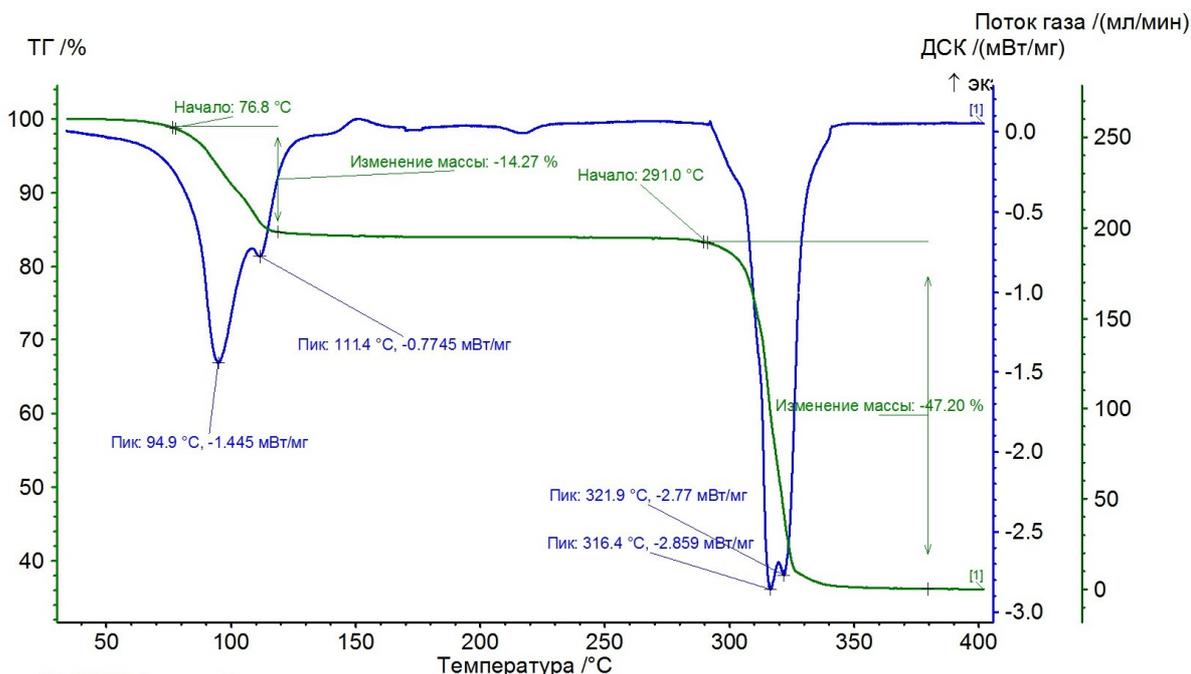


Рис. 4. Термограмма ацетата марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В отличие от соответствующих солей, следующих за марганцем в периодической системе элементов [7, 8], в данном случае порошок металла не образуется.

Исследование термического поведения представленных соединений марганца позволяет сделать следующие выводы:

- 1) конечным продуктом термолита оксида MnO_2 является смешанный оксид Mn_3O_4 ;
- 2) удаление воды на первой стадии термолита солей подтверждает, что полученные по

представленным методикам соли являются кристаллогидратами;

- 3) конечным продуктом разложения солей является оксид марганца (II);
- 4) термическая диссоциация ацетата, в отличие от других солей, обладает более сложным характером и требует дополнительного исследования;
- 5) предположение о возможности образования ангидрида уксусной кислоты при термолите ацетата также требует подтверждения.

Библиографический список

1. Дальский А.М., Барсукова Т.М., Бухаркин Л.Н. Технология конструкционных материалов: учебник для студентов машиностроительных специальностей вузов М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
2. ГОСТ 9087-81. Флюсы сварочные плавные. Технические условия. Введ. 1982-01-01. Минск: ИПК Издательство стандартов, 1981.
3. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.

4. Пат. РФ № 2359956. Способ получения оксалата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А., заявитель и патентообладатель Курский государственный технический университет. Оpubл. 27.06.2009.
5. Пат. РФ № 2316536. Способ получения формиата марганца (II) / Пожидаева С.Д., Иванов А.М., заявитель и патентообладатель Курский государственный технический университет. Оpubл. 10.02.2008.
6. Пат. РФ № 2294921. Способ получения ацетата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., заявитель и патентообладатель Курский государственный технический университет. Оpubл. 10.03.2007.
7. Корзанов В.С., Семенов В.И., Чернышев А.Р. Получение порошков меди, никеля и кобальта термическим разложением солей карбоновых кислот // Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов. Пермь, 2003. Вып. 6. С. 109–115.
8. Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321, № 3. С. 11–16.
- ing fluxes. Technical conditions], Minsk, Standards Publishing House.
3. Lidin, R.A., Andreyeva, L.L., and Molochko, V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances: handbook]. (2006) Moscow, Drofa. (In Russ.).
4. Ivanov, A.M., Pozhidaeva, S.D. and Mayakova, T.A., Kursk State Technical University (2009), *Sposob polucheniya oksalata margantsa (II)* [Process for preparation of manganese (II) oxalate], Moscow, RU, Pat. 2359956.
5. Pozhidaeva, S.D., and Ivanov, A.M. Kursk State Technical University (2008), *Sposob polucheniya formiata margantsa (II)* [Process for preparation of manganese (II) formate], Moscow, RU, Pat. 2316536.
6. Ivanov, A.M. and Pozhidaeva, S.D., Kursk State Technical University (2007), *Sposob polucheniya atsetata margantsa (II)* [Process for preparation of manganese (II) acetate], Moscow, RU, Pat. 2294921.
7. Korzanov, V.S., Semenov, V.I. and Chernyshev, A.R. (2003) "Preparation of powders of copper, nickel and cobalt by thermal decomposition of salts of carboxylic acids", *Chemistry, technology and industrial ecology of inorganic materials*, no. 6, pp. 109–115. (In Russ.).
8. Pivovarov, D.A., Golubchikova, Yu.Yu. and Ilyin, A.P. (2012), "Preparation of powders of metals and their oxides by thermal decomposition of Cu, Ni, Co oxalates", *Bulletin of Tomsk Polytechnic University*, Vol. 321, no. 3, pp. 11–16. (In Russ.).

References

1. Dal'skiy, A.M., Barsukova, T.M., and Bukharkin, L.N. *Tekhnologiya konstruktsionnykh materialov: Uchebnik dlya studentov mashinostroytel'nykh spetsial'nostey vuzov* [Technology of constructional materials: Textbook for students of machine-building specialties of universities]. (2004) Moscow, Mashinostroyeniye. (In Russ.).
2. USSR State Committee for Standards (1981) *GOST 9087-81. Flyusy svarochnyye plavlenyye. Tekhnicheskkiye usloviya* [GOST 9087-81. Weld-

Об авторах

Ергалиев Рауль Таскалиевич
директор
ООО «МИП "Лаборатория базальтового стекла"»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
ckk54@mail.ru

Корзанов Вячеслав Сергеевич
кандидат химических наук, доцент
кафедра неорганической химии, химической
технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
KOR494@yandex.ru

Красновских Марина Павловна
инженер лаборатории термического анализа
кафедра неорганической химии, химической
технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
krasnovskih@yandex.ru

Лушиков Александр Алексеевич
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
endamiliden@gmail.com

About the authors

Ergaliev Raul Taskaliyevich
Director
LLC «MIP "Laboratory of basalt glass"»
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
ckk54@mail.ru

Korzanov Vyacheslav Sergeevich
Candidate of chemical sciences, associate professor
Department of Inorganic Chemistry, Chemical
Technology and Technosphere Security
Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
KOR494@yandex.ru

Krasnovskykh Marina Pavlovna
Engineer of thermal analysis laboratory
Department of Inorganic Chemistry, Chemical
Technology and Technosphere Security
Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
krasnovskih@yandex.ru

Lushchikov Alexander Alexeevich
Student
Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
Endamiliden@gmail.com

Информация для цитирования

Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П., Лушиков А.А. Исследование термолита ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 152–158. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-152-158.

Yergaliyev R.T., Korzanov V.S., Krasnovskikh M.P., Lushchikov A.A. Issledovaniye termoliza atsetata, oksalata, formiata i dioksida margantsa [The study of the thermolysis of manganese acetate, oxalate, formate and dioxide] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 152–158. (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-152-158.

УДК 543.555.4, 546.171.75

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-159-166

З.Х. Караханян, В.С. Корзанов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Исследована возможность использования метода кондуктометрического титрования для определения содержания гексаметилентетрамина в водных растворах. Подтверждено проявление гексаметилентетрамина свойств однокислотного основания. Предпринята попытка оценки степени разложения гексаметилентетрамина в растворе после воздействия повышенной температуры.

Ключевые слова: гексаметилентетрамин; кондуктометрическое титрование

Z.H. Karakhanyan, V.S. Korzanov

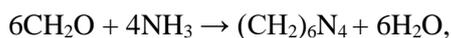
Perm State University, Perm, Russia

THE DEFINITION OF HEXAMETHYLENETETRAMINE CONTENT IN AQUEOUS SOLUTIONS BY CONDUCTOMETRIC TITRATION METHOD

We have investigated the possibility of using the method of conductometric titration to determine the content of hexamethylenetetramine in aqueous solutions. Confirmed the manifestation of geksametilentetramina properties odnomikronnogo base. An attempt to assess the degree of decomposition geksametilentetramina in aqueous solution after exposure to elevated temperature.

Keywords: hexamethylenetetramine; conductometric titration

Впервые гексаметилентетрамин (ГМТА) был получен А.М. Бутлеровым в 1859 г. взаимодействием сухого «диоксиметилена» (параформа) с газообразным аммиаком [1]. Позднее, в 1869 г., немецкий химик-органик А.В. Гофман предложил методику его получения при пропускании через водный раствор формальдегида газообразного аммиака [2] по общеизвестной реакции



предполагающей сложный механизм [3].

В 1899 г. Грасси и Мотта опубликовали способ получения ГМТА при обработке «триоксиметилена» концентрированным водным раствором аммиака. Взаимодействие протекало с большим выделением тепла. Раствор упаривался на водяной бане при постоянном добавлении раствора аммиака до сиропообразного состояния и обрабатывался абсолютным этиловым спиртом. Выход ГМТА составлял 70 % от теоретического [4].

Несмотря на большую эффективность метода Бутлерова, обеспечивающего высокий выход продукта (98 %), в настоящее время основная часть ГМТА в мире производится способом,

близким к методикам Гофмана и Грасси–Мотта: путем смешения водных растворов формальдегида и аммиака [5]. Меньшая производительность доминирующего способа (выход до 70 %) связана с разогреванием раствора при протекании реакции до 80°C, что приводит к деструкции ГМТА и загрязнению раствора продуктами разложения [2].

Потребность в больших количествах ГМТА вызвана существенными объемами его потребления при производстве фенолформальдегидных смол, каучука, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ [6]. Следовательно, контроль за содержанием ГМТА в реакционном растворе и степенью его разложения является актуальной задачей.

В производственных условиях содержание ГМТА и степень его разложения оцениваются довольно сложным методом «определения перманганатного числа гексаметилентетрамина», требующего тщательной подготовки, большого количества реактивов, посуды и оборудования [7].

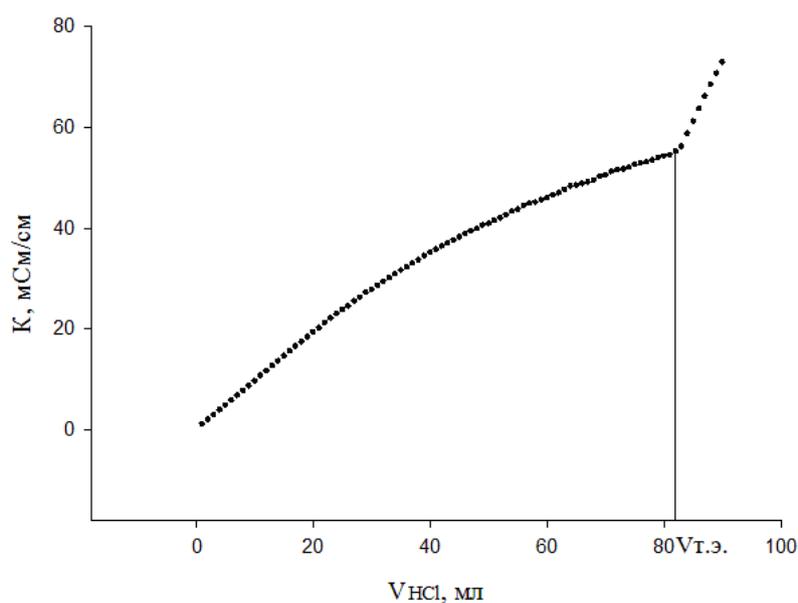


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости 40 %-ного раствора ГМТА от объема титранта

Метод кондуктометрического титрования позволяет существенно сократить временные и материальные затраты при оценке вышеуказанных характеристик. При проведении работы использовался кондуктометр METLER TOLEDO AGFE30. Титрование растворов с различной массовой долей ГМТА осуществлялось 1 М хлороводородной кислотой.

Полученные графики показывают, что точка эквивалентности однозначно определяется в

растворах различной концентрации (рис. 1 и 2), а ГМТА проявляет признаки одноосновного основания, что согласуется с литературными данными [4, 8].

Результаты кондуктометрического титрования были представлены в виде графика зависимости объема, пошедшего на титрование раствора хлороводородной кислоты от массовой доли ГМТА в растворе (рис. 3).

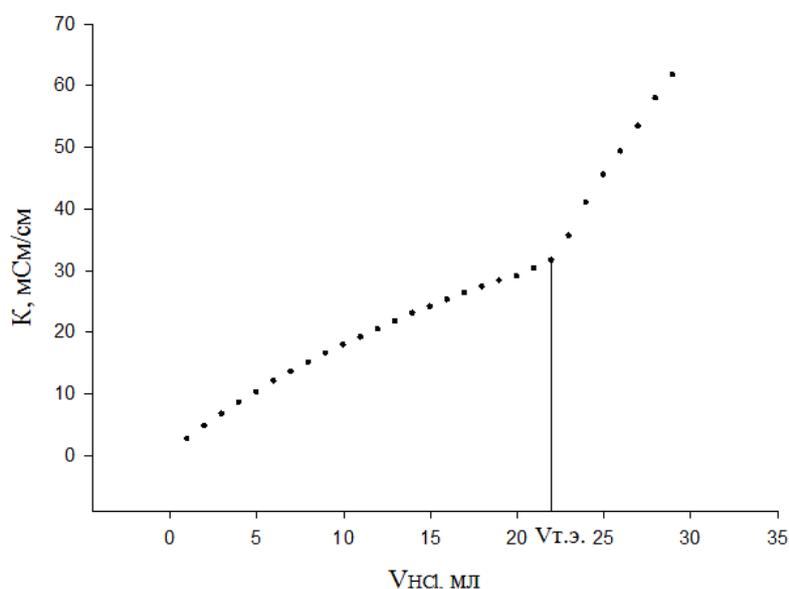


Рис. 2. Изменение удельной электрической проводимости 10 %-ного раствора ГМТА при добавлении раствора HCl

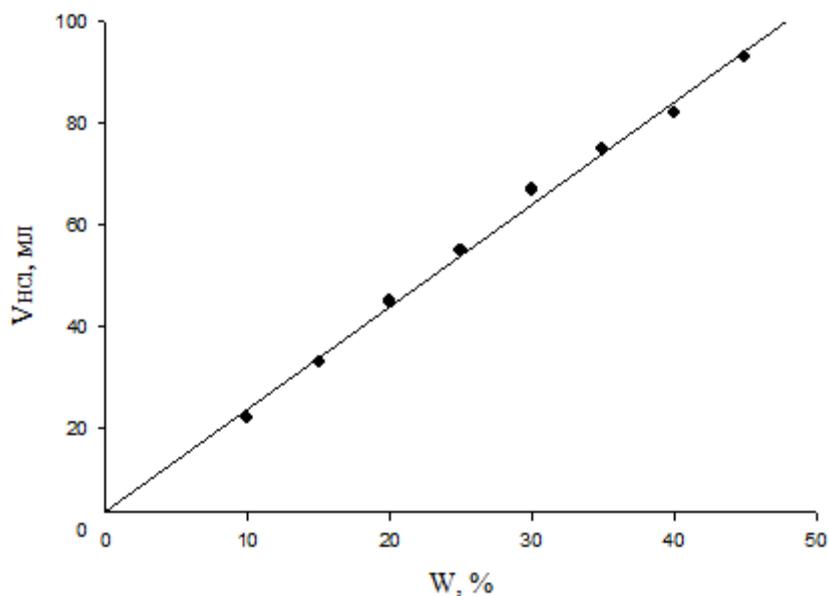


Рис. 3. Зависимость пошедшего на титрование объема 1М раствора HCl от содержания ГМТА

Видно, что обобщенная зависимость носит линейный характер, то есть метод кондуктометрического титрования позволяет достаточно точно определить содержание ГМТА в водном растворе.

Дальнейшему исследованию с использованием опробованной методики были подвергнуты растворы, полученные на различных стадиях производства ГМТА С-200 и V-400, которые подвергались нагреванию до 80°C. Было установлено что воздействие температур выше 35°C неизбежно приводит к частичному разложению ГМТА на амины различного состава, аммиак и

формальдегид [4]. Образующиеся побочные продукты, имеющие зачастую большие формульные массы, окрашивают раствор в цвета от желтого до коричневого и существенно ухудшают качество получаемого ГМТА.

Раствор С-200 был изъят из производственного цикла на начальной стадии, поэтому представляет собой прозрачную, неокрашенную жидкость. На титрование пошло 76 мл титранта (рис. 4). В результате кондуктометрического титрования выяснено, что концентрация ГМТА в растворе С-200 составляет 35,5 %.

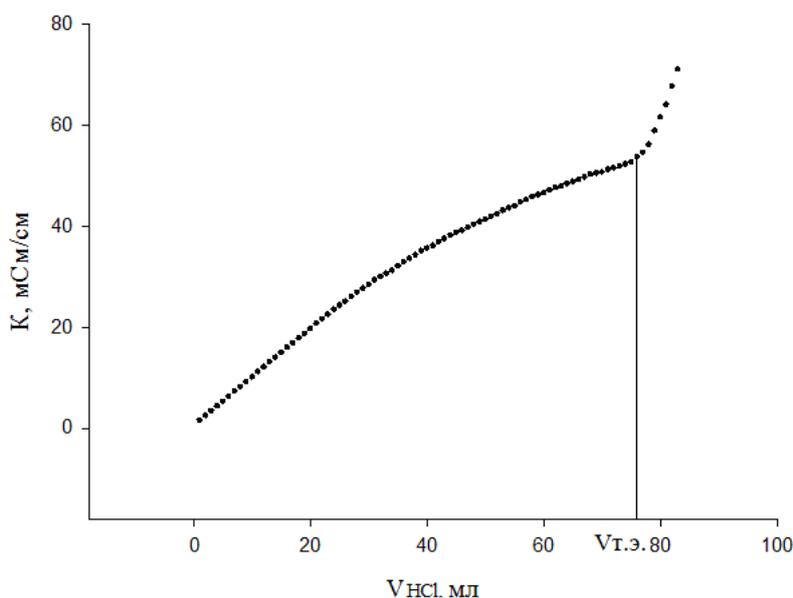


Рис. 4. Зависимость удельной электрической проводимости раствора С-200 от объема титранта

В отличие от предыдущего раствора, V-400 прошел несколько циклов, насытился продуктами распада ГМТА, вследствие чего приобрел коричневую окраску и был выведен из процесса для утилизации. Результаты титрования этого раствора показывают (рис. 5), что содержание основного продукта еще выше и составляет 39 %. Однако сложность отделения загрязняющих побочных продуктов от основного не позволяет извлечь из раствора достаточно чистый ГМТА.

Технологический процесс производства ГМТА предусматривает фильтрацию прошедшего несколько циклов раствора. Однако при больших объемах производимого продукта и неизбежном влиянии температуры, накопление загрязнителей происходит настолько быстро, что стадия фильтрации становится контролирующей, существенно замедляя скорость всего процесса. Для сохранения необходимой скорости допускается выведение из технологического цикла и утили-

зация загрязненного раствора, содержащего до 40 % основного продукта, что значительно снижает производительность. Проблема устранения потери ГМТА при утилизации загрязненного раствора требует своего решения путем усовершенствования процесса фильтрования. Повыше-

ние пропускной способности стадии фильтрования может быть осуществлено за счет использования более эффективных, легко возобновляемых фильтрующих материалов, что требует, в свою очередь, дополнительного исследования.

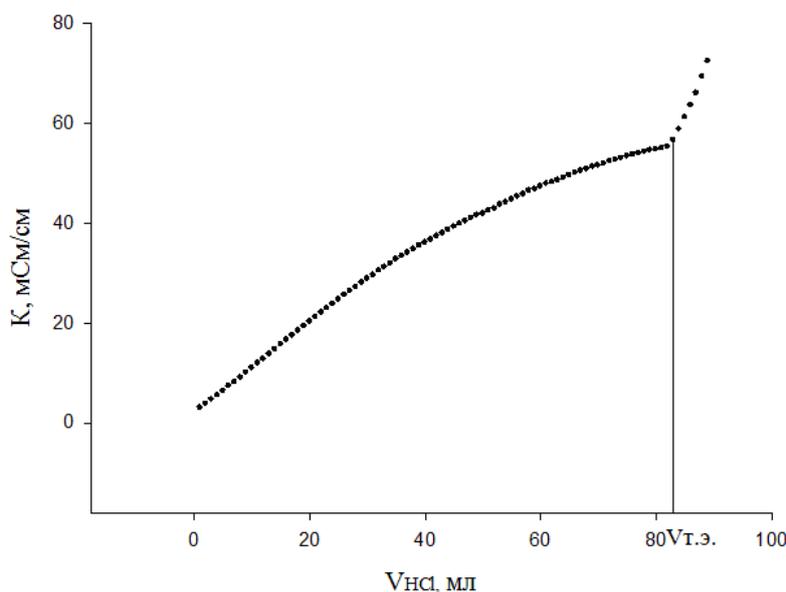


Рис. 5. Зависимость удельной электрической проводимости раствора V-400 от объема титранта

Наличие в загрязненном растворе аммиака и аминов ставит вопрос о степени их влияния на электрическую проводимость исследуемых сред и на точность определения содержания основного вещества. Для проверки возникшего вопроса и возможности оценки содержания примесей, большая часть которых проявляет свойства оснований, было проведено определение содержания ГМТА в модельном растворе, содержащем аммиак (рис. 6).

Несмотря на присутствие аммиака, возможность оценки содержания ГМТА сохраняется. Вид графика свидетельствует о первоочередном взаимодействии с титрантом аммиака, завершению которого соответствует первая слабовыраженная точка перегиба. Затем титрант расходуется на образование соли с ГМТА. Достижение точки эквивалентности сопровождается вторым

отчетливым перегибом на графике. Исходя из затраченных объемов титранта, определялось содержание компонентов раствора.

Сопоставление значений массовой доли ГМТА в производственных растворах, подвергавшихся воздействию высоких температур (для которых фактические значения определялись гравиметрически) со значениями, полученными при титровании, показывает вполне удовлетворительные результаты (см. таблицу). Видно, что присутствие загрязняющих примесей в производственных растворах приводит к небольшому превышению определяемого содержания ГМТА по отношению к действительному. Напротив, в модельном растворе с намеренно введенным аммиаком, определяемое содержание ниже фактического. Но во всех случаях относительная ошибка незначительна.

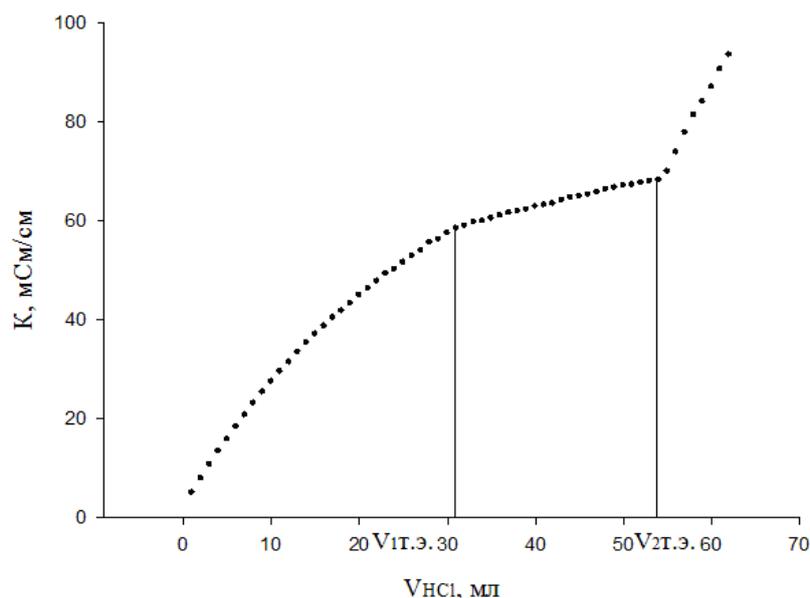


Рис. 6. Зависимость удельной электрической проводимости 14,59 % раствора ГМТА в присутствии NH_3 от объема титранта

Фактическая и определенная титрованием массовая доля ГМТА в растворах

Исследуемый раствор	ω факт., %	ω титр., %	Отн.ошибка, %
С-200	35,5	35,92	1,17
V-400	39,0	39,4	1,02
ГМТА с NH_3	14,59	14,23	2,53

Результаты проведенной работы показывают:

- 1) метод кондуктометрического титрования прост в оформлении и по уровню точности пригоден для определения содержания ГМТА в производственных растворах;
- 2) присутствие в растворе загрязняющих примесей, проявляющих свойства слабых оснований, приводит к незначительному увеличению определяемого значения;

- 3) присутствие в растворе более сильного основания (аммиака) приводит к появлению дополнительной точки эквивалентности, что не мешает оценке содержания ГМТА, но несколько занижает определяемое значение.

Библиографический список

1. Арбузов А.Е. Краткий очерк развития органической химии в России. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 112 с.
2. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов. М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР, Московская редакция химической литературы, 1934. 485 с.
3. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.

4. Горст А.Г. Изготовление нитросоединений. Киев, 1940. 226 с.
5. Патент РФ № 2198887. Способ получения гексаметилентетрамина (уротропина) / Шадрин Д.В., Даут В.А., Ожегов А.И., Гусев А.Л., Авраменко Э.В., заявитель и патентообладатель ОАО «Метафракс». Оpubл. 20.02.2003.
6. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. Ч. II. М., 1962. 842 с.
7. ГОСТ 1381-73. Уротропин технический. Технические условия. Введ. 1974-07-01. М.: Издательство стандартов. 1973.
8. Сугак Н.Ю. Уротропин: методические рекомендации к лабораторным занятиям для студентов специальностей 240301.65, 240302.65. Бийск: Алт. гос. техн. ун-т., 2014. 33 с.
3. Ogorodnikov, S.K. *Formal'degid* [Formaldehyde] (1984), Leningrad, Khimiya. (In Russ.).
4. Horst, A.G. *Izgotovleniye nitrosoyedineniy* [Manufacturing of nitro compounds] (1940), Kiev. (In Russ.).
5. Shadrin, D.V., Daut, V.A., Ozhegov, A.I., Gusev, A.L. and Avramenko, E.V., JSC «Metafrax». (2003) *Sposob polucheniya geksametilentetramina (urotropina)* [Method for the preparation of hexamethylenetetramine (urotropine)], Moscow, RU, Pat. 2198887.
6. Khmel'nitsky, L.I. *Spravochnik po vzyryvchatym veshchestvam* [Handbook of explosives], Part II (1962), Moscow. (In Russ.).
7. USSR State Committee for Standards (1973) *GOST 1381-73. Urotropin tekhnicheskii. Tekhnicheskiye usloviya* [GOST 1381-73. Hexamethylenetetramine for industrial use. Specifications], Moscow, Standards Publishing House.
8. Sugak, N.Yu. *Urotropin: metodicheskiye rekomendatsii k laboratornym zanyatiyam dlya studentov spetsial'nostey 240301.65, 240302.65* [Urotropin: methodical recommendations to laboratory studies for students of specialties 240301.65, 240302.65] (2014), Biysk: Alt. State Tech. Univ. (In Russ.).

References

1. Arбузов, А.Е. *Kratkiy ocherk razvitiya organicheskoy khimii v Rossii* [Short essay on development of organic chemistry in Russia] (1948), Moscow, Leningrad, AS USSR. (In Russ.).
2. Shvitser, J. *Proizvodstvo khimiko-farmatsevticheskikh i tekhnokhimicheskikh preparatov* [Manufacture of chemical-pharmaceutical and techno-chemical substances] (1934), Moscow, Leningrad, ONTI NKTP USSR, Moscow edition of chemical literature. (In Russ.).

Об авторах

Караханян Зарине Хачатуровна
студент
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Корзанов Вячеслав Сергеевич
кандидат химических наук, доцент
кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности

About the authors

Karakhanyan Zarine Khachaturovna
student
Perm State University
614990, 15 Bukireva st., Perm, Russia

Korzanov Vyacheslav Sergeevich
Candidate of chemical sciences, associate professor
Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
KOR494@yandex.ru

Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
KOR494@yandex.ru

Информация для цитирования

Караханян З.Х., Корзанов В.С. Определение содержания гексаметилентетрамина в водных растворах методом кондуктометрического титрования // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 159–166. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-159-166.

Karakhanyan Z.H., Karzanov V.S. Opredeleniye sodержaniya geksametilentetramina v vodnykh rastvorakh metodom konduktometricheskogo titrovaniya [The definition of hexamethylenetetramine content in aqueous solutions by conductometric titration method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 159–166 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-159-166.

УДК 544.012

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186

А.М. Елохов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

**ФЕНОМЕН ТОЧКИ ПОМУТНЕНИЯ В РАСТВОРАХ НЕИОННЫХ
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОР)
II. ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ТОЧКУ ПОМУТНЕНИЯ**

В работе описано влияние неорганических солей на температуру точки помутнения оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров. Проиллюстрированы различные подходы к изучению систем неорганическая соль – ПАВ – вода и связь природы соли с ее высаливающей способностью. Приведены теории, объясняющие влияние солей на точку помутнения.

Ключевые слова: оксиэтилированные ПАВ; неионные ПАВ; полиэтиленгликоли; температура точки помутнения; водорастворимые полимеры, высаливание

A.M. Elokhov

Perm State University, Perm, Russia

Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm, Russia

**PHENOMEN OF CLOUD POINT IN OXYETHYLATED NONIONIC
SURFACTANTS AND WATER-SOLUBLE POLYMERS SOLUTIONS (REVIEW)
II. INORGANIC SALTS INFLUENCE ON CLOUD POINT**

The paper describes effect of inorganic salts on oxyethylated surfactants and water-soluble polymers cloud point temperature. Illustrate different approaches to study of inorganic salt - surfactant - water systems and connection salt nature with salting-out ability. Results of theory explaining inorganic salts effect on cloud point.

Keywords: oxyethylated surfactants; nonionic surfactants; polyethylene glycols; cloud point temperature; water-soluble polymers; salting-out

В первой части обзора [1] подробно описан феномен точки помутнения в водных растворах оксиэтилированных ПАВ (ОЭ-ПАВ) и водорастворимых полимеров на примере полиэтиленгликолей и триблоксополимеров оксидов этилена и пропилена различной молекулярной массы. Одним из важных аспектов практического применения указанного феномена в практике мицеллярной экстракции является установление влияния неорганических солей на температуру помутнения.

Использование высаливателя является распространенным приемом при осуществлении экстракции с оксиэтилированными ПАВ, имеющими высокую температуру помутнения [2–4], полиэтиленгликолями [5–7] и ионными ПАВ [8–10]. При этом роль высаливателя сводится к снижению температуры помутнения вплоть до комнатной.

Понятие «высаливание» и «всаливание»

Первые количественные экспериментальные данные по высаливанию газов-неэлектролитов из водных растворов электролитов получены И.М. Сеченовым в 1875 г. [11], а систематические исследования влияния солей на двойные жидкостные системы проведены И.А. Каблуковым [12] и Д.П. Коноваловым [13] в начале XX в. Основопологающей работой по высаливанию биологических макромолекул следует считать работы Ф. Гофмейстера [14].

Термин «высаливание» имеет несколько взаимосвязанных определений:

- выделение вещества из раствора путем введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества [15];

- седиментация гидрофильных коллоидов при создании в растворе значительных концентраций электролита;

- увеличение экстрагируемости распределяющихся веществ в двухфазных экстракционных системах жидкость – жидкость при введении в одну из фаз больших количеств неэкстрагирующегося электролита;

- уменьшение растворимости в воде газов, жидких или твердых неэлектролитов под действием растворенных в ней электролитов [16].

Под «всаливанием» понимают обратный процесс, то есть увеличение растворимости неэлектролита под действием введенного в раствор электролита [15].

Применительно к системам высаливатель – ПАВ – вода под термином «высаливание» будем понимать снижение температуры помутнения растворов ПАВ в присутствии соли в политермических условиях или уменьшения растворимости ПАВ в растворе электролита в изотермических условиях. Термин «всаливание» в политермических условиях может быть интерпретирован как увеличение температуры помутнения раствора ПАВ под действием соли, а в изотермических условиях, в связи с неограниченной растворимостью большинства ОЭ-ПАВ в воде, данный термин не применим.

Методы изучения растворимости в системах высаливатель – ПАВ – вода

Растворимость в псевдотрехкомпонентных системах, образованных полимером (ОЭ-ПАВ), высаливателем и водой можно изучать как в изотермических, так и в политермических условиях.

В политермических условиях изучение проводят теми же методами, что описаны в первой части обзора [1] для фиксирования температуры

точки помутнения. При этом для изучения равновесий с участием твердых фаз используется только визуально-политермический метод [17], на который накладывается два существенных ограничения – он не применим для сильноокрашенных, непрозрачных смесей и не позволяет установить составы сосуществующих фаз.

Существенно шире перечень изотермических методов, которые можно разделить на аналитические, полуаналитические, физические и графоаналитические.

Аналитический метод заключается в химическом анализе состава каждой из равновесных фаз после их разделения. Например, в работе [18] описано исследование растворимости в системе $MgSO_4$ – ПЭГ – вода при $25^\circ C$. Содержание высаливателя определяли атомно-абсорбционной спектроскопией, ПЭГ и воду по разности после высушивания фаз при $70^\circ C$. Для некоторых ПАВ, содержащих в своей структуре хромофорные группы, может использоваться спектрофотометрический метод. Например, оксиэтилированные алкилфенолы могут быть определены спектрофотометрически по максимуму поглощения, отвечающему ароматической системе [19, 20]. В случае ПАВ, не имеющих хромофорных групп возможно сочетание химического анализа и рефрактометрии [21]. При этом показатель преломления жидкой фазы может быть описан уравнением

$$n_D^{25} = 1.3325 + Aw_{\text{соль}} + Bw_{\text{ПАВ}},$$

где A и B – константы, определяемые из градуировочных графиков; $w_{\text{соль}}$ и $w_{\text{ПАВ}}$ – содержание высаливателя и ПАВ (мас.%).

Определяя экспериментально содержание высаливателя и показатель преломления можно

рассчитать содержание ПАВ в равновесных жидких фазах.

Метод изотермического титрования является примером полуаналитических методов и основан на титровании смеси двух компонентов раствором третьего компонента до гомогенизации смеси или образования расслаивания. Метод позволяет быстро и точно определить границу области расслаивания, но не позволяет исследовать равновесия с участием твердых фаз. Если построить графическую зависимость содержания одного из титруемых компонентов от содержания титранта на бинодальной кривой, то определив концентрацию одного из компонентов в жидкой фазе, можно найти содержание оставшихся компонентов и построить ноды в области расслаивания [17, 22, 23].

Другим способом определения состава равновесных фаз является метод, основанный на правиле рычага [24]. Вычислив отношение масс верхней и нижней фазы (R) можно рассчитать содержание компонентов в каждой из фаз по уравнению:

$$w_i^{\text{ПАВ}} = \frac{w_i^{\text{об}}}{R} - \left(\frac{1-R}{R} \right) w_i^{\text{водн}},$$

где индекс i отвечает номеру компонента ($i = 1, 2, 3$); ПАВ , водн , об соответствуют обозначениям фаз – обогащенной ПАВ, водной и общему содержанию i -ого компонента в системе соответственно.

Расчет составов равновесных фаз возможен и по уравнениям Отмера-Банкрофта [25]:

$$\lg \left(\frac{100 - w_1^{\text{ПАВ}}}{w_1^{\text{ПАВ}}} \right) = a + b \lg \left(\frac{100 - w_2^{\text{водн}}}{w_2^{\text{водн}}} \right),$$

$$\lg \left(\frac{w_3^{\text{водн}}}{w_2^{\text{водн}}} \right) = c + d \lg \left(\frac{w_3^{\text{ПАВ}}}{w_1^{\text{ПАВ}}} \right),$$

где w_1, w_2, w_3 отвечают массовой доле высаливателя, ПАВ и воды, соответственно; a, b, c, d – коэффициенты пропорциональности.

Физические методы позволяют провести расчет фазовых равновесий на основе различных термодинамических моделей [19, 26].

Исследование систем с ПАВ изотермическим методом сечений является отличительной чертой Пермской научной школы физико-химического анализа [27]. Метод предложен Р.В. Мерцлиным и Н.И. Никурашиной [23] и основан на построении функциональной зависимости какого-либо физического свойства жидкой фазы (чаще всего показателя преломления) от содержания компонентов в смесях, расположенных на определенных сечениях треугольника состава. Метод позволяет установить температурно-концентрационные границы фазовых переходов, а также графически определить составы сосуществующих фаз и критические точки на бинальных кривых. С середины 2000-х гг. описанным методом изучено более 40 поликомпонентных систем, содержащих ПАВ, при различных температурах [4, 10, 28–30].

Способы определения высаливающей способности электролитов

Изменение температуры помутнения водных растворов ЕО-ПАВ и полимеров в присутствии неорганических солей изучалось многими авторами. Предложено несколько подходов для оценки высаливающей способности солей или отдельных ионов, которые можно разделить на две большие группы – политермические и изотермические.

В первом приближении высаливающую способность в политермических условиях можно оценить по зависимости температуры помутне-

ния (T_n) раствора ПАВ с фиксированной концентрацией от концентрации электролита (молярной или моляльной) [31]. При этом характеристикой высаливающей способности может являться как величина снижения температуры помутнения (ΔT) при фиксированной концентрации электролита:

$$\Delta T = T'_n - T_n,$$

где T_n – температура помутнения раствора ПАВ без высаливателя, так и минимальная концентрация электролита, вызывающая расслаивание (C_{min}) при фиксированной температуре. При этом знак ΔT определяет, является электролит высаливателем ($\Delta T > 0$) или всаливателем ($\Delta T < 0$), а C_{min} может характеризовать только величину всаливающего или высаливающего эффекта. Чем больше абсолютное значение ΔT или меньше C_{min} , тем сильнее высаливающая или всаливающая способность электролита. При этом характеризовать высаливающую способность можно и величиной T_n : чем она меньше при фиксированной концентрации электролита, тем выше высаливающая способность.

Второй подход основан на предположении, что зависимость температуры помутнения или ΔT от молярной концентрации высаливателя (C) является линейной [32]:

$$T'_n = T_n + bC,$$

$$\Delta T = bC, \text{ причем } \Delta T = T'_n - T_n.$$

При этом высаливающую способность оценивают по величине коэффициента b , найденного методом наименьших квадратов:

$$b = \frac{\sum \Delta C}{\sum C^2}.$$

При $b < 0$ соль обладает высаливающим действием, при $b > 0$ – всаливающим.

Предложен подход сравнения высаливающей способности, исходя из модифицированного уравнения Сеченова [33]:

$$\lg \frac{T_{\Pi}}{T_{\Pi}^0} = -kC,$$

где C – молярная концентрация электролита; k – коэффициент, являющийся характеристикой высаливающей способности.

Очевидно, чем больше величина k , тем сильнее высаливающее действие соли. Данный метод является более общим случаем второго подхода, так как предполагает, что политерма, построенная в координатах $T_{\Pi} = f(C)$, является экспоненциальной, а не линейной.

Н. Schott [34] предложил оценивать высаливающую способность ионов расчетным способом. Концентрацию высаливателя выражают величиной «молярной силы» W (C – молярная концентрация иона высаливателя, z – его заряд):

$$W = \sum Cz.$$

Для расчета величины снижения температуры помутнения индивидуальным ионом ($\Delta T_{\text{ион}}$) принимают, что $\Delta T_{\text{НОЗ}} = 0$, а общая величина снижения температуры помутнения высаливателем есть величина аддитивная:

$$\Delta T(\text{Kat}_n \text{An}_m) = n\Delta T_{\text{Kat}} + m\Delta T_{\text{An}}.$$

Предложен способ оценки высаливающей способности индивидуальных ионов на основании политермы, построенной в координатах температура помутнения (T_{Π}) как функция молярной концентрации ионов высаливателя ($C_{\text{ион}}$) при фиксированной концентрации ПАВ [35]. При этом характеристикой высаливающей способности служат величины ΔT (T_{Π}) или C_{min} , определяемые, как в первом способе. Отличительной особенностью предложенного метода является анализ всей политермы, в том числе и равновесий с

участием твердых фаз. В зависимости от природы соли существуют два общих вида политерм, представленных на рисунке. В общем случае на политерме можно выделить три участка – область высаливания (BC, BF), всаливания (AB, CD) и область монотектического равновесия (DE, FG). При этом для каждой пары высаливатель – ПАВ существует определенная температура, ниже которой соль не влияет на растворимость ПАВ. Эта температура соответствует участку FG (схема 1) или точке C (схема 2). Способов, позволяющих сравнивать высаливающую способность в изотермических условиях существенно меньше, так как единственным изменяемым параметром является концентрация.

Наиболее простым способом является анализ бинодальных кривых, построенных в координатах $w_{\text{ПАВ}} = f(C_{\text{высал.}})$, при этом используют молярную или молярную концентрацию высаливателя [36, 37]. При фиксированном содержании ПАВ высаливающая способность характеризуется концентрацией соли, необходимой для образования расслаивания. Очевидно, чем она меньше, тем сильнее высаливающая способность.

Вторым способом является использование уравнения Сеченова в классическом виде [37–39]:

$$\lg \frac{S_x}{S_x^0} = -kC,$$

где C – молярная концентрация электролита; k – коэффициент, являющийся характеристикой высаливающей способности; S_x – растворимость ПАВ в воде в присутствии высаливателя; S_x^0 – растворимость ПАВ в воде.

Однако уравнение Сеченова выполняется лишь в узком концентрационном интервале, а полученное значение коэффициента высалива-

ния нельзя использовать для характеристики высаливающего действия ионов соли.

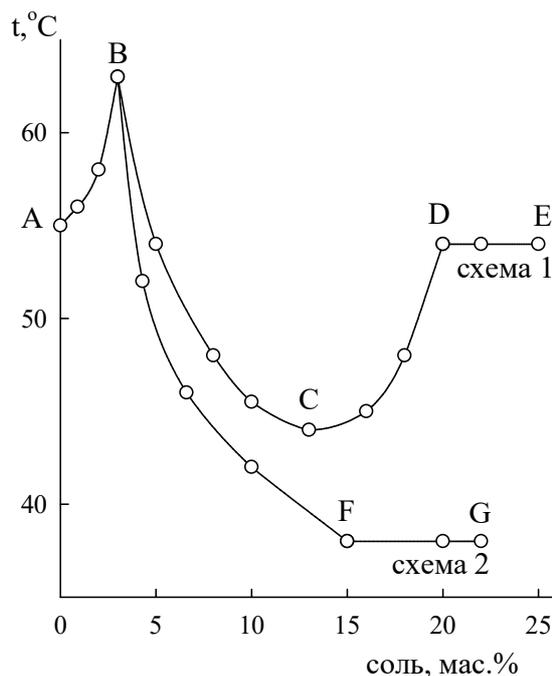


Схема политермических сечений, используемых для оценки высаливающей способности

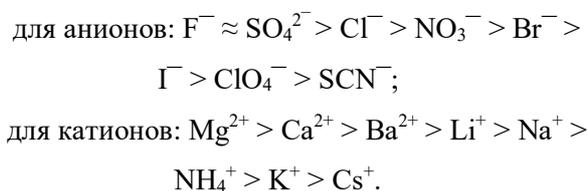
Влияние электролитов на точку помутнения

Систематическое изучение влияния солей на растворимость неэлектролитов позволило сформулировать ряд закономерностей, на основе которых строятся различные теории высаливания [40]:

- 1) В большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде.
- 2) Чем меньше радиус иона при данном заряде, тем большим высаливающим действием он обладает. Увеличение радиуса иона приводит к уменьшению высаливания и переходу к всаливанию.
- 3) Порядок действия солей сохраняется для многих, но не для всех электролитов.
- 4) Наблюдается пропорциональность между изменением логарифма коэффициента активности неэлектролита и концентрацией соли, выраженной в молях на литр.

Для оценки высаливающей способности неорганических ионов часто используют лиотропные

ряды, впервые полученные Ф. Гофмейстером при изучении влияния электролитов на высаливание белков из водных растворов [14, 41]. Ряды Гофмейстера используют для объяснения высаливания полимеров, поверхностно-активных веществ, коагулирующего действия ионов и их влияния на набухание полимеров. Ионы в лиотропных рядах расположены по уменьшению их энергии гидратации и соответственно по уменьшению оказываемого действия:



При этом положение иона в рядах Гофмейстера может варьироваться в зависимости от температуры, природы растворителя и высаливаемого компонента. Поэтому при сравнении высаливающей способности солей по отношению к ОЭ-ПАВ и ПЭГ необходимо рассматривать связь высаливающего действия иона, его действия на

структуру воды, а также структурирование воды вокруг оксиэтиленовых фрагментов ПАВ [42].

Природа взаимодействия ПАВ – вода описана в первой части обзора [1], следует лишь отметить, что в водном растворе ПАВ подвергается гидрофобной гидратации, что сопровождается усилением структуры воды вблизи мицеллы ПАВ [43].

Природа взаимодействия ионы высаливателя – вода определена О.Я. Самойловым [43]. Способность иона к гидратации характеризуется поверхностной плотностью расположения ионов воды в первом координационном слое иона (ρ'). Если ρ' для иона меньше, чем для чистой воды ($\rho'_{\text{H}_2\text{O}}$), то ион усиливает трансляционное движение (частоту активированных скачков) молекул воды и частично разрушает структуру раствора (Γ^- , ClO_4^- , SCN^- , NH_4^+ , K^+ , Cs^+). Подобные ионы названы *ионами с отрицательной гидратацией* или *деструктурирующими ионами*. Соответственно, ионы с положительной гидратацией или структурирующие ионы, для которых $\rho' > \rho'_{\text{H}_2\text{O}}$, затрудняют обмен ближайших к иону молекул воды и усиливают структуру раствора. Отметим, что чем меньше радиус и больше заряд иона, тем выше степень его гидратации.

Т.И. Нифантьевой с соавторами [42] показано, что в присутствии анионов, структурирующих воду (HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), выгодным с точки зрения изменения энтропии системы оказывается усиление гидрофобных взаимодействий между неполярными звеньями молекул ПЭГ, при которых высвобождается часть структурированной вокруг них воды. В присутствии деструктурирующих анионов (Γ^- , SCN^-) возможно разворачивание цепи ПЭГ, сопровождающееся структурированием вокруг нее воды, компенсирующим

действие анионов, т. е. всаливание полимера. Однако при высоких концентрациях этих анионов, когда разрушается не только решетка воды в объеме растворителя, но затрудненным оказывается структурирование воды вокруг оксиэтиленовых групп ПЭГ, равновесие смещается в сторону высаливания полимера. При этом соли, в состав которых входят анионы, существенно не влияющие на структуру воды (Cl^- , Br^- , NO_3^-), не высаливают ПЭГ ни при каких концентрациях. Катион оказывает значительно меньшее влияние на высаливающую способность соли.

Большое количество исследований посвящено изучению влияния неорганических солей на температуру помутнения оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров (ПЭГ, триблоксополимеров и др.). Результаты некоторых из них обобщены в таблице.

Несмотря на обилие работ в данной области, не существует единой теории, объясняющей действие неорганических солей на температуру помутнения водных растворов оксиэтилированных ПАВ. Однако большой массив экспериментальных данных позволяет сформулировать ряд общих закономерностей. При этом, как правило, влияние солей разделяют на эффект катиона и аниона [34]. Среди катионов высаливающим действием обладают только катионы натрия, калия, рубидия, цезия, аммония и тетраметиламмония, остальные катионы (лития, серебра, водорода, двух- и трехзарядные катионы) оказывают всаливающее действие вследствие возможности комплексообразования с оксиэтиленовыми группами ПАВ, которые рассматриваются как полидентатный лиганд [45–47]. В работах [48, 49] отмечается, что к комплексообразованию за счет ион-дипольного взаимодействия способны толь-

ко те катионы, радиус которых близок к радиусу витка спирали оксиэтиленовой цепи (0,133 нм), что делает невозможным участие в комплексообразовании катионов лития, магния и водорода. Указанное взаимодействие придает оксиэтиле-

новым фрагментам ПАВ слабокатионный характер, в результате чего наблюдается повышение температуры помутнения [50].

Влияние солей на температуру помутнения неионных ПАВ и водорастворимых полимеров

ПАВ	W _{ПАВ} , мас.%	T _п , °C	Ряды высаливателей	Ссылка
Triton X100	3,0	64,5	LiCl < KCl < NaCl NaI < NaBr < NaCl CrCl ₃ < MnCl ₂ < NaCl	56
	1,0	66,0	NaI* < NaBr** < NaCl < NaF AlCl ₃ < MgCl ₂ < NaCl	57
	2,0	65,0	HCl* < Pb(NO ₃) ₂ * < H ₂ SO ₄ * < Mg(NO ₃) ₂ * < Al(NO ₃) ₃ * < Ni(NO ₃) ₂ * < LiNO ₃ * < Ca(NO ₃) ₂ *	30
	1,0	65,0	SCN ⁻ * < I ⁻ * < [Fe(CN) ₅ NO] ²⁻ * < ClO ₄ ⁻ * < BF ₄ ⁻ * < SO ₄ ²⁻ < S ₂ O ₃ ²⁻	51
	2,0	65,0	Ag ⁺ * < Mn ²⁺ * < Cd ²⁺ * < Zn ²⁺ * ≈ Fe ³⁺ * < Cr ³⁺ * < Co ²⁺ * < Ni ²⁺ * < Fe ²⁺ *	58
	2,0	65,5	NO ₃ ⁻ ** < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻ Pb ²⁺ * < Mg ²⁺ * < Na ⁺	31
Triton X114	3,0	28,0	LiCl < KCl < NaCl NaI < NaBr < NaCl CrCl ₃ < MnCl ₂ < NaCl	56
Triton X405 (C ₈ PhE ₃₀)	1,0	116,0	NaBr < NaCl < NaF KBr ≈ KNO ₃ < K ₂ SO ₄ < K ₃ PO ₄ CuSO ₄ ≈ MnSO ₄ < ZnSO ₄ < CoSO ₄	73
Triton WR-1339	2,0	93,8	NO ₃ ⁻ ** < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻ Pb ²⁺ * < Mg ²⁺ * < Na ⁺	31
OPEO-30 (C ₈ PhE ₃₅)	0,9	113,5	KBr < NaCl < NaF KNO ₃ ≈ KBr < (NH ₄) ₂ SO ₄ < K ₂ SO ₄ < Na ₂ SO ₄	59
C ₉ PhE _{9,7}	3,0	61,0	HCl* < H ₂ SO ₄ * < CaCl ₂ < NaCl < NaOH < Na ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ SO ₃	60
Brij-35 (C ₁₂ E ₂₃)	1,0	> 100	NaBr < NaCl < NaF KNO ₃ < K ₂ CO ₃ < K ₃ PO ₄ CuSO ₄ < ZnSO ₄ ≈ CoSO ₄ Li ₂ SO ₄ < (NH ₄) ₂ SO ₄ < K ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ SO ₄	61
C ₁₂ E ₇	2,5	63,4	Li ⁺ < K ⁺ < Na ⁺ SCN ⁻ * < NO ₃ ⁻ < Br ⁻ < Cl ⁻ < SO ₄ ²⁻	55
C ₁₂ E ₈	3,0	75,0	CsI* < CsCl < (CH ₃) ₄ NCl	62

Окончание таблицы

ПАВ	W _{ПАВ} , мас.%	T _п , °C	Ряды высаливателей	Ссылка
C ₁₂ E ₆	1,0	46,5	NaI* < NaBr < NaCl < NaF	63
C ₁₂ E ₉	1,0	85,0	KSCN* < KI* < KBr < KCl	
C ₁₂ E ₁₀	1,0	88,0	KAn < NaAn	
C ₈ E ₅	2,0	60,2	NaI* < NaBr < LiCl < NaCl ≈ KCl ≈ CsCl < NaF	64
C ₁₂ E ₅ P ₄	1,0	30,0	NaI* < NaNO ₃ < NaBr < NaCl < NaOH < Na ₂ SO ₄ ≈ Na ₂ CO ₃ < Na ₃ PO ₄ KSCN* < KClO ₄ < KCl	65
E ₁₀ P ₁₆ E ₁₀	1,0	71,5	MgCl ₂ < CaCl ₂ < NaCl	66
E ₁ P ₁₇ E ₁	1,0	38,0	NaCl < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	
E ₂₅ P ₄₀ E ₂₅	1,0	86,0	KSCN* < KI* < KBr < KCl < KF	67
E ₁₃ P ₃₀ E ₁₃	1,0	62,0		
	2,0	60,0	NaSCN* < NaI* < NaBr < NaCl < NaF < Na ₂ SO ₄	68
E _{2.5} P ₃₁ E _{2.5}	1,0	57,3	HCl* < HCOOH* < CH ₃ COOH*	69
	1,0	27,2	MgCl ₂ < CaCl ₂ < NaCl < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	
E ₁₀₃ P ₃₉ E ₁₀₃	2,5	> 100	NaBr < NaCl < NaF < Na ₂ SO ₄ < Na ₃ PO ₄	70
ПЭГ (M = 20000)	1,0	96,0	Li ⁺ < NH ₄ ⁺ < Ca ²⁺ ~ Ba ²⁺ < Sr ²⁺ < Cs ⁺ ≈ Na ⁺ ≈ Rb ⁺ ≈ K ⁺	71
			I ⁻ < Br ⁻ < NO ₃ ⁻ < Cl ⁻ < CH ₃ COO ⁻ < HCOO ⁻ < F ⁻ < H ₂ PO ₄ ⁻ < S ₂ O ₃ ²⁻ < HPO ₄ ²⁻ < PO ₄ ³⁻	72

Анионы, усиливающие структуру воды и конкурирующие с молекулами ПАВ за молекулы воды для создания гидратной оболочки, оказывают высаливающее действие. Это ортофосфат-, сульфат-, фторид-, хлорид- и гидроксид-ионы [40, 51]. Легкополяризуемые ионы большого радиуса (иодид-, тиоцианат-, перхлорат-ионы) вызывают увеличение количества несвязанной воды, что повышает гидратацию оксиэтиленовых фрагментов ПАВ, поэтому данные ионы оказывают всаливающее действие [46, 47, 52]. При этом анионы, расположенные в средней части ряда Гофмейстера (бромид- и нитрат-ионы), практически не оказывают влияния на температуру помутнения растворов ПАВ [53]. Конформационные изменения в полиоксиэтиленовых цепях, протекающие при нагревании растворов ПАВ, приводят к тому, что дипольный момент цепи может изменяться в зависимости от поля-

ризуемости аниона так, что сильно поляризующиеся ионы могут активно адсорбироваться в полиоксиэтиленовом слое, сообщая свойства полиэлектролита. Как следствие, устойчивость системы к фазовому разделению повышается и увеличивается температура точки помутнения. Так, сильная адсорбция иодид-иона приводит к всаливающему эффекту, в то время как бромид- и хлорид-ионы адсорбируются слабее и обладают высаливающим эффектом [49, 54].

Различные типы взаимодействия между ионами высаливателя и оксиэтиленовыми фрагментами ПАВ приводят к изменению структуры мицелл. Соли, обладающие высаливающим действием, приводят к сжатию мицелл, в то время как всаливатели разрыхляют структуру мицеллы [98]. Важно отметить, что действие солей не является абсолютным, часто всаливающее действие с ростом концентрации сменяется высали-

вающим [30, 51]. Описанный эффект, вероятно, объясняется структурными перестройками в мицеллах ПАВ с изменением концентрации высаливателя.

Заключение

Представленные в обзоре экспериментальные данные и их интерпретация показывает, что влияние неорганических солей на температуру помутнения растворов неионных оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров определяется как их гидратацией, так и различными типами взаимодействий ионов соли и молекул ПАВ. Суммарное действие вводимой соли определяется вкладом отдельных ионов, которые, как правило, проявляют противоположное действие. В настоящее время отсутствует единая теория, позволяющая описать даже на качественном уровне все многообразие эффектов наблюдаемых при высаливании ПАВ и водорастворимых полимеров из водных растворов. Созданию этой

теории будут способствовать исследования, посвященные влиянию солей–высаливателей на температуру помутнения водных растворов ПАВ, совершенствование теории растворов электролитов и коллоидных растворов. Важно отметить, что в литературе практически отсутствуют исследования по влиянию природы ПАВ на высаливающую способность солей. Между тем, изменение структуры ПАВ может приводить к появлению новых типов взаимодействия, что в итоге скажется на величине высаливающего действия соли.

Таким образом создание теории позволит, с одной стороны, проводить целенаправленный подбор высаливателя при разработке различных технологических процессов с участием ПАВ, а с другой стороны, установление взаимосвязи строения и свойств ПАВ, позволит «конструировать» ПАВ с прогнозируемой способностью к высаливанию.

Библиографический список

1. Елохов А.М. Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров (Обзор). I. Природа феномена // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 2(22). С. 79–91.
2. Davletbaeva P., Falkova M., Safonova E., et al. Flow method based on cloud point extraction for fluorometric determination of epinephrine in human urine // *Analytica Chimica Acta*. 2016. Vol. 911. P. 69–74.
3. Heidarizadi E., Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations // *Talanta*. 2016. Vol. 148. P. 237–246.
4. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Возможность использования систем соль магния–моноалкилполиэтиленгликоль–вода в мицеллярной экстракции // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 2. С. 256–262.
5. Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. Двухфазные системы на основе полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // *Радиохимия*. 1995. Т. 37, вып. 5. С. 385–396.
6. Shkinev V.M, Molochnikova, N.P., Zvarova T.I., et al. Extraction of complexes of lanthanides and actinides with Arsenazo III in an ammoni-

- um sulfate – poly (ethylene glycol) – water two-phase system // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1985. Vol. 88, № 1. P. 115–120.
7. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Vorobeva G.A., et al. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer // Microchimica Acta. 1984. Vol. 84, № 5–6. P. 449–458.
 8. Akl Z.F. Micelle-mediated preconcentration using cationic surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. Vol. 308. P. 693–700.
 9. Kahef H., Chamsazl M., Rounaghi G.H. Microextraction Method Based on Ligandless Ion-Pair Formation for Measuring the Cadmium Cation in Real Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry // Food Analytical Methods. 2016. Vol. 9, Is. 10. P. 2887–2895.
 10. Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., и др. Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах «вода – катамин АБ – хлорид калия» и «вода – оксифос Б – сульфат аммония» // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 4. С. 361–366.
 11. Конник Э.И. Высаливание – всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов // Успехи химии. 1977. Т. 46, № 6. С. 1097–1121.
 12. Каблуков И.А. Об упругости пара воноспиртовых растворов солей // Журнал русского физико-химического общества. 1891. Т. 23. С. 388–391.
 13. Коновалов Д.П. Об упругости паров растворов. Л.: АН СССР, 1928. 67 с.
 14. Hofmeister F. On the understanding of the effect of salts. Second report. On regularities in the precipitating effect of salts and their relationship to their physiological behavior // Naunyn-Schmiedebergs Archiv fuer Experimented Pathologie und Pharmakologie. 1888. Vol. 24, P. 247–260.
 15. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия. 1988, Т.1. 625 с.
 16. Соловкин А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных процессов. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
 17. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
 18. Salabat A. The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions // Fluid Phase Equilibria. 2001. Vol. 187–188. P. 489–498.
 19. Salabat A., Alinoori M. Salt effect on aqueous two-phase system composed of nonylphenyl ethoxylate non-ionic surfactant // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2008. Vol. 32. P. 611–614.
 20. Salabat A., Moghadam S.T., Far M.R. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems composed of TritonX-100 and sodium citrate or magnesium sulfate salts // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2001. Vol. 34. P. 81–83.
 21. Graber T.A., Galvez M.E., Galleguillos H.R. Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experi-

- mental Determination and Correlation // Journal of Chemical and Engineering Data. 2004. Vol. 49. P. 1661–1664.
22. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
23. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.
24. *Alvarez M.S., Moscoso F., Rodriguez A., et al.* Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation // Journal of Chemical Thermodynamics. 2012. Vol. 54. P. 385–392.
25. *Ulloa G., Coutens C., Sanchez M., et al.* Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102 // Journal of Chemical Thermodynamics. 2012. Vol. 47. P. 62–67.
26. *Foroutan M., Heidari N., Mohammadlou M., et al.* Effect of temperature on the (liquid + liquid) equilibrium for aqueous solution of nonionic surfactant and salt: Experimental and modeling // Journal of Chemical Thermodynamics. 2008. Vol. 40. P. 1077–1081.
27. *Кудряшова О.С., Мазунин С.А.* Пермская научная школа профессора Р.В. Мерцлина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. Вып. 2(22). С. 17–40.
28. *Кудряшова О.С., Останина Н.Н., Леснов А.Е., и др.* Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. № 2 (10). С. 9–15.
29. *Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., и др.* Растворимость в системах вода – катамин АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290.
30. *Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А., и др.* Фазовые равновесия в системах вода – сульфат щелочного металла или аммония – синтанол // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 286.
31. *Schott H.* Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts // Journal of Colloid and Interface Science. 1973. Vol. 43, № 1. P. 150–155.
32. *Schott H.* Comparing the surface chemical properties and the effect of salts on the cloud point of a conventional nonionic surfactant, octoxynol 9 (Triton X-100), and of its oligomer, tyloxapol (Triton WR-1339) // Journal of colloid and interface science. 1998. Vol. 205, № 2. P. 496–502.
33. *Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш.* Экстракция фенола из водных растворов с помощью оксиэтилированных изононилфенолов АФ-9-9, АФ-9-10 в присутствии хлорида натрия // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 5. С. 8–11.
34. *Schott H., Royce A.E., Hant S.K.* Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants. VII. Cloud Point Shift Values of Individual Ions // Journal of Colloid and Interface Science. 1984. Vol. 98, № 1. P. 196–201.
35. *Elokhov A.M., Lesnov A.E., Kudryashova O.S.* Effect of the Nature of a Salting-Out Agent Anion on the Phase Separation of a Potassium Salt–Potassium Bis(alkyl polyoxyethylene)phosphate–Water Systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90, № 10. P. 1972–1977.

36. Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К. Влияние солей натрия на фазовое разделение в системе «(ОП-10) – H₂O» // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20, № 2. С. 322–328.
37. Stankova A.V., Elokho A.M., Denisova S.A., et al. Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25°C // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91, №5. P. 880–886.
38. Ягодин Г.А. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1980. 400 с.
39. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Издательство, 1952. 628 с.
40. Сергеева В.Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Успехи химии, 1965. Т. 34. № 4. С. 717–733.
41. Collins K.D., Washabaugh M.W. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces // Quarterly Review of Biophysics. 1985. Vol. 18, № 4. P. 323–422.
42. Нифантьева Т.И. Матюшова В., Адамцова З., и др. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. (А) 31, № 10. С. 2131–2135.
43. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957. 179 с.
44. Inoue T., Ohmura H., Murata D. Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 258, P. 374–382.
45. Morini M.A., Messina P.V., Schulz P.C. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactant micelles // Colloid and Polymer Science. 2005. Vol. 283. P. 1206–1218.
46. Schott H., Han S.K. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants II // Journal of pharmaceutical sciences. 1975. Vol. 64, № 4. P. 658–664.
47. Schott, H., Royce A.E. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations // Journal of pharmaceutical sciences. 1984. Vol. 73, № 6. P. 793–799.
48. Delduca P.G., Jaber A.M.Y., Moody G.J., et al. Tetraphenylborate salts of alkali and alkaline earth metal complex cations // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1978. Vol. 40, № 2. P. 187–193.
49. Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М. Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloud point» экстракцию азорубина в системе (ОП-10) – H₂O // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, № 4. С. 11–16.
50. Schott H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: X. micellar properties // Journal of colloid and interface science. 1995. Vol. 173, № 2. P. 265–277.
51. Schott H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. XIV. Effect of Chaotropic Anions on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) // Journal of Colloid and Interface Science. 1997. Vol. 189, № 1. P. 117–122.
52. Schick M.J. Surface films of nonionic detergents – I. Surface tension study // Journal of Colloid Science. 1962. Vol. 17, № 9. P. 801–813.

53. *Schott H.* Lyotropic numbers of anions from cloud point changes of nonionic surfactants // *Colloids and Surfaces*. 1984. Vol. 11, № 1–2. P. 51–54.
54. *Komaromy-Hiller G., Calkins N., Wandruszka R.* Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride // *Langmuir*. 1996. Vol. 12, № 4. P. 916–920.
55. *Deguchi K., Meguro K.* The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. Vol. 50, № 2. P. 223–227.
56. *Koshy L., Saiyad A.H., Rakshit A.K.* The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114 // *Colloid and Polymer Science*. 1996. Vol. 274, № 6. P. 582–587.
57. *Mahajan R.K., Vohra K.K., Kaur N., et al.* Organic additives and electrolytes as cloud point modifiers in octylphenol ethoxylate solutions // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2008. Vol. 11, № 3. P. 243–250.
58. *Schott H.* Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants XV. Effect of Transition Metal Salts on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100) // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 192, P. 458–462.
59. *Rocha S.A.N., Costa C.R., Celino J.J., et al.* Effect of Additives on the Cloud Point of the Octylphenol Ethoxylate (30EO) Nonionic Surfactant // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2013. Vol. 16, № 3. P. 299–303.
60. *Shinoda K., Takeda H.* The effect of added salts in water on the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactants: the effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1970. Vol. 32, № 4. P. 642–646.
61. *Batıgöç Ç., Akbaş H.* Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant // *Fluid Phase Equilibria*. 2011. Vol. 303, № 1. P. 91–95.
62. *Corti M., Minero C., Cantù L., et al.* Effect of electrolytes and hydrocarbons on the cloud point transition of C₁₂E₈ solutions // *Surfactants in Solution*. Springer US, 1986. P. 233–242.
63. *Sharma K.S., Patil S.R., Rakshit A.K.* Study of the cloud point of C₁₂E_n nonionic surfactants: effect of additives // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. Vol. 219, № 1. P. 67–74.
64. *Weckström, K, Zulauf M.* Lower consolute boundaries of a poly (oxyethylene) surfactant in aqueous solutions of monovalent salts // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1985. Vol. 81, № 12. P. 2947–2958.
65. *Chai J.L., Mu J.H.* Effects of various additives on the cloud point of dodecyl polyoxyethylene polyoxypropylene ether // *Colloid Journal*. 2002. Vol. 64, № 5. P. 550–555.
66. *Xiuli L., H. Jian, S. Wanguo, et al.* Effect of additives on the cloud points of two tri-block copolymers in aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. Vol. 237, № 1. P. 1–6.
67. *Bahadur P., Pandya K., Almgren M., et al.* Effect of inorganic salts on the micellar behaviour of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers in aqueous solution // *Colloid and Polymer Science*. 1993. Vol. 271, № 7. P. 657–667.

68. Sharma R., Bahadur P. Effect of different additives on the cloud point of a polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide block copolymer in aqueous solution // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2002. Vol. 5, № 3. P. 263–268.
69. Shaheen A., Kaur N., Mahajan R.K. Influence of various series of additives on the clouding behavior of aqueous solutions of triblock copolymers // *Colloid and Polymer Science*. 2008. Vol. 286, № 3. P. 319–325.
70. Patel K., Bharatiya B., Kadam Y., et al. Micellization and clouding behavior of EO–PO block copolymer in aqueous salt solutions // *Journal of surfactants and detergents*. 2010. Vol. 13, № 1. P. 89–95.
71. Ataman M. Properties of aqueous salt solutions of poly (ethylene oxide). Cloud points, θ -temperatures // *Colloid and polymer science*. 1987. Vol. 265, № 1. P. 19–25.
72. Ataman M., Boucher E.A. Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide) // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1982. Vol. 20, № 9. P. 1585–1592.
73. Akbas H, Batıgöç C. Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405 // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. Vol. 279, P. 115–119.
74. Elokhovaly A.M., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Simultaneous spectrophotometric determination of epinephrine in human urine", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 911, pp. 69–74.
3. Heidarizadi E. and Tabaraki R. (2016), "Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations", *Talanta*, Vol. 148, pp. 237–246.
4. Elokhovaly A.M., Kudryashova O.S. and Lesnov A.E. (2016), "Potential of Magnesium Salt – Monoalkylpolyethylene Glycol – Water Systems for Use in Micellar Extraction", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 61, №. 2, pp. 243–249.
5. Molochnikova, N.P., Shkinev, V.M. and Myasoedov, B.F. (1995), "Two-phase systems based on polymers for isolation and separation of actinides in various media", *Radiochemistry*, 1995, Vol. 37, no. 5, pp. 385–396. (In Russ).
6. Shkinev, V.M, Molochnikova, N.P., Zvarova, T.I., Spivakov, B.Y., Myasoedov B.F. and Zolotov, Y. A. (1985), "Extraction of complexes of lanthanides and actinides with Arsenazo III in an ammonium sulfate – poly (ethylene glycol) – water two-phase system", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 88, no. 1, pp. 115–120.
7. Zvarova, T.I., Shkinev, V.M., Vorobeva, G.A., Spivakov, B.Y. and Zolotov Y.A. (1984), "Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer", *Microchimica Acta*, Vol. 84, no. 5–6, pp. 449–458.
8. Akl, Z.F. (2016), "Micelle-mediated preconcentration using cationic surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in

References

1. Elokhovaly A.M. (2016), "Phenomenon of the cloud point in solutions of nonionic oxyethylated surfactants and water-soluble polymers (Review). I. The nature of the phenomenon", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 2(22), pp. 79–91. (In Russ).
2. Davletbaeva, P., Falkova, M., Safonova, E., Moskvin, L. and Bulatov, A. (2016), "Flow method based on cloud point extraction for flu-

- aqueous solutions", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 308, pp. 693–700.
9. Kahe1, H., Chamsaz1. M. and Rounaghi1, G.H. (2016), "Microextraction Method Based on Ligandless Ion-Pair Formation for Measuring the Cadmium Cation in Real Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Food Analytical Methods*, Vol. 9, no. 10, pp. 2887–2895.
 10. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chukhlantseva, E.Yu., Zabolotnykh, S.A. and Ostanina, N.N. (2015), "Gel-extraction of thiocyanate metal complexes in delaminating systems "water – catamin AB –potassium chloride" and "water – oxyphos B – ammonium sulphate", *Chemistry for Sustainable Development*, Vol. 23, no. 4, pp. 361–366. (In Russ).
 11. Konnik, E.I. (1977), "Salting-out – salting-in of gaseous non-electrolytes in aqueous electrolyte solutions", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 46, no. 6, pp. 1097–1121. (In Russ.).
 12. Kablukov, I.A. (1891), "On the elasticity of vapor of water-alcohol salts solutions", *Journal of Russian Physico-Chemical Society*, Vol. 23, pp. 388–391. (In Russ.).
 13. Konovalov, D.P. *Ob uprugosti parov rastvorov* [On the elasticity of solution vapors]. (1928) Leningrad, AS USSR. (In Russ.).
 14. Hofmeister, F. (1888), "On the understanding of the effect of salts. Second report. On regularities in the precipitating effect of salts and their relationship to their physiological behavior", *Naunyn-Schmiedebergs Archiv fuer Experimented Pathologie und Pharmakologie*, Vol. 24, pp. 247–260.
 15. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. (1988) Moscow, Soviet Encyclopedia, Vol.1. (In Russ.).
 16. Solovkin, A.S. *Vysalivaniye i kolichestvennoye opisaniye ekstraktsionnykh protsessov* [Salting-out and quantitative description of extraction processes]. (1969) Moscow, Atomizdat. (In Russ.)
 17. Anosov, V.Ya., Ozerova, M.I. and Fialkov, Yu.Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Fundamentals of physical and chemical analysis]. (1976) Moscow, Nauka. (In Russ.).
 18. Salabat, A. (2001), "The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 187–188, pp. 489–498.
 19. Salabat, A. and Alinoori, M. (2008), "Salt effect on aqueous two-phase system composed of nonylphenyl ethoxylate non-ionic surfactant", *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 32, pp. 611–614.
 20. Salabat, A., Moghadam, S.T. and Far, M.R. (2001), "Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems composed of TritonX-100 and sodium citrate or magnesium sulfate salts", *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 34, pp. 81–83.
 21. Graber, T.A., Galvez, M.E. and Galleguillos, H.R. (2004), "Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experimental Determination and Correlation", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 49, pp. 1661–1664.
 22. Traibal, R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid extraction]. (1966) Moscow, Khimiya. (In Russ.).

23. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. *Metod secheniy. Prilozheniye k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnykh sistem* [Method of sections. Application to study of multiphase state of multicomponent systems]. (1969) Saratov, Saratov University. (In Russ.)
24. Alvarez, M.S., Moscoso, F., Rodriguez, A., Sanroman, M.A. and Deive, F.J. (2012), "Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 54, pp. 385–392.
25. Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M., Sineiro, J., Rodriguez, A., Deive, F.J. and Nucez, M.J. (2012), "Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 47, pp. 62–67.
26. Foroutan, M., Heidari, N., Mohammadlou, M. and Sojahrood, A.J. (2008). "Effect of temperature on the (liquid + liquid) equilibrium for aqueous solution of nonionic surfactant and salt: Experimental and modeling", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 40, pp. 1077–1081.
27. Kudryashova, O.S., Mazunin, S.A. (2016), "Perm Scientific School of Professor R.V. Merzlin", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 2(22), pp. 17–40. (In Russ.).
28. Kudryashova, O.S., Ostanina, N.N., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2013), "Phase equilibria in water – oxyphos B – inorganic salting-out agent systems", *Bulletin of Perm University. Series: Chemistry*, no. 2 (10), pp. 9–15. (In Russ.).
29. Kudryashova, O.S., Bortnik, K.A., Denisova, S.A., Chukhlantseva, E.Yu. and Lesnov, A.E. (2013), "Solubility in the water – Catamine AB – (alkali metal or ammonium chloride) systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, no. 2, pp. 250–252.
30. Kudryashova, O.S., Denisova, S.A., Popova, M.A. and Lesnov A.E. (2013), "Phase equilibria in the water – alkali metal or ammonium sulfate – synthanol systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, no. 2, pp. 246–249.
31. Schott, H. (1973), "Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 43, no. 1, pp. 150–155.
32. Schott, H. (1998), "Comparing the surface chemical properties and the effect of salts on the cloud point of a conventional nonionic surfactant, octoxynol 9 (Triton X-100), and of its oligomer, tyloxapol (Triton WR-1339)", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 205, no. 2, pp. 496–502.
33. Arkhipov, V.P. and Idiatullin, Z.Sh. (2016), "Extraction of phenol from aqueous solutions with oxyethylated isononylphenols AF-9-9, AF-9-10 in the presence of sodium chloride", *Bulletin of Kazan Technological University*, Vol. 19, no. 5, pp. 8–11.
34. Schott, H., Royce, A.E. and Hant, S.K. (1984), "Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants. VII. Cloud Point Shift Values of Individual Ions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 98, no 1, pp. 196–201.
35. Elokho, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2016), "Effect of the Nature of a Salting-Out Agent Anion on the Phase Separation of a Potassium Salt–Potassium Bis(alkyl polyoxyethylene)phosphate–Water Systems", *Russian*

- Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 90, no. 10, pp. 1972–1977.
36. Shestopalova, N.B. and Chernova, R.K. (2014), "Influence of sodium salts on phase separation in the system "(OP-10) – H₂O", *Bulletin of Tambov State Technical University*, Vol. 20, no 2, pp. 322–328. (In Russ).
37. Stankova, A.V., Elokhov, A.M., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2017), "Specific Features of the Salting-out of Oxyethylated Nonylphenols Using Inorganic Salts at 25°C", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 91, no. 5, pp. 880–886.
38. Yagodin, G.A. *Osnovy zhidkostnoy ekstraktsii* [Fundamentals of liquid extraction]. (1980), Moscow, Khimiya. (In Russ.).
39. Kharned, G. and Owen, B. *Fizicheskaya khimiya rastvorov elektrolitov* [Physical chemistry of electrolytes solutions]. (1952) Moscow, Izdatinlit. (In Russ.).
40. Sergeeva, V.F. (1965), "Salting-out and Salting-in of Nonelectrolytes", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 34, no. 4, pp. 717–733.
41. Collins, K.D. and Washabaugh, M.W. (1985), "The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces", *Quarterly Review of Biophysics*, Vol. 18, no. 4, pp. 323–422.
42. Nifant'eva, T.I., Matoushova, V., Adamtsova, Z. and Shkinev, V.M. (1989), "Two-phase aqueous systems based on polyethylene glycol and inorganic salts", *Polimer Science. Series A*, Vol. 31, no. 10, pp. 2131–2135. (In Russ.).
43. Samoylov, O.Ya. *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiya ionov* [Structure of aqueous solutions of electrolytes and ions hydration]. (1957) Moscow, AS USSR. (In Russ.).
44. Inoue, T. Ohmura, H. and Murata, D. (2003), "Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 258, pp. 374–382.
45. Morini, M.A., Messina, P.V. and Schulz, P.C. (2005), "The interaction of electrolytes with non-ionic surfactant micelles", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 283, pp. 1206–1218.
46. Schott, H. and Han, S.K. (1975), "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants II", *Journal of pharmaceutical sciences*, Vol. 64, no. 4, pp. 658–664.
47. Schott, H. and Royce, A.E. (1984), "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants VI: further cloud point relations", *Journal of pharmaceutical sciences*, Vol. 73, no. 6, pp. 793–799.
48. Delduca, P.G., Jaber, A.M.Y., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R. (1978), "Tetraphenylborate salts of alkali and alkaline earth metal complex cations", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 40, no. 2, pp. 187–193.
49. Chernova, R.K., Shestopalova, N.B. and Kozlova, L.M. (2012), "Some aspects of the effect of electrolytes on phase separation and "cloud point" extraction of azorubin in the system (OP-10) – H₂O", *Izvestiya of Saratov University. New series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, Vol. 12, no. 4, pp. 11–16. (In Russ.).
50. Schott, H. (1995), Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants: X. micellar properties, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 173, no. 2, pp. 265–277.
51. Schott, H. (1997), "Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. XIV. Effect of Chaotropic Anions on the Cloud Point of

- Octoxynol 9 (Triton X-100)", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 189, no. 1, pp. 117–122.
52. Schick, M.J. (1962), "Surface films of nonionic detergents – I. Surface tension study", *Journal of Colloid Science*, Vol. 17, no. 9, pp. 801–813.
53. Schott, H. (1984), "Lyotropic numbers of anions from cloud point changes of nonionic surfactants", *Colloids and Surfaces*, Vol. 11, no. 1–2, pp. 51–54.
54. Komaromy-Hiller, G., Calkins, N. and Wandruszka, R. (1996), "Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride", *Langmuir*, Vol. 12, no. 4, pp. 916–920.
55. Deguchi, K. and Meguro, K. (1975), "The effects of inorganic salts and urea on the micellar structure of nonionic surfactant", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 50, no. 2, pp. 223–227.
56. Koshy, L., Saiyad, A.H. and Rakshit, A.K. (1996), "The effects of various foreign substances on the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 274, no. 6, pp. 582–587.
57. Mahajan, R.K., Vohra, K.K., Kaur, N. and Aswal, V.K. (2008), "Organic additives and electrolytes as cloud point modifiers in octylphenol ethoxylate solutions", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 11, no. 3, pp. 243–250.
58. Schott, H. (1997), "Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants XV. Effect of Transition Metal Salts on the Cloud Point of Octoxynol 9 (Triton X-100)", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 192, pp. 458–462.
59. Rocha, S.A.N., Costa, C.R., Celino, J.J. and Teixeira, L.S. (2013), "Effect of Additives on the Cloud Point of the Octylphenol Ethoxylate (30EO) Nonionic Surfactant", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 16, no. 3, pp. 299–303.
60. Shinoda, K. and Takeda, H. (1970), "The effect of added salts in water on the hydrophilic-lipophile balance of nonionic surfactants: the effect of added salts on the phase inversion temperature of emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 32, no. 4, pp. 642–646.
61. Batıgöç, Ç. and Akbaş, H. (2011), Spectrophotometric determination of cloud point of Brij 35 nonionic surfactant, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 303, no. 1, pp. 91–95.
62. Corti, M., Minero, C., Cantù, L., Degiorgio, V. and Piazza, R. "Effect of electrolytes and hydrocarbons on the cloud point transition of C₁₂E₈ solutions", *Surfactants in Solution*. (1986) Springer US.
63. Sharma, K.S., Patil, S.R. and Rakshit, A.K. (2003), "Study of the cloud point of C₁₂E_n nonionic surfactants: effect of additives", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 219, no. 1, pp. 67–74.
64. Weckström, K. and Zulauf, M. (1985), "Lower consolute boundaries of a poly (oxyethylene) surfactant in aqueous solutions of monovalent salts", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol. 81, no. 12, pp. 2947–2958.

65. Chai, J.L. and Mu, J.H. (2002), "Effects of various additives on the cloud point of dodecyl polyoxyethylene polyoxypropylene ether", *Colloid Journal*, Vol. 64, no. 5, pp. 550–555.
66. Xiuli, L., Jian, H., Wanguo, S. and Dejun, S. (2004), "Effect of additives on the cloud points of two tri-block copolymers in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 237, no. 1, Bahadur, P., Pandya, K., Almgren, M., Li P. and Stilbs P. (1993), "Effect of inorganic salts on the micellar behaviour of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers in aqueous solution", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 271, no. 7, pp. 657–667.
67. Sharma, R. and Bahadur, P. (2002), "Effect of different additives on the cloud point of a polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide block copolymer in aqueous solution", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 5, no. 3, pp. 263–268.
68. Shaheen, A., Kaur, N. and Mahajan, R.K. (2008), "Influence of various series of additives on the clouding behavior of aqueous solutions of triblock copolymers", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 286, no. 3, pp. 319–325.
69. Patel, K., Bharatiya, B., Kadam, Y. and Bahadur, P. (2010), "Micellization and clouding behavior of EO–PO block copolymer in aqueous salt solutions", *Journal of surfactants and detergents*, Vol. 13, no. 1, pp. 89–95.
70. Ataman, M. (1987), "Properties of aqueous salt solutions of poly (ethylene oxide). Cloud points, θ -temperatures", *Colloid and polymer science*, Vol. 265, no. 1, pp. 19–25.
71. Ataman, M. and Boucher, E.A. (1982), "Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 20, no. 9, pp. 1585–1592.
72. Akbas, H. and Batıgöç, C. (2009), "Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 279, pp. 115–119.

Об авторах

Елохов Александр Михайлович
старший преподаватель,
кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г.Пермь, ул. Букирева, 15
elhalex@yandex.ru

About the authors

Elokhov Aleksandr Mikhailovich
Senior lecturer,
Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования

Елохов А.М. Феномен точки помутнения в растворах неионных оксиэтилированных поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров (обзор). II. Влияние неорганических солей на точку помутнения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С 167–186. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186.

Elokhov A.M. Fenomen tochki pomutneniya v rastvorakh neionnykh oksietilirovannykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv i vodorastvorimykh polimerov (obzor). II. Vliyaniye neorganicheskikh soley na tochku pomutneniya [Cloud point phenomenon in oxyethylated nonionic surfactants and water-soluble polymers solutions (review). II. Inorganic salts influence on cloud point] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 167–186 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-167-186.

УДК 541.123:542.61:547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-187-193

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Пермская государственная сельскохозяйственная академия, Пермь, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ ВОДА – ПРОИЗВОДНОЕ АНТИПИРИНА – НАФТАЛИН-1-СУЛЬФОКИСЛОТА

Предложено использовать для целей экстракции расслаивающиеся системы вода – антипирин (диантипирилалкан) – нафталин-1-сульфокислота. Установлены концентрационные границы существования области жидкого двухфазного равновесия в системах с антипирином, диантипирилбутаном, диантипирилгептаном. Изучено влияние HCl и H₂SO₄ на процесс расслаивания систем. Изучено распределение некоторых ионов металлов в системе вода – антипирин – нафталин-1-сульфокислота. Найдены условия селективного извлечения таллия (III).

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; экстракция; антипирин; диантипирилалканы

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov²

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Perm State Agricultural Academy, Perm, Russia

EXTRACTION OF METAL IONS IN WATER – DERIVATIVES OF ANTIPYRINE – NAPHTHALENE-1-SULFONIC ACID STRATIFIED SYSTEMS

Use of water – antipyrine or a derivative thereof diantipyrylalkane – naphthalene-1-sulfonic acid segregable systems were proposed for extraction purposes. The existence border concentration of region of the liquid two-phase equilibrium in systems with antipyrine, diantipyrylbutane and diantipyrylgeptane was established. The effect of HCl and H₂SO₄ for the process of exfoliation systems was studied. The distribution of some metal ions in the water - antipyrine - naphthalene-1-sulfonic acid system were studied. The conditions for the selective extraction of thallium (III) were found.

Keywords: segregable systems; extraction; antipyrine; diantipyrylalkanes

Известно, что применение экстракционных систем без органического растворителя [1] позволяет устранить основной недостаток жидкостной экстракции, заключающийся в необходимости применения токсичных и пожароопасных органических растворителей. В этом случае двухфазная жидкая система может образоваться за счет высаливания водорастворимых полимеров или поверхностно-активных веществ [2], а также за счет химического взаимодействия между компонентами водного раствора [3]. Наибольшее распространение среди расслаивающихся систем с химическим взаимодействием получили системы на основе антипирина (Ант) [4] и его конденсированных производных – диантипирилалканов [5].

Одним из наиболее перспективных кислотных компонентов расслаивающихся систем на основе производных антипирина является нафталин-2-сульфо кислота (β -НСК). β -НСК нашла применение при экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах с Ант [6], диантипирилметаном [7], диантипирилгептаном [8]. Кроме того, разработаны гибридные методики экстракционно-фотометрического определения железа [9], титана [10], кобальта [11], экстракционно-комплексометрического определения скандия [12], экстракционно-комплексометрического и экстракционно-атомно-эмиссионного определения таллия (III) [13].

Представляло интерес изучить процессы расслаивания и межфазное распределение ионов металлов в присутствии в системе нафталин-1-сульфо кислоты (α -НСК).

Экспериментальная часть

В работе использовали антипирин (Ант) фармакопейный. Диантипирилметан (ДАМ), диан-

типирилбутан (ДАБ), диантипирилгептан (ДАГ), синтезированные по методу [14]. Синтез α -НСК проводили сульфированием нафталина по методике [15] при 80°C в течение 15 мин. Очищали пересаживанием из водного раствора концентрированной хлороводородной кислотой. Остальные использованные реактивы квалификации «чда» или «хч».

Изучение процессов расслаивания в системах проводили в градуированных пробирках. Для этого брали соответствующие навески компонентов, добавляли рассчитанное количество неорганической кислоты и доводили общий объем до 20 мл дистиллированной водой. Для ускорения растворения диантипирилалканов содержимое пробирок нагревали на водяной бане до 70°C. После интенсивного встряхивания пробирки выдерживали при комнатной температуре до полного разделения фаз.

Распределение 0,01 моль/л растворов ионов металлов в системе вода – Ант – α -НСК изучали, помещая в пробирки с притертой пробкой по 0,005 моль реагентов (0,94 г Ант и 1,22 г α -НСК), необходимое количество неорганической кислоты, 2 мл 0,1 моль/л раствора соли металла и доводили общий объем системы до 20 мл дистиллированной водой. Далее содержимое пробирки встряхивали в течение 3 мин и оставляли при комнатной температуре до полного расслоения. Содержание металлов в фазах определяли комплексометрически. Для этого 10 мл профильтрованного рафината переносили в колбу для титрования, добавляли буферный раствор с нужным значением pH и соответствующий металлхромный индикатор. Для растворения экстракта использовали 10 мл ацетона, количественно переносили полученный раствор в колбу для титрования, добавляли дистиллированную

воду, соответствующий буферный раствор и индикатор.

Результаты и их обсуждение

Методом изомольных серий определена зависимость объема нижней фазы тройной системы вода – Ант (его производное) – α -НСК от соотношения твердых компонентов при их суммарном содержании (0,01 моль в случае Ант и 0,005 моль в случае производных ДАМ) и общем объеме системы 20 мл.

В случае Ант область жидкого двухфазного расслаивания существует в интервале соотношений $C_{\text{Ант}} : C_{\text{НСК}}$ от 4:1 до 1:4. Максимальный объем нижней фазы – 1,2 мл – соответствует соотношению компонентов 1:1. Область расслаивания существует в широком интервале кислотности – до 5 моль/л по HCl и 4 моль/л по H₂SO₄. При мольном соотношении твердых компонентов 1:1 объем нижней фазы, равный 1,6 мл, с увеличением кислотности плавно уменьшается вплоть до полной гомогенизации системы. По сравнению с расслаивающейся системой вода – Ант – β -НСК устойчивость области расслаивания к действию кислот ниже. В аналогичных условиях система с β -НСК сохраняет постоянный объем нижней фазы, равный 1,6 мл до концентрации 3 моль/л по HCl и 4 моль/л по H₂SO₄. Гомогенизация наступает при концентрации кислот более 5 моль/л.

Изучение процессов расслаивания в системе вода – ДАМ – α -НСК привело к неожиданному результату. Область жидкого двухфазного равновесия, в отличие от аналогичной системы с β -НСК, существующей в интервале концентраций HCl и H₂SO₄ до 5 моль/л, отсутствует. Во всех случаях – при кислотности от 0 до 3 моль/л по HCl и H₂SO₄ – выпадали белые кристаллические

осадки. По данным химического анализа, осадок соответствует диантипирилметанию нафталин-1-сульфокислоты (C₂₃H₂₄O₂N₄·C₁₀H₇SO₃H), $t_{\text{пл}} = 136^\circ\text{C}$ ($t_{\text{пл}}$ ДАМ· β -НСК = 215°C).

В системах вода – ДАБ – α -НСК и вода – ДАГ – α -НСК были обнаружены области монотектического равновесия двух жидких фаз и осадка. Область жидкого двухфазного равновесия существует в интервале соотношений вода : ДАБ от 1:1,5 до 1:5 и сохраняется до 5 моль/л по HCl и 3 моль/л по H₂SO₄. Более высокие концентрации серной кислоты вызывают появление осадков в системе. Объем нижней фазы составляет около 1,3 мл. В случае ДАГ интервал соотношений вода : ДАГ – 1:2–1:5. Расслаивание существует до 8 моль/л HCl и до 5 моль/л H₂SO₄. В системе вода – ДАГ – α -НСК до кислотности 3 моль/л по HCl нижняя фаза мутная. Объем нижней фазы 1,4 мл сохраняется постоянным до 3 моль/л концентрации неорганической кислоты.

Сравнивая полученные результаты по фазовым равновесиям в системах на основе α -НСК с аналогичными системами с β -НСК, следует отметить более низкую устойчивость области расслаивания к кислотам в системе на основе Ант. Главным отличием систем на основе α -НСК является отсутствие области жидкого двухфазного равновесия при использовании ДАМ.

Изучены экстракционные возможности системы вода – Ант – α -НСК. Влияние концентрации HCl на степень извлечения ионов металлов представлено на рис. 1. При отсутствии HCl в системе жесткие (по классификации Пирсона) катионы железа (III) и циркония (IV), способные образовывать катионные комплексы с антипирином, извлекаются на 84,5 и 66 % соответственно. При повышении кислотности происходит разрушение комплексов внедрения и экстракция этих

ионов резко падает. В отличие от аналогичной системы с β -НСК, второй максимум извлечения железа (III), характерный для извлечения хлоридного ацидокомплекса, не наблюдается. Это

различие можно объяснить более узким интервалом кислотности существования области расслаивания в системе с α -НСК. При $C_{HCl}=3$ объем нижней фазы всего 0,4 мл.

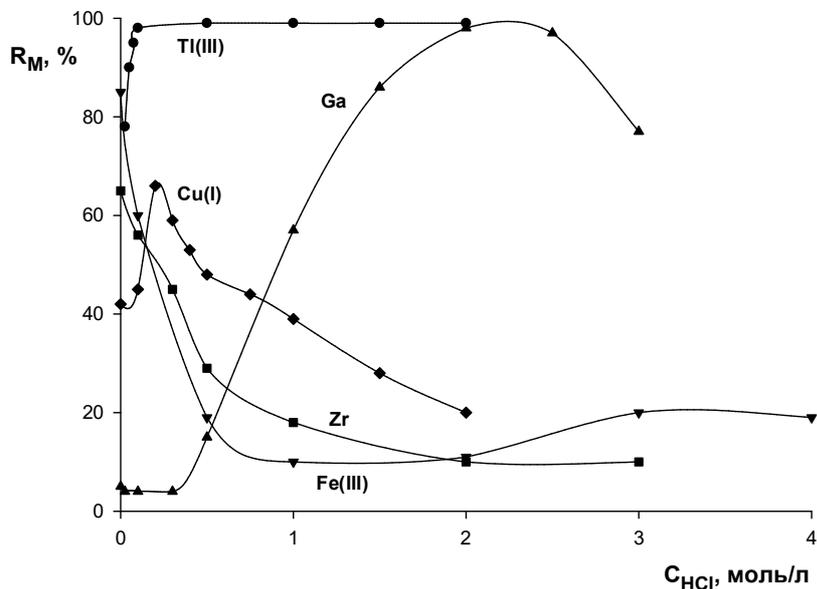


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 0,01 моль/л растворов ионов металлов в системе вода – Ант – α -НСК от концентрации хлороводородной кислоты

Наибольший интерес представляет количественное извлечение таллия (III). Селективность его выделения можно повысить, проводя экстракцию в присутствии малых количеств хлорид-

ионов из сернокислых растворов. На рис. 2 представлены результаты исследования извлечения ионов Tl (III), Ga (III), Fe (III) из 2 моль/л растворов H_2SO_4 в зависимости от концентрации HCl.

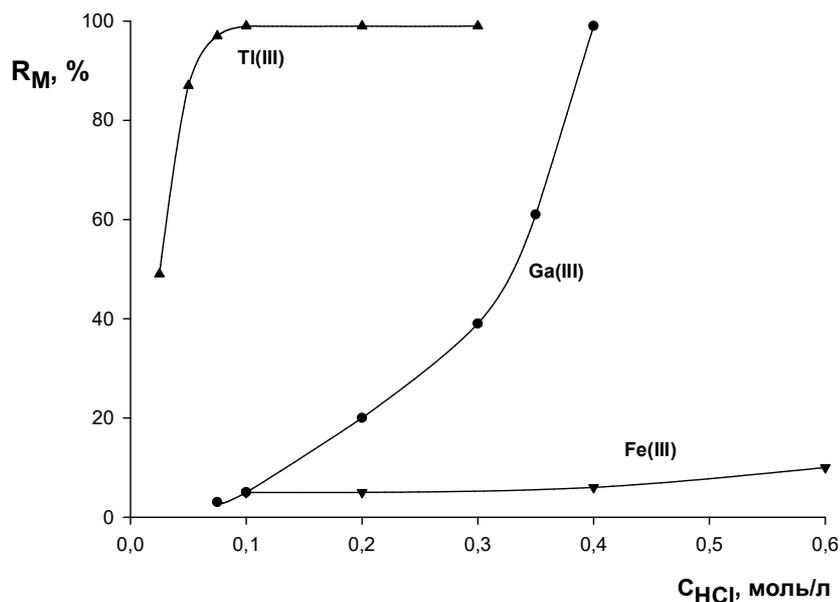


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 0,01 моль/л растворов ионов Tl (III), Ga (III), Fe (III) в системе вода – Ант – α -НСК – 2 моль/л H_2SO_4 от концентрации хлороводородной кислоты

Максимальная избирательность экстракции таллия (III) достигается при проведении процесса в присутствии 0,075–0,1 моль/л хлорид-ионов.

Таким образом, нафталин-1-сульфо кислоту можно использовать в качестве кислотного компонента экстракционных систем на основе производных антипирина, не содержащих органического растворителя. По своим экстракционным свойствам системы вода – Ант или его производное – α -НСК уступают аналогичным на основе β -НСК. В частности, применение α -НСК не позволяет использовать широко распространенный реагент – ДАМ.

Библиографический список:

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. Жидкостная экстракция без органического растворителя // Вестник Пермского научного центра. 2010. № 1. С. 26–34.
2. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
3. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
4. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2003. № 3 (29). С. 28–36.
5. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2004. № 3 (33). С. 30–37.
6. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. и др. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода – антипирин – нафталин-2-сульфо кислота // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, № 1. С. 21–23.
7. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфо кислота – хлороводород // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48, № 8. С. 1381–1385.
8. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода – диантипирилгептан – нафталин-2-сульфо кислота // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44, № 1. С. 141–143.
9. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. и др. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфо кислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 587–590.
10. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракционно-фотометрическое определение титана в сплавах с использованием водной расслаивающейся системы вода – нафталин-2-сульфо кислота – диантипирилметан // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, № 8. С. 6–8.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системы вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфо кислота // Известия АГУ. 2013. Т. 1, № 3. С. 151–156.

12. Денисова С.А., Головкина А.В., Леснов А.Е. Извлечение скандия диантипирилалканами из нафталин-2-сульфонатных растворов в экстракционных системах различного типа // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 2. С. 115–120.
13. Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция таллия (III) с использованием расслаивающихся систем вода – антипирин или диантипирилгептан – нафталин-2-сульфоукислота // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 12. С. 20–23.
14. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Учен. зап. Перм. гос. ун-та. 1974. № 324. С. 252.
15. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 568.
5. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase equilibria and distribution of elements in the water – diantipyrylmethane or its derivatives – organic acid systems // Izvestiya Altayskogo universiteta. 2004. N 3 (33). P. 30-37. (In Russ.).
6. Petrov B.I., Denisova S.A. Lesnov A.E., Shestakova G.E. Interphase distribution of certain elements in the water - antipyrine - naphthalene-2-sulfonic acid system // Izvestiya vuzov. Khimiya i chim. tekhnol. 1999. V. 42, N 1. P. 21-23. (In Russ.).
7. Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I. Phase equilibria and metal ion distribution in the water-diantipyrylmethane-naphthalene-2-sulfonic acid-hydrogen chloride system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2003. V. 48, № 8. P. 1252-1256.
8. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E. Interfacial Equilibria and the Partition of Metal Complexes in the Water-Diantipyrylheptane-Naphthalene-2-Sulfonic Acid System // Russian journal of inorganic chemistry. V. 44, N 1. P. 134-136.
9. Petrov B.I., Denisova S.A., Lesnov A.E., Yakovleva T.P. Use of the aqueous biphasic diantipyrylmethane-2-naphthalenesulfonic acid system for the extraction of some metal ions // Journal of analytical chemistry. V. 53, N 3. P. 254-257. (In Russ.).
10. Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I. Extraction-photometric determination of titanium in alloys using an aqueous demixing system of water-naphthalene-2-sulfonic acid-diantipyrylmethane // Industrial laboratory. 1998. V. 64, N 8. P. 489-491. (In Russ.).
11. Denisova S.A., Lesnov A.E., Petrov B.I. The extraction of thiocyanate complexes of metals in water – diantipyrylmethane – naphthalene-2-

References

1. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2010), Liquid extraction without organic solvent // Bulletin of Perm Research Center. N 1. P. 26-34. (In Russ.).
2. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Surfactant gel extraction", Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
3. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction // Journal of Analytical Chemistry. 2015. V. 70. N. 6. P. 563-576. (In Russ.).
4. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase equilibria and distribution of elements in the water – antipyrine – organic acid systems // Izvestiya Altayskovo gosudarstvennovo universiteta. 2003. N 3 (29). P. 28-36. (In Russ.).

- sulfonic acid exfoliating systems // *Izvestiya Altayskogo universiteta*. 2013. V. 1, N 3. P. 151-156. (In Russ.).
12. Denisova S.A., Golovkina A.V., Lesnov A.E. Extraction of scandium by diantipyrylalkanes from naphthalene-2-sulfonate solutions in the extraction systems of different types // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. N. 2. P. 107-112. (In Russ.).
13. Denisova S.A., Lesnov A.E. Extraction of thallium (III) using a water – antipyrine or diantipirilgeptan – naphthalene-2-sulfonic acid stratified system // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2013. V. 79, N 12. P. 20-23. (In Russ.).
14. Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents // *Uch. zap. Perm. un-ta*. 1974. N 324. P. 252. (In Russ.).
15. Veygand-Khilgetag. *Experiment methods in organic chemistry*. M.: Khimiya, 1968. P. 568. (In Russ.).

Поступила в редакцию 21.03.2017

Об авторах

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук, профессор
Пермская государственная
сельскохозяйственная академия
614013, г. Пермь, ул. Королева, 3
lesnov_ae@mail.ru

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor
of the Department of analytical chemistry
Perm State University, 614990, 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

Lesnov Andrey Evgen'evich,
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Perm State Agricultural Academy,
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia.
lesnov_ae@mail.ru

Информация для цитирования

Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция ионов металлов в расслаивающихся системах вода – производное антипирина – нафталин-1-сульфоокислота // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 187–193. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-187-193.

Denisova S.A., Lesnov A.E. *Ekstraktsiya ionov metallov v rasslaivayushchikhsya sistemakh voda – proizvodnoe antipirina – naftalin-1-sul'fokislota* [Extraction of metal ions in water – derivatives of antipyrine – naphthalene-1-sulfonic acid stratified systems] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2017. Vol. 7. № 2. P. 187–193. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-187-193.

УДК 547.386

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-194-208

Ю.Б. Ельчищева, Л.Р. Сунгатуллина, Е.Д. Армянинова, Н.А. Шахторин, П.Т. Павлов,
А.С. Максимов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N-АЦИЛ-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ) ГИДРАЗИНОВ

Исследованы физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные свойства, устойчивость к гидролизу в щелочных средах, поверхностная активность и кинетика пенообразования) N-ацил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов (АСГ), необходимые для оценки их применения в качестве реагентов для процессов концентрирования ионов цветных металлов. Изучены процессы комплексообразования АСГ с ионами Cu (II) в аммиачных средах. Показано, что реагенты в растворах образуют комплексные соединения с соотношениями [Cu (II)]:[АСГ] = 1:1 и 1:2. Препаративно выделены и идентифицированы комплексы АСГ с ионами Cu (II). Найденены количественные характеристики равновесий комплексообразования – значения произведений растворимости осадков и константы равновесия реакции комплексообразования.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; ионная флотация; реагент, цветные металлы

Y.B. Yelchisheva, L.R. Sungatullina, E.D. Armyaninova, N.A. Shakhtorin, P.T. Pavlov,
A.S. Maksimov¹

Perm State University, Perm, Russia

PHYSICO-CHEMICAL AND COMPLEX-FORMING PROPERTIES OF N-ACYL-N'-(2-NAPHTHYLSULPHONYL) HYDRAZINS

The physicochemical properties (solubility, acid-base properties, resistance to hydrolysis in alkaline media, surface activity and kinetics of foaming) of N-acyl-N'-(2-naphthylsulfonyl) hydrazines (ASG) are needed to evaluate their use as Reagents for the processes of ion concentration of non-ferrous metals. The processes of complexation of ASG with Cu (II) ions in ammonia media have been studied. It is shown that the reagents in solutions form complex compounds with the ratios [Cu (II)]: [ASG] = 1: 1 and 1: 2. The complexes of ASH with Cu (II) ions were prepared and isolated. The quantitative characteristics of the complexation equilibrium are found – the values of solubility products of precipitation and the equilibrium constant of the complexation reaction.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; complexation; ionic flotation; reagent, non-ferrous metals

Введение

Равновесия реакций комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами в гетерогенных системах имеют место в процессах жидкостной экстракции, сорбции, флотации, которые, в свою очередь, находят широкое применение в гидрометаллургии, технологии обогащения полезных ископаемых и переработки техногенного сырья, решении экологических вопросов.

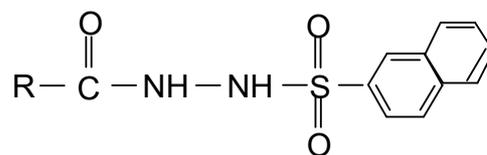
К перспективным реагентам для концентрирования металлоионов, можно отнести ацилсульфонилгидразины (АСГ) — хелатообразующие лиганды, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов, и сульфонильную, придающую реагентам поверхностно-активные свойства. Сочетание данных групп в структуре соединений представляет интерес для флотационных процессов концентрирования цветных металлов.

При изучении различных литературных источников стало известно, что на основе ацильных производных арилсульфогидразидов созданы эффективные фунгициды, источники питания в радиоэлектронной технике, медицинские препараты [1, 2]. Но применение их в процессах концентрирования ионов металлов в литературе практически не освещено. Известны N'-сульфонилгидразиды бензиловой кислоты, предлагаемые в качестве реагентов для экстракционно-фотометрического определения осмия (VI). [3]. Авторами [4] были исследова-

ны физико-химические, поверхностно-активные и комплексообразующие свойства N-ацил-N'-сульфонилгидразинов двух рядов: N-ацил-N'-(тозил)- и N-ацил-N'-(мезил)-гидразинов – в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов. В ходе исследований было установлено, что свойства изучаемых соединений удовлетворяют требованиям, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации. По совокупности свойств наиболее оптимальным реагентом ряда является N-(2-этилгексаноил)-N'-бензолсульфонилгидразин. Поэтому представляет несомненный интерес исследование физико-химических и комплексообразующих свойств соединений, относящихся к ряду ацилсульфонилгидразинов.

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств и процессов комплексообразования N-ацил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов (АСГ, H₂L) и исследованию равновесий реакции комплексообразования реагентов с ионами Cu (II) в аммиачных средах с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Изучаемые реагенты можно представить следующей формулой

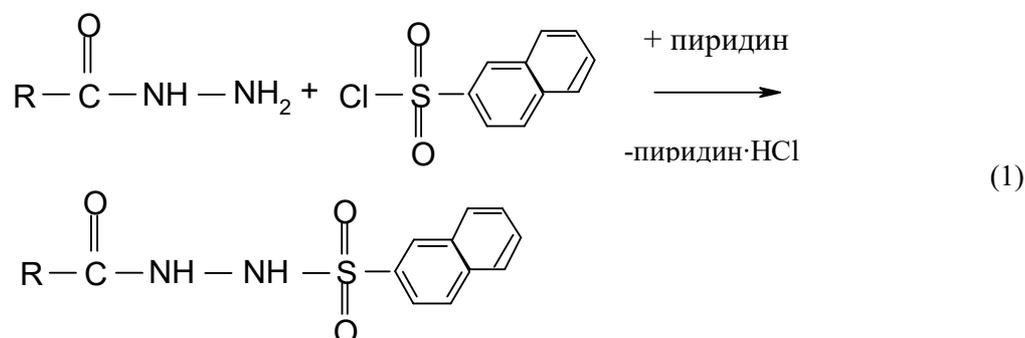


где R = C₅H₁₁ (ГСГ); C₄H₉CH(C₂H₅) (ЭСГ); C₁₄H₂₉ (ПСГ).

Экспериментальная часть

1. Синтез АСГ

АСГ получали взаимодействием 2-нафталинсульфохлорида с гидразидом соответствующей кислоты в среде пиридина [5].



2. Физико-химические свойства АСГ

Область возможного применения ацилсульфонилгидразинов ограничена их растворимостью. Известно, что для гидрометаллургии практический интерес представляют флотореагенты и экстрагенты, растворимость которых в соответствующих растворителях достаточно велика (не менее 0,03–0,1 моль/л). В качестве растворителей флотореагентов обычно используют воду, растворы кислот или щелочей, а экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводоро-

Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ТСХ-, ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии и элементным анализом.

ды, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями был обусловлен выбор исследуемых растворителей.

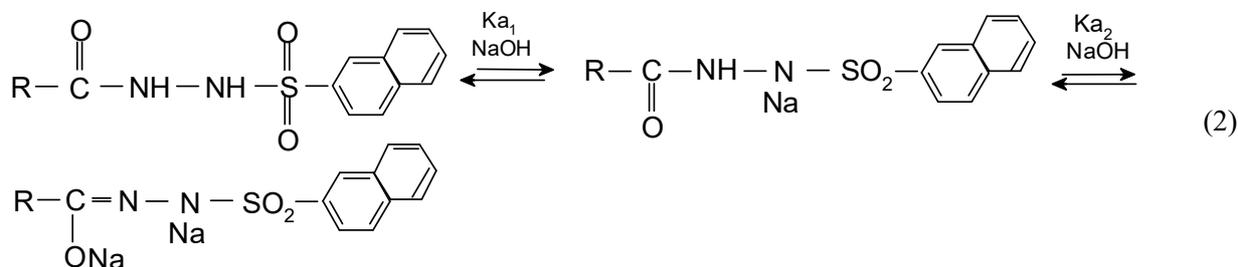
Растворимость реагентов изучали методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Данные исследований представлены в табл. 1, из которой следует, что реагенты нерастворимы в гексане, (за исключением ПСГ), плохо растворимы в толуоле, хорошо растворяются в хлороформе, этиловом спирте и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Таблица 1

Растворимость соединений $\text{RC}(\text{O})\text{NHNHSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ в некоторых средах при 20°C

R	Растворимость, моль/л (г/л)				
	EtOH	0,1 моль/л KOH	толуол	хлороформ	гексан
C ₃ H ₁₁ (ГСГ)	1,25·10 ⁻¹ (40,0)	1,22·10 ⁻¹ (39,0)	-	1,25·10 ⁻¹ (40,0)	н/р
C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) (ЭСГ)	2,16·10 ⁻¹ (75,0)	5,05·10 ⁻² (17,6)	9,48·10 ⁻³ (3,30)	5,75·10 ⁻¹ (200)	н/р
C ₁₄ H ₂₉ (ПСГ)	1,49·10 ⁻² (6,65)	4,59·10 ⁻² (20,5)	6,73·10 ⁻³ (3,00)	5,36·10 ⁻² (23,9)	1,12·10 ⁻³ (0,50)

Из полученных данных следует, что при использовании АСГ в качестве осадителей или собирателей при ионной флотации можно применять растворы реагентов этаноле и в 0,1 моль/л растворах щелочей.



Спектры поглощения растворов АСГ в нейтральных и щелочных средах отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий (рис.1). Для определения константы ионизации АСГ использовали спектрофотометрический метод [7]. С целью нахождения оптимальной длины волны были проанализированы спектры поглощения растворов реагента в зависимости от рН раствора (рис. 1). Для расчета значений рК_а

Ацилсульфонилгидразины могут проявлять себя как слабые двухосновные кислоты [6], характеризующиеся константами кислотной диссоциации К_{а1} и К_{а2} (схема 2):

АСГ была изучена зависимость оптической плотности от значений рН среды при оптимальной длине волны. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности раствора ЭСГ от значений рН раствора при оптимальной длине волны. Полученные значения рК реагентов приведены в табл. 2. Можно предположить, что комплексообразование АСГ с ионами Cu (II) должно существовать в щелочных и аммиачных средах.

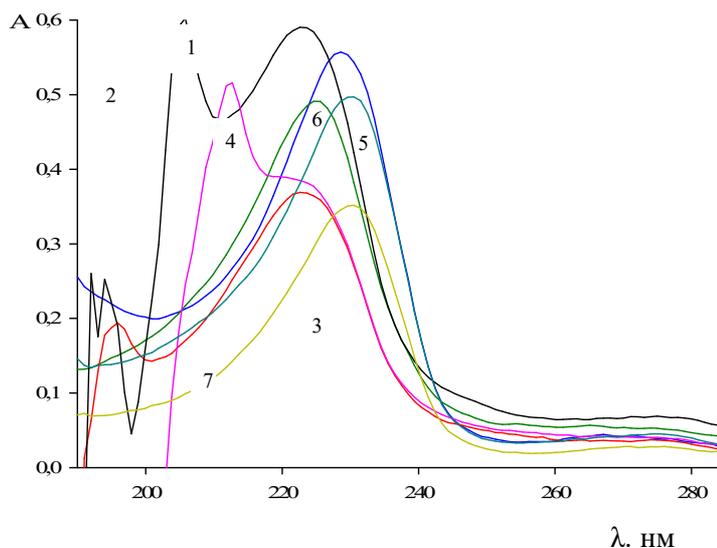


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ЭСГ в воде в зависимости от рН; С_{АСГ} = 1,6 · 10⁻⁵ моль/л; 1 – рН 13,16; 2 – рН 12,31; 3 – рН 11,22; 4 – рН 8,28; 5 – рН 6,10; 6 – рН 2,80; 7 – рН 4,18 (использовали растворы КОН)

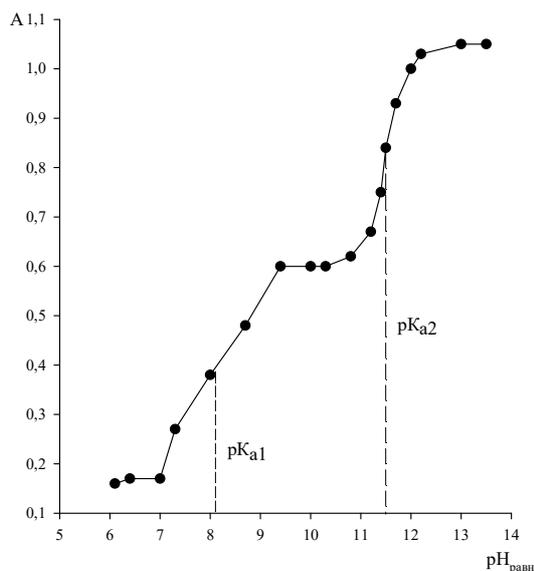


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) раствора ЭСГ в воде от pH_{равн}; C_{ЭСГ} = 1,6 · 10⁻⁵ моль/л; λ = 220 нм; l = 1,0 см

Для растворов ЭСГ на кривой A ~ f (pH) наблюдали 2 перегиба. Полученные данные

свидетельствуют о том, что реагент является слабой двухосновной кислотой.

Таблица 2

Значения pK соединений RC(O)NHNHSO₂C₁₀H₇

R	pK _{a1}	pK _{a2}
C ₅ H ₁₁ (ГСГ)	8,46 ± 0,05	-
C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) (ЭСГ)	8,20 ± 0,10	11,50 ± 0,05
C ₁₄ H ₂₉ (ПСГ)	8,72 ± 0,07	10,79 ± 0,24

В растворе ГСГ не была определена pK_{a2}, поэтому можно предположить, что либо значения K_{a1} и K_{a2} близки, либо диссоциация реагента по второй ступени имеет место лишь в очень концентрированных щелочах.

Устойчивость реагентов в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом [8]. Щелочной раствор АСГ с концентрацией в интервале 1 · 10⁻⁶ — 8 · 10⁻⁶ моль/л в 1 моль/л КОН термостатировали при (60 ± 0,5) °С в течение трех часов. Убыль концентрации

реагентов определяли через 30, 60, 120 и 180 мин. После охлаждения растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны. Зависимость степени гидролиза от времени нагревания растворов АСГ представлена в табл. 3, из которой следует, что достаточно устойчивым к гидролизу является ПСГ.

Таблица 3

Степень гидролиза (α , %) АСГ в 1 моль/л КОН от времени нагревания растворов

($C_{\text{АСГ}} = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\lambda = 220$ нм; $t = 60 \pm 0,5$ °С)

R	Степень гидролиза (%) от времени нагревания, мин			
	30	60	120	180
C ₅ H ₁₁ (ГСГ)	8,20	17,8	26,1	42,0
C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) (ЭСГ)	12,4	18,8	24,94	47,26
C ₁₄ H ₂₉ (ПСГ)	0,63	3,70	16,0	48,5

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения того или иного вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. Адсорбцию АСГ на границе раздела вода – воздух изучали сталагмометрическим методом [9]. Из полученных результатов следует, что АСГ не проявляют поверхностной активности в нейтральных водных и водно-спиртовых растворах. Увеличение рН раствора до 11,0 (за счет введения КОН) приводит к понижению поверхностного натяжения в растворах всех соединений и, соответственно, росту поверхностной активности водно-спиртовых раство-

ров. Причиной роста поверхностной активности является существование при данном значении рН поверхностно-активных анионов (HL⁻), которые адсорбируются на межфазной границе и обеспечивают снижение поверхностного натяжения.

Введение АСГ в концентрациях от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л значительно влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым водным раствором (табл. 4). Изучаемые реагенты снижают поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому АСГ можно отнести к сильным ПАВ.

Таблица 4

Измерение поверхностного натяжения ГСГ на границе раствор – воздух, рН = 11,0

Сгсг, моль/л	σ , мН/м
$1 \cdot 10^{-2}$	29,33
$5 \cdot 10^{-3}$	32,45
$1 \cdot 10^{-3}$	51,60
$5 \cdot 10^{-4}$	58,67
$1 \cdot 10^{-4}$	69,08
$5 \cdot 10^{-5}$	71,38
$1 \cdot 10^{-5}$	73,84

Значение тангенса угла наклона прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения водно-этанольных растворов АСГ соот-

ветствует значению поверхностной активности реагентов [10]. Расчет поверхностной активности осуществляли по формуле

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} \text{ при } c \rightarrow 0$$

Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность реагентов (G , $\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$) составила: ГСГ – 0,02; ЭСГ – 0,06; ПСГ – 0,02 (рис. 3). Полученное значение согласуется с литературными данными по поверхностной активности анионоактивных ПАВ (0,02 — 0,05 $\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$).

Как показали проведенные исследования, увеличение рН до 11 повышает поверхностную активность вследствие диссоциации реагентов, приводящей к образованию поверхностно-активных анионов. Поэтому представляло интерес провести изучение кинетики пенообразования в щелочных растворах. Отме-

тим, что роль пены и ее свойств во флотационном процессе исключительно велика. От пены во многом зависит качество сублата. Несмотря на то, что флотационные пены, содержащие воздух, частицы сублата и воду, являются трехфазными, методически представляется более верным изучение первоначально двухфазных пен [11]. На пенообразование в значительной степени влияют рН раствора, температура [12]. Для проведения таких опытов был предложен ЭСГ, имеющий радикал $\text{C}_4\text{H}_9\text{СН}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (промежуточный между ГСГ и ПСГ). Результаты измерений приведены в табл. 5.

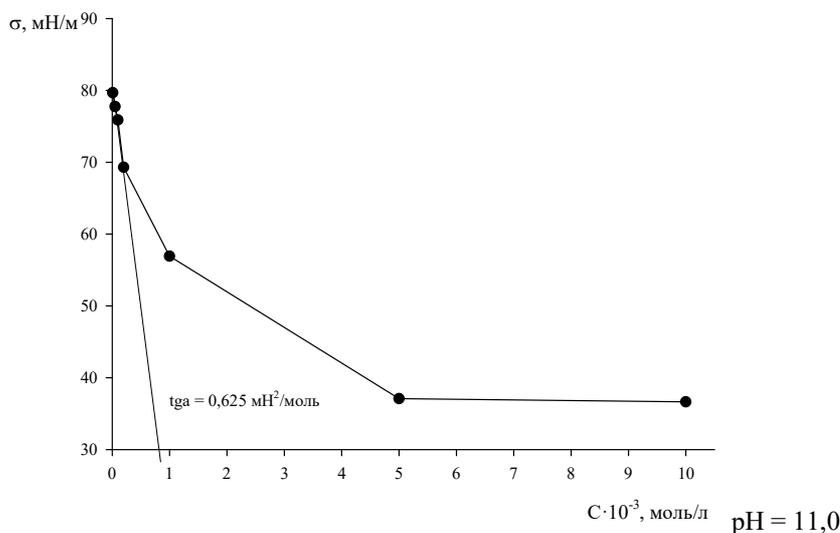


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения ЭСГ на границе водно-этанольных растворов

Таблица 5

**Кинетика изменения объема пены растворов ЭСГ.
Изменение объема пены (V , мл) от концентрации реагента во времени**

С _{эсг} , моль/л	τ, с					
	0	5	10	30	60	90
$2,50 \cdot 10^{-3}$	50	30	20	12	5	3
$1,25 \cdot 10^{-3}$	45	30	20	10	5	0
$6,25 \cdot 10^{-4}$	40	30	20	10	0	0
$3,12 \cdot 10^{-4}$	40	25	10	1	0	0
$1,56 \cdot 10^{-4}$	30	10	5	0	0	0

Окончание табл. 5

С _{ЭСГ} , моль/л	τ, с					
	$7,80 \cdot 10^{-5}$	15	5	3	0	0
$3,90 \cdot 10^{-5}$	5	2	0	0	0	0

Полученные результаты исследований показали, что АСГ образуют достаточно устойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации, возможно, не потребуются дополнительные пенообразователи.

3. Комплексообразующие свойства АСГ

Комплексообразование АСГ с ионами Cu (II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки нерастворимы в воде и обычных растворителях. Реагенты осаждают ионы Cu (II) в достаточно широком интервале pH 5,0–11,0. Максимальная степень осаждения составляет 99,99. Экспериментально установ-

лено, что для созревания осадков комплексов достаточно 5–10 мин. На рис. 4 представлена зависимость степени извлечения Cu (II) с ЭСГ от pH_{равн} раствора.

Изучение молярных соотношений [Cu (II)]:[АСГ] проводили методами насыщения (рис. 5), сдвига равновесия (рис. 6) и Асмуса (рис. 7) [7]. Также полученные результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования (рис. 8). Полученные данные позволили установить соотношение [Cu(II)]:[ЭСГ] = 1:1 и 1:2.

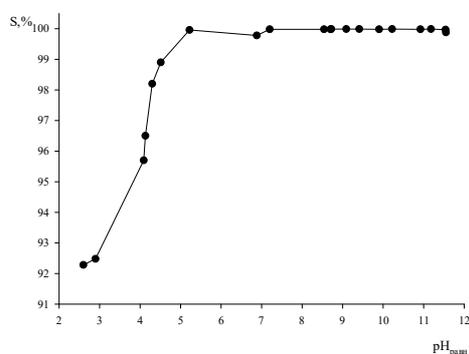


Рис. 4. Зависимость степени извлечения (S, %) ионов Cu (II) с ЭСГ от pH_{равн} раствора; С_{Cu(II)} – 57,94 мг/л; [Cu(II)]:[ГСГ] = 1:1; аммиачная среда

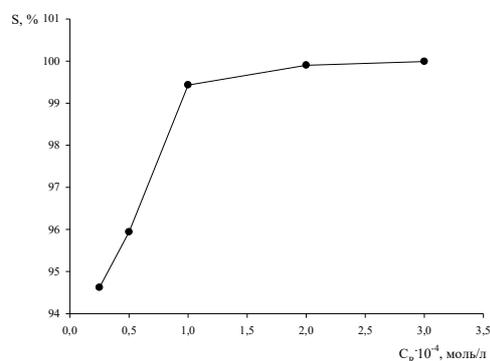


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Cu (II) (S, %) от концентрации ЭСГ; С_{пер} = 1 · 10⁻² моль/л; С_{Cu(II)} = 1 · 10⁻² моль/л; аммиачная среда, pH = 8,60

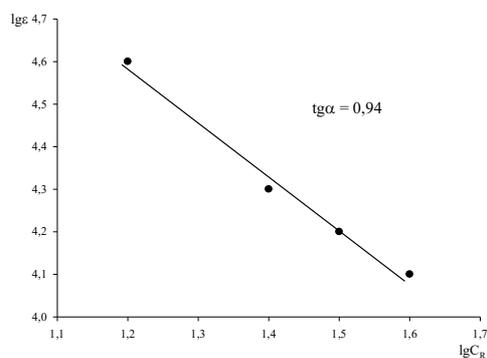


Рис. 6. Обработка кривой насыщения ЭСГ с ионами Cu (II) методом сдвига равновесий

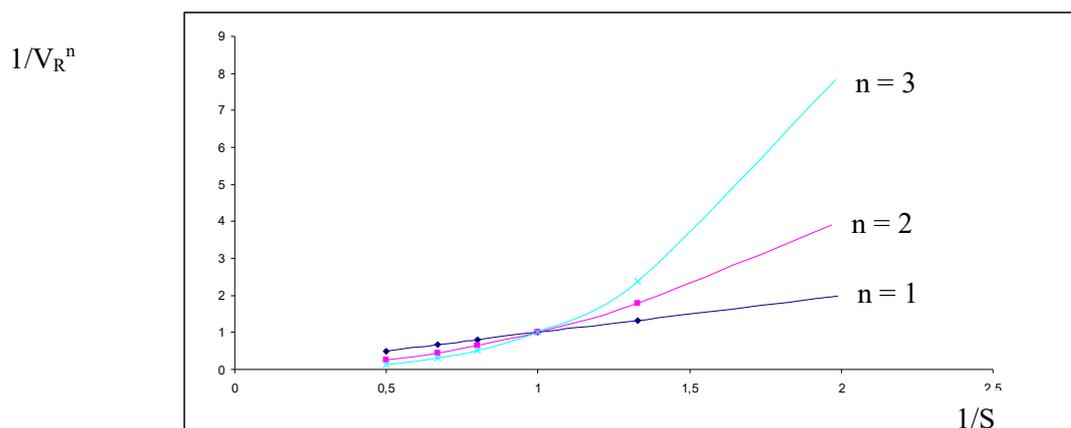


Рис. 7. Изучение состава комплекса [Cu(II)]:[ПСГ] методом Асмуса;
 $C_{\text{пер}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда, pH = 8,80

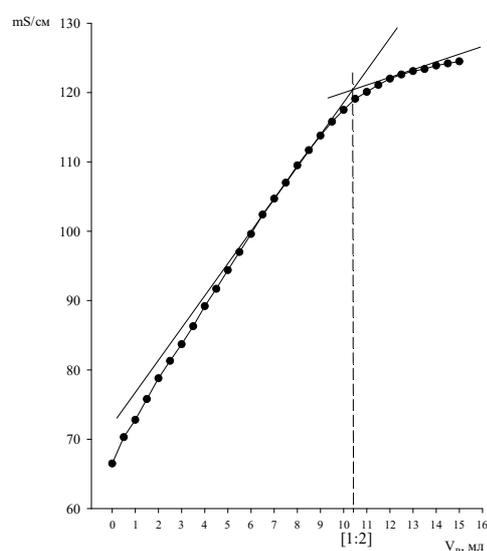


Рис. 8. Зависимость электропроводности раствора (W) CuSO_4 от количества ЭСГ;
 $C_{\text{ЭСГ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Cu(II)}} = 5$ мл; $V_0 = 70$ мл (EtOH:H₂O = 2:1); аммиачная среда,
 pH = 10,65

4. Препаративное выделение комплексов

На примере ПСГ были препаративно выделены комплексы из аммиачных сред в условиях осаждения (pH ~ 9 ÷ 10) при взятых соотношениях [Cu (II)]:[H₂L] = 1:1 и 1:2, которые представляют собой кристаллические осадки зеленого цвета [13]. Для определения строения выделенных соединений были проанализированы ИК-спектры лиганда и комплексов (табл. 6), а также выполнен элементный анализ (табл. 7). Оказалось, что в обоих случаях выделенные комплексы нерастворимы в воде и обычных

органических растворителях, идентичны по свойствам и составу, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и элементного анализа. В спектрах реагента наблюдаются две полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей NH; в спектрах комплекса – одна полоса. В ИК-спектрах комплексов отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям N–H и C=O связей. Появляются полосы поглощения C=N и C–O связей. Это подтверждает, что в комплексообразовании с ионами Cu (II) участвует дважды депро-

тонирующая форма АСГ (L^{2-}). Наличие нафталинового кольца подтверждается при-

сутствием в ИК-спектрах полос с частотами 1592 и 1508 cm^{-1} [14].

Таблица 6

Частоты валентных колебаний (cm^{-1}) в ИК-спектрах N-пентадеканоил -N⁺(2-нафтил сульфонил)гидразина и его комплекса с Cu (II) (суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	ν (NH-CO)	ν (NH-SO ₂)	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (C-O)	ν (SO ₂)	ν (OH)
ПСГ	3344	3207	1683	-	-	1331 1167	-
[Cu(II)]:[ПСГ]=1:1	3306 3277 3214	-	-	1538	1281	1348 1143	3585 3520

Таблица 7

Элементный анализ комплекса [Cu (II)]:[ПСГ]

Соединение	Практические, %				Теоретические, %			
	C	N	H	S	C	N	H	S
[CuL(NH ₃)]·H ₂ O	56,40	7,28	7,36	5,95	55,40	7,74	7,56	5,91

Элементный анализ комплекса показал, что практические результаты наиболее близки к теоретическим расчетам для комплекса состава [CuL(NH₃)]·H₂O, где L^{2-} – ионизированная по II ступени форма реагента. На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить следующую структурную форму выделенного комплекса (рис. 9):

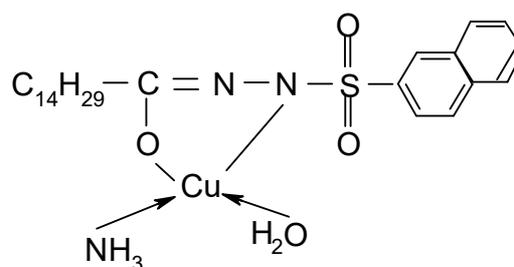
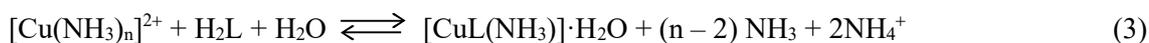


Рис. 9 Предполагаемая структура комплекса [CuL(NH₃)]·H₂O

Процесс образования комплекса ионов Cu (II) с АСГ в аммиачных средах можно представить уравнением (3):



Для оценки потенциальной возможности использования реагентов в процессах ионной флотации, необходимо знать растворимость

образующихся комплексов. С этой целью были рассчитано значение ПР осадка комплекса АСГ с ионами Cu (II) в аммиачных растворах.

Выражение для расчета ПР осадков комплексов будет иметь вид:

$$\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{L}^{2-}] \cdot [\text{NH}_3] \quad (4)$$

Расчет произведения растворимости комплекса выполнен аналогично описанному в работе [9], но без учета ионных состояний металла над осадком. Равновесная концентрация ионной формы лиганда ($[\text{HL}^-]$) рассчитана по уравнению

$$[\text{L}^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} (C_{\text{H}_2\text{L}} - C_{\text{M}} \cdot \frac{S_i}{100})}{[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

где K_{a_1} и K_{a_2} – константы диссоциации лиганда H_2L по I и II ступени; C_{M} и $C_{\text{H}_2\text{L}}$ – концентрации иона Cu (II) и добавленного лиганда соответственно, моль/л; S_i – степень осаждения иона Cu (II) в точке наблюдения на кривой осаждения, %; $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

Значение ПР комплекса Cu (II) с АСГ рассчитывали по уравнению

$$\text{ПР} = \left(\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} (C_{\text{H}_2\text{L}} - C_{\text{M}} \cdot \frac{S_i}{100})}{[\text{H}^+]^2} \right) \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}} \cdot [\text{NH}_3] \quad (6)$$

Значение $K_{\text{равн.}}$ реакции комплексообразования рассчитывали по формуле [15]:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4}} \quad (7)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 8. Полученные экспериментально значения степени осаждения ионов Cu (II) и рассчитанные значения ПР комплексов и константы равновесия служат доказательством полноты прохождения реакции комплексообразования в процессе осаждения, а также свидетельствуют о полном осаждении ионов меди.

Таким образом, по совокупности свойств, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации (хорошая растворимость в растворах щелочей, устойчивость к щелочному гидролизу, низкая растворимость комплексов с цветными металлами в воде) наиболее оптимальным реагентом ряда является N-пентадеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин.

Таблица 8

Значения ПР комплексов и $K_{\text{равн.}}$ реакции комплексообразования N-ацил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов с ионами Cu (II) в аммиачных средах
($C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{H}_2\text{L}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $K_{[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13}$)

R	pH _{равн.}	S, %	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}} \cdot 10^7$ моль/л	$[\text{L}^{2-}] \cdot 10^5$ моль/л	ПР	$K_{\text{равн.}}$
C ₅ H ₁₁ (ГСГ)	8,88	99,96	3,32	3,02	$6,00 \cdot 10^{-14}$	$1,56 \cdot 10^1$
C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) (ЭСГ)	8,70	99,98	1,70	0,50	$5,14 \cdot 10^{-15}$	$1,82 \cdot 10^2$
C ₁₄ H ₂₉ (ПСГ)	8,80	99,99	1,27	1,23	$2,37 \cdot 10^{-15}$	$3,94 \cdot 10^2$

Библиографический список

1. Джиджилаева А.Б., Коновалова М.Я. Костенко В.И. и др. Гидразиды ароматических сульфокислот // Журнал общей химии. 1965. Т. 35, № 5. С. 831–833.
2. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Dartstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derevaten. Arch. Pharm. 1972. 305. P. 199–208.
3. Воробьева Н.Е. Ацилсульфонилгидразины – реагенты на осмий: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1989. 17 с.
4. Отчет о научно-исследовательской работе (№ 02201362191) Исследование равновесий в гетерогенных системах, содержащих соединения металлов и N,O-содержащие органические лиганды. Пермь, ИТХ УрО РАН 2014. 172 с.
5. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1984. 138 с.
6. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства N-(2-этил-гексаноил)-N'-сульфонилгидразинов // Журнал общей химии. 2015. Т.85, вып. 6. С. 923–928.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.
8. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
9. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.
10. Коллоидная химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ / Перм. ун-т; сост. М. Г. Щербань. Пермь, 2006. 72 с.
11. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
12. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
13. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Шабалина Л.С. Комплексообразование ионов тетрамин меди (II) с 1,2-диацилгидразинами // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 3. С. 477.
14. Преч Э., Бюльман Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Бином, 2006. 438 с.
15. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии. Ч. I. Св. УПИ, 1958. 170 с.

References

1. Gigilayeva AB, Konovalova M.Ya. Kostenko V.I. Hydrazides of aromatic sulfonic acids // Journal of General Chemistry .1965. Т. 35. № 5. P. 831-833.
2. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Dartstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derevaten. Arch. Pharm., 1972, 305, P. 199-208.
3. Vorobyeva N.E. Acyl sulfonylhydrazines - reagents for osmium: author's abstract. Dis. ... cand. Chem. Sciences. Riga, 1989. 17 p.
4. Report on research work (No. 02201362191) Study of equilibria in heterogeneous systems containing metal compounds and N, O-containing organic ligands / Perm, ITH UB RAS 2014. 172 p.

5. Veretennikova O.V. Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives. Diss. ... cand. Chem. Sciences. Perm, 1984. 138 p.
6. Chekanova L.G., Elchischeva Yu.B., Pavlov P.T., Voronkova O.A., Botalova E.S., Mokrushin I.G. "Physico-chemical and complexing properties of N- (2-ethylhexanoyl) -N'-sulfonylhydrazines" // Journal of General Chemistry. 2015. Vol. 85. Issue. 6. P. 923-928.
7. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. L.: Chemistry, 1986.- P. 240-250.
8. Elchischeva Yu.B. Equilibria in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions: diss. Candidate of Chemistry. Sciences. Perm, 2008. 113 p.
9. Aivazov B.V. Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption. Moscow: Higher School, 1973. 208 p.
10. Colloid chemistry: a method. Instructions for laboratory work / Perm. un-t; Comp. M.G. Scherban. Perm, 2006. 72 p.
11. Glembotsky VA, Classen VI Flotation. Moscow: Nedra, 1973. 384 p.].
12. Lange K.R. Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. St. Petersburg: Profession, 2004. 240 p.
13. Chekanova L.G., Radushev A.V., Shabalina L.S. Complexation of tetrammine copper (II) ions with 1,2-diacylhydrazines // Journal of Inorganic Chemistry. 2004. P. 49. № 3. P. 477.
14. Prech E., Buhlmann F., Affolter K. Determination of the structure of organic compounds. M.: Binom, 2006. 438 p.
15. Tananaev NA Theoretical bases of analytical chemistry. Part I. Sv.: UPI, 1958. 170 p.

Об авторах

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук, ст. преподаватель
кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
analitik1973@mail.ru.

Павлов Петр Тимофеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры
органической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

About the authors

Elchischeva Yulia Borisovna,
candidate of chemistry, Senior Lecturer,
Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
614990,15, Bukireva st., Perm, Russia
analitik1973@mail.ru.

Pavlov Pyotr Timofeevich,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Organic Chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Максимов Андрей Сергеевич,
инженер кафедры аналитической химии
и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Maksimov Andrey Sergeevich,
engineer of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Сунгатуллина Лилия Раисовна,
студент кафедры аналитической химии
и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
ya.lilya498@yandex.ru

Sungatullina Liliya Raisovna,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia
ya.lilya498@yandex.ru

Армянинова Екатерина Денисовна,
студент кафедры аналитической химии
и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
chemistbazalt@icloud.com

Armyaninova Ekaterina Denisovna,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia,
chemistbazalt@icloud.com

Шахторин Николай Алексеевич,
студент кафедры аналитической химии
и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
shakhtorinkolya2010@yandex.ru

Shakhtorin Nikolay Alekseevich,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia,
shakhtorinkolya2010@yandex.ru

Информация для цитирования

Ельчищева Ю.Б., Сунгатуллина Л.Р., Армянинова Е.Д., Шахторин Н.А., Павлов П.Т., Максимов А.С. физико-химические и комплексообразующие свойства п-ацил-п'-(2-нафтилсульфонил) гидразинов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т.7. Вып. 2. С. 194–208. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-194-208.

Elchishcheva Yu.B., Sungatullina L.R., Armianinova E.D., Shakhtorin N.A., Pavlov P.T., Maksimov A.S. . fiziko-khimicheskie i kompleksoobrazuiushchie svoistva n-atsil-n'-(2-naftilsulfonil) gidrazinov [physico-chemical and complex-forming properties of n-acyl-n'-(2-naphthylsulphonyl) hydrazins] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 194–208. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-194-208.

УДК 543.062:543.272.8¹

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-209-223

Е.Р. Малышева, Л.И. Торопов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В работе рассмотрено взаимное влияние компонентов (медь, цинк, алюминий), составляющих основу медь-цинк-алюминиевого катализатора, при их отдельном титриметрическом определении. Проведены эксперименты по устранению мешающего действия с использованием различных маскирующих реагентов. В результате исследования определены методики и маскирующие вещества, обеспечивающие наиболее точное количественное определение искомого элемента, проведено количественное титриметрическое определение элементов в реальном объекте.

Ключевые слова: комплексометрическое титрование; медь-цинк-алюминиевый катализатор; маскирующие вещества

E.R. Malysheva, L.I. Toropov

Perm State University, Perm, Russia

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF METHANOL SYNTHESIS CATALYST TITRYMETRIC METHOD

The mutual influence of the components (copper, zinc, aluminum), which form the basis of the copper-zinc-aluminum catalyst, is considered in their work, with their separate titrimetric determination. Experiments have been carried out to eliminate the interfering action using various masking reagents. As a result of the research, methods and masking substances were determined that ensure the most accurate quantitative determination of the element sought, and a quantitative titrimetric determination of the elements in a real object was carried out.

Keywords: complexometric titration; Copper-zinc-aluminum catalyst; Masking agents

В современных химических производствах для интенсификации процесса широко используются различные типы катализаторов. Например, при производстве метанола интенсификация производства, создание крупных однолинейных установок и повышение качества товарного продукта во многом определяются активностью, селективностью и термостойкостью применяемых катализаторов. В зависимости от химического состава катализаторов, наличия в них промоторов из смесей оксидов углерода и водорода могут быть получены метанол, высшие спирты, углеводороды, альдегиды или кислоты.

Используемые в промышленности катализаторы синтеза метанола подразделяют на высокотемпературные (цинк-хромовые, цинк-хромовые с добавкой соединений меди) и низкотемпературные (медь-цинк-алюминиевые, медь-цинк-хромовые и другие медьсодержащие катализаторы) [1]. Полагаем, что исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик. К таковым, прежде всего, относятся активность, механическая прочность и стабильность в работе. Однако нередко возникает потребность и в установлении фазового и химического состава, который обеспечивает полноценную функциональную способность катализатора. Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свой-

ства катализаторов. При их изучении могут быть использованы рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и мессбауэровская спектроскопия, методы ЭПР и ЯМР, а также наиболее доступные приемы «мокрой» химии.

В данной работе изучалась возможность количественного определения титриметрическими методами макрокомпонентов низкотемпературного медь-цинк-алюминиевого катализатора, одного из серии «катализаторов Бласяка» [2]. В связи с чем исследовались литературные данные по маскированию макросоставляющих, оказывающих мешающее взаимное влияние при их определении. Цель маскирования – устранить влияние присутствующих в растворе веществ на реакции обнаружения или количественного определения какого-либо элемента. Преимущество маскирования, по сравнению с методами отделения мешающих веществ посредством осаждения, экстракции, отгонки и других, состоит в экспрессности: не нужно затрачивать время на операции фильтрования и промывания осадков, разделения фаз и т.д. Маскирование, основанное на реакциях комплексообразования – наиболее важный и широко распространенный прием повышения селективности аналитических реакций [3, 4]. В табл.1 приведены важнейшие маскирующие лиганды, чаще всего применяющиеся в практике анализа.

Таблица 1

Наиболее распространенные маскирующие лиганды

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
1) Неорганические:	
Фториды	Al, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Fe, Ge, Hf, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Np, Pb, PЗЭ, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Te, Th, U, W, Zn
Хлориды	Ag, Au, Ga, Hg, In, Pb, Sb, Sn, Tl
Бромиды	Ag, Au
Иодиды	Ag, Au, Bi, Cd, Cu , Hg, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Te
Гидроксиды	Al, As, Bi, Fe, Ga, Mg, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, Ti, Zn
Пероксид водорода	Co, Cr, Hf, Mo, Nb, Po, Ta, Ti, U, V, W
Сульфид-ион	As, Cu , Fe, Sb, Te
Тиосульфат	Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu , Fe, Hg, Pb, Pd, Pt, Sb
Сульфит	Fe, Hg, Te
Сульфат	Ba, Cr, Hf, Pb, Sr, Th, Ti, Zr
Тиоцианаты	Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu , Hg, In, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, W, Zn
Тиофосфат	Co
Цианид	Ag, Au, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Tl, V, Zn
Аммиак	Ag, Au, Cd, Co, Cu , Ni, Pd, Pt, Zn
Гидроксиламин	As, Cu , Fe, Mo, Tl
Нитрит	Co, Cu , Pd, Pt
Фосфат	Ce, Fe, Hf, Sn, U, W, Zr
Пирофосфат	Ce, Cr, Fe, Hf, Mg, Mn, Zr
Полифосфат	Ca, Bi, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, W, Zn

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
Гексаметафосфат	Mg
Карбонат	Zr, U
BF ₄ ⁻	Al, Ca, Mg
Co(CN) ₆ ³⁻	Cu
SnCl ₂	Fe
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Zn
2) Органические:	
Лиганды, содержащие донорные атомы азота:	
2,2'-Дипиридил	Fe
1,10-Фенантролин	Cd, Co, Cu , Fe, Ni, Zn
Этилендиамин	Co, Cu
Триаминотриэтиламин	Co, Cu , Hg, Ni, Zn
Тетраэтиленпентамин	Co, Cu
Пентаэтиленгексамин	Co, Cu , Hg, Ni, Zn
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода:	
Уксусная кислота	Al, Cr, Pb, Th
Лимонная кислота	Ag, As, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Cr, Co, Cu , Ga, Hf, Hg, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, P3Э, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, W, Zn , Zr
Муравьиная кислота	Al, Cr
Винная кислота (+ ее соли K,Na)	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu , Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, P3Э, Rh, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn , Zr
Щавелевая кислота	Al, Bi, Fe, Ga, Ge, Hf, Mg, Mn, Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, Tl, U, V, W, Zn , Zr
Малоновая кислота	Al, Cd, Co, Fe, Ni, Zn

Продолжение таблицы 1

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
Глюконовая кислота	Al , Ti
Салициловая и сульфосалициловая кислоты	Al , Be, Bi, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Th, Ti, Zr
Пирогаллол	Zr
Тирон	Al , Be, Bi, Ce, Co, Cr, Cu , Fe, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Pb, Ti, V, W, Zr
Ацетилацетон	Al , Be, Fe, Pd
Аскорбиновая кислота	Bi, Cu , Fe, Hg, Mo, Ti
Гликоль	Mg
Маннит	Al , Mo, Ti, V, W
Формальдегид	NH ₄ ⁺
Глицерин	Zn
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода и азота:	
ЭДТА	Al , Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu , Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pd, Pt, PЗЭ, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, W, Zn , Zr
ЦДТА	Ba, Hf, Mg, Mn, Mo, Ta, Th, Ti, W, Y, Zn , Zr
ЭГАТА	Ba, Ca, Cd
N, N' - Дигидроксиэтилглицин	Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu , Cr, Fe, Hf, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sr, Th, Ti, Tl, Zn , Zr
Аминоуксусная кислота	Cd, Co, Cu , Ni, Zn
Диметилглиоксим	Co, Ni
Пиридин-2-карбоновая кислота	Cu , Ni
ГЭДТА	Cu
ПАН	Zn
7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфоная кислота	Ti
НТА	Bi, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu , Fe, Hf, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr, Th, Ti, Tl, Zn , Zr

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
Лиганды, содержащие донорные атомы серы и азота:	
ДДКNa	Ag, Bi, Cd, Co, Cu , Hg, Ni, Pb
ГЭДКNa	Ag, Au, Bi, Cd
Тиомочевина	Ag, Au, Bi, Cu, Fe, Hg, In, Ir, Os, Pt, Ph, Ru
Дитизон	Bi, Cd, Zn
Тиосемикарбазид	Cu , Hg
Тиокарбогидразид	Cu
Цистеин	Bi, Cd, Cu , Hg, Zn
Лиганды, содержащие донорные атомы серы и кислорода:	
Тиогликолевая кислота	Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu , Fe, Hg, In, Ni, Pb, Sn, Tl
2,3-Димеркаптопропанол	Al , As, Bi, Cd, Co, Cu , Fe, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, Zn
Унитиол	As, Bi, Cd, Ga, Hg, In, Pb, Sb, Sn, Zn
Димеркаптоянтарная кислота	Cd, Co, Cu , Fe, Hg, Ni, Pb
ДМПК	Cd, Co, Cu , Ni, Pb
КМДК	Cd, Cu , Ni, Pb

Примечание. ЦДТА – циклогександиаминтетрауксусная кислота; ЭГАТА – этиленгликоль-бис-(2-аминоэтиловый эфир)тетрауксусная кислота; ЭДТА – этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль; ГЭДТА – 2-гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота; ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол; НТА – нитрилтриуксусная кислота; ДДКNa – диэтилдитиокарбаминат натрия; ГЭДКNa – бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаминат натрия; ДМПК – 2,3-димеркаптопропионовая кислота; КМДК – бис-(карбоксиметил)дитиокарбаминат.

Маскирование меди

Медь можно легко и надежно замаскировать с помощью KCN [3], о чем сообщалось уже давно, однако, к сожалению, одновременно с Cu будут маскироваться мно-

гие другие металлы, часто сопутствующие меди. Если присутствуют Cd и Zn, то возможно применение альдегида для демаскирования. Если при титровании сопутствующего металла в качестве индикатора при-

меняют эриохром черный Т, последний следует вносить только после того, как медь будет полностью замаскирована, так как в противном случае вследствие окисления происходит разложение индикатора с образованием окрашенного в желтый цвет соединения, или же в растворе должен присутствовать восстановитель (например, аскорбиновая кислота), чтобы воспрепятствовать такому процессу.

К.Л. Ченг, а затем и М. Кароли рекомендуют тиосульфат как относительно селективное маскирующее средство для меди в слабокислом растворе, если необходимо проводить определение цинка. Однако следует избегать слишком большого избытка маскирующего вещества, так как одновременно может частично замаскироваться и цинк. Добавку маскирующего вещества нетрудно точно соизмерить, так как за процессом маскирования можно следить по обесцвечиванию синей окраски, характерной для ионов меди. Г.Г. Лысцова указывает, что медь можно замаскировать тиосульфатом также при титровании никеля. В. Кэрэш описывает маскирование меди путем добавления KI или KSCN и аскорбиновой кислоты при определении цинка или кобальта. При этом медь восстанавливается до CuI и выпадает в осадок в виде соответствующего труднорастворимого соединения [5].

Кроме того, возможно маскирование меди тиомочевинной в кислой среде при pH 5 [6, 7]. На разложение тиомочевинной сильное влияние оказывают pH среды и температура. Ионы, образующие прочные комплексы

с тиомочевинной (Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}), реагируют с ней с высокой скоростью уже при сравнительно низких значениях pH. Металлы, образующие слабые комплексы (Pb^{2+} , Zn^{2+}), осаждаются при значительном повышении концентрации ионов гидроксидов в растворе.

Диэтилдитиокарбамат натрия образует с медью устойчивый в щелочных растворах комплекс и, таким образом, путем экстракции медь может быть легко отделена от других элементов, находящихся в растворе [8].

Маскирование цинка

В качестве маскирующих агентов на цинк применимы тиоцианаты. Тиоцианат в водных и неводных растворах образует окрашенные комплексы со многими ионами металлов, что используется в фотометрических и экстракционно-фотометрических методах анализа. Однако при комплексонометрическом титровании тиоцианат калия применяют для селективного маскирования меди и ртути. При действии тиоцианата медь восстанавливается с образованием малорастворимого осадка тиоцианата меди, который не реагирует с ЭДТА. В качестве хорошего маскирующего вещества чаще всего рекомендуют применять цианид калия (или натрия). Цинк с цианид-ионами образует устойчивый комплекс, который при дальнейшем определении демаскируют действием формальдегида. Для маскирования цинка кроме цианид-ионов можно применять также унитиол [9].

Маскирование алюминия

Установлено, что алюминий мешает определению других катионов. Во-первых, потому, что он титруется одновременно с ними, а во-вторых, он может блокировать индикатор. Возможности маскирования алюминия изучали Р. Пршибил и сотрудники [10].

Триэтанолламин маскирует Al в щелочном растворе, препятствуя реакции ЭДТА, но не может помешать блокированию эриохрома черного Т при продолжительном стоянии раствора. Поэтому целесообразнее титрование проводить быстро и лучше всего в охлажденном до 15⁰С растворе. Впрочем, в сильнощелочной среде, например при титровании кальция, Al маскируется, переходя в алюминат, и не мешает, если применяют индикатор, который не блокируется.

Особенный интерес представляет маскирование Al фторид-ионами с образованием $[AlF_6]^{3-}$. Согласно последним исследованиям, можно отказаться от предписанного вначале кипячения раствора. Полного маскирования алюминия по отношению к ЭДТА можно достигнуть на холоду, если к раствору прибавлен пяти- или шестикратный избыток фторид-ионов. Маскирование фторид-ионами важно не только для предотвращения помех со стороны алюминия, но имеет особое значение и с точки зрения селективного определения этого металла.

В кипящем растворе фторид-ионы связывают алюминий, уже связанный с ЭДТА. Это открывает возможность сначала при-

бавлять к анализируемому раствору ЭДТА и избыток последнего оттитровывать обратно, причем происходит связывание в комплекс всех катионов, способных к комплексообразованию. Потом вводят фторид-ионы и кипятят раствор, при этом освобождается связанный с алюминием реагент, который можно оттитровать [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Реактивы

В работе использовались 0,1 М растворы цинка, меди, алюминия; 0,5 М и 0,1 М растворы тиомочевины (ТМ) и аскорбиновой кислоты (АК); 10 %-ные растворы KI, ДДКNa и NH₄OH; 0,025 М растворы ЭДТА и MgSO₄; 1 М раствор NaF; 0,1 М раствор тартрата калия-натрия; ацетатный и аммиачный буферные растворы с pH 4,4 и 9,5 соответственно; растворы уксусной кислоты (80 %-ные), аммиака (1:1), HCl (1:1); хлороформ фармакопейный, изопропиловый и этиловый спирты, ацетон. Индикаторы: эриохром черный Т (ЭХЧТ, хромоген черный), мурексид, ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол), алюминон, фенолфталеин, крахмал. (Все реактивы квалификации не ниже «чда»)

2. Методики проведения эксперимента

Эксперименты проводили по стандартным методикам определения элементов фотометрическим и титриметрическими методами с применением аналитических приемов усиления переходов окраски и различных способов маскирования.

Определение цинка с индикатором эриохром черным Т. В коническую колбу берут аликвотную часть анализируемого раствора (2 мл), приливают 5 мл аммиачного буфера, дистиллированную воду 70–100 мл, добавляют индикатор эриохром черный Т и титруют раствором ЭДТА до синей окраски.

Определение цинка с индикатором ПАН. Определение проводили в среде ацетатного буферного раствора при рН 4,4. Переход окраски из красной в желтую. Для усиления индикаторного перехода к анализируемому раствору добавляли 5 мл ацетона.

Определение цинка в присутствии ионов Cu^{2+} . В делительную воронку вносят анализируемый раствор, избыток ЭДТА, 5 мл аммиачного буферного раствора, 2 мл 10 %-ного раствора ДДКNa в воде. Экстрагируют хлороформом комплекс меди с ДДКNa 2–3 раза (до слабо-желтой или бесцветной окраски органической фазы). Органический слой сливают, водную фазу фильтруют. Добавляют индикатор хромоген черный и титруют раствором MgSO_4 до перехода из синей окраски в фиолетовую. По разности избытка ЭДТА и объема сульфата магния, пошедшего на обратное титрование, рассчитывают объем ЭДТА, связавшегося в комплекс с цинком, и далее находят содержание цинка.

Определение меди (II) с мурексидом. В коническую колбу вносят аликвоту, добавляют щепотку мурексида и титруют раствором ЭДТА до грязно-розового цвета, затем добавляют несколько капель 10 %-

ного раствора аммиака до появления изумрудной или желтой окраски раствора и дотитровывают раствором ЭДТА до перехода окраски в фиолетовую.

Йодометрическое определение меди. В коническую колбу отбирают аликвоту, прибавляют 10 %-ный раствор аммиака из бюретки по каплям до синей окраски, затем 80 %-ный раствор уксусной кислоты до исчезновения интенсивной синей окраски и 2–3 мл ее избытка. После чего вносят 10 мл 10 %-ного раствора KI и дают постоять 3 мин. в темноте. Титруют 0,05 М раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до слабо-желтой (соломенно-желтой) окраски, прибавляют 1 мл крахмала и дотитровывают до исчезновения окраски.

Фотометрическое определение алюминия. Аликвотную часть (5 мл) помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 1 каплю фенолфталеина, нейтрализуют разбавленной хлороводородной кислотой (1:1) до исчезновения окраски и затем разбавленным раствором аммиака (1:1) до появления окраски. Прибавляют 10 капель уксусной кислоты (80 %-ной), 20 мл воды и 2 мл раствора алюминона (1 г/л). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность измеряют через 40–60 мин. на фотокolorиметре ФЭК-М с синим светофильтром. Содержание алюминия определяют по стандартному раствору алюминия, проведенному через все стадии анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование взаимного влияния ионов

Для исследования взаимного влияния ионов друг на друга были использованы

растворы цинка, меди и алюминия, находящиеся попарно в одном растворе в различных соотношениях в водных и неводных средах. На основании полученных данных (табл. 2) можно сделать выводы:

Таблица 2

Определение компонентов при их совместном присутствии

Раствор	Объем ЭДТА, мл	Индикатор
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$	$V_1 = 9,87; V_2 = 9,85$ $V_3 = 9,87; V_{cp.} = 9,86$	Мурексид
0,3 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$	$V_1 = 8,95; V_2 = 9,05$ $V_3 = 9,05; V_{cp.} = 9,02$	
0,1 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$	$V_1 = 8,4; V_2 = 8,3$ $V_3 = 8,35; V_{cp.} = 8,35$	
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$ в присутствии этилового спирта:воды (50:50)	$V_1 = 9,75; V_2 = 9,62$ $V_3 = 9,65; V_{cp.} = 9,67$	
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$ в присутствии изопропилового спирта:воды (50:50)	$V_1 = 9,7; V_2 = 9,70$ $V_3 = 9,8; V_{cp.} = 9,73$	
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$ в присутствии ацетона:воды (50:50)	$V_1 = 10,0; V_2 = 9,90$ $V_3 = 9,85; V_{cp.} = 9,92$	
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$	Нет перехода окраски индикатора	Эриохром черный Т
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$ в присутствии этилового спирта:воды (50:50)		
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$ в присутствии изопропилового спирта:воды (50:50)		
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$ в присутствии ацетона:воды (50:50)		
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$	$V = 10,0$	ПАН

1) медь полностью мешает комплексонометрическому определению цинка с эриохромом черным Т. При определении с ПАН были получены завышенные результаты вследствие совместного титрования цинка и меди;

2) алюминий титруется совместно с цинком;

3) при титровании меди с мурексидом в присутствии цинка были получены завышенные результаты определения;

4) неводные среды влияют на определение ионов незначительно.

Определение цинка с ПАН в присутствии меди проводили в водной среде, так как растворы, содержащие этанол, изопропиловый спирт и ацетон ускоряют связывание меди в комплекс с индикатором.

Следует отметить, что изопропиловый спирт и ацетон по-разному влияют на определение цинка с ПАН. Так, в растворах, содержащих ацетон, наблюдается более резкий переход окраски. В присутствии изопропилового спирта реакция образования комплекса ЭДТА с Zn^{2+} протекает медленнее, чем в водной среде, поэтому при титровании получают завышенные результаты.

2. Маскирование элементов

Из множества представленных в табл. 1 маскирующих агентов были выбраны тиомочевина, аскорбиновая кислота, тартрат К-На, ДДКNa и KI.

Перед нами стояла задача выбрать наиболее селективный маскирующий агент для каждого из компонентов при их совместном присутствии в растворе. Для этого

к различным комбинациям растворов компонентов известной концентрации прибавляли маскирующие вещества и проводили определение одного из компонентов по вышеуказанным методикам.

Комбинация ионов: определяемый– маскируемый = $Zn^{2+} - Cu^{2+}$

I. Маскирующий агент (0,1–0,2 М водные растворы).

1) Тиомочевина (комплексонометрическое титрование с ЭХЧТ)

Добавление ТМ к анализируемому раствору в присутствии аммиачного буферного раствора приводит к выпадению бурого осадка, а медь не маскируется.

2) К,Na-виннокислый ("—"–)

Медь маскируется только в нейтральной или слабокислой среде.

3) Аскорбиновая кислота ("—"–)

В аммиачной среде АК не маскирует ионы меди (II).

4) Йодид калия ("—"–)

В аммиачном буфере с KI медь (II) не маскируется.

5) Йодид калия (комплексонометрическое титрование с ПАН)

Завышенные результаты определения даже при значительном избытке KI.

6) Тиомочевина ("—"–). Результаты завышены.

Поскольку замаскировать медь при определении цинка с выбранными маскирующими веществами в заданных условиях не удалось, были опробованы их комбинации.

II. Маскирующий агент (смеси)

7) KI (0,2 М) + AK (0,1 М) (комплексонометрическое титрование с ПАН, pH 4,4)

При значительном избытке йодида калия (20 мл) и 5 мл аскорбиновой кислоты получили удовлетворительные результаты определения, однако раствор оставался мутным даже после фильтрования, что значительно усложнило визуальную идентификацию конечной точки титрования.

8) Тиомочевина (0,1 М) + АК (0,1 М) (—"–"—)

Cu^{2+} маскируется при совместном присутствии тиомочевины и аскорбиновой кислоты в соотношении 1:1, при 10-кратном избытке смеси.

9) Тиомочевина (0,5 М) + АК (0,1 М)

(—"–"—)

После приливания аскорбиновой кислоты раствор помутнел. Определить точку эквивалентности трудно, так как переход окраски не резкий.

10) Тиомочевина (0,5 М) + АК (0,1 М) (комплексометрическое титрование с ЭХЧТ)

После приливания буферного раствора выпал бурый осадок, который отделили фильтрованием. В конечной точке титрования произошел резкий переход с вишнево-фиолетовой окраски на синюю и затем мгновенно сменился на серую. Результат определения сильно занижен, очевидно, вследствие адсорбции Zn^{2+} на осадке.

Комбинация ионов: определяемый–

маскируемый = Zn^{2+} – Al^{3+}

11) Фторид натрия (1 М) (комплексометрическое титрование с ЭХЧТ)

Определение цинка не составило затруднений, однако в точке эквивалентности раствор резко изменяет цвет сначала на синий, а потом на малиновый.

Комбинация ионов: определяемый–

маскируемый = Zn^{2+} – Cu^{2+} , Al^{3+}

12) ДДКNa + NaF (1 М) (—"–"—)

Определение цинка не составило затруднений.

Следует отметить, что при маскировании меди (II) растворами йодида калия и аскорбиновой кислоты были применены органические реагенты (CCl_4 , CHCl_3), которые усложнили определение. Данные органические реагенты растворяют индикатор, тем самым обесцвечивая анализируемый раствор. Визуально определить точку эквивалентности можно только при своевременном добавлении индикатора к титруемому анализируемому раствору.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что комплексометрическое определение цинка в анализируемом объекте возможно в аммиачной среде при маскировании меди фторидом натрия и в слабокислом растворе (рН 4,4) при использовании смеси ТМ и АК. При этом Al^{3+} определению не мешает, а совместное присутствие с медью (II) предполагает удаление последней в хлороформ из анализируемого раствора с помощью ДДКNa по вышеописанной методике. Время экстракции составляет не более 3 мин.

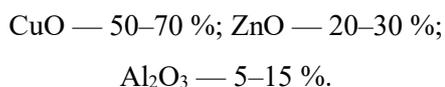
3. Анализ реального образца

На основании предварительных исследований с растворами известной концентрации исследуемых компонентов выбраны следующие условия (методики) определения макросоставляющих реального объекта

– медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола:

- 1) медь (II) – иодометрическое титрование;
- 2) алюминий (III) – фотометрическое определение с алюминоном;
- 3) цинк (II) – комплексонометрическое определение с эриохромом черным Т.

Согласно литературным сведениям [12], образец должен удовлетворять следующим требованиям по составу:



Методика определения

Исследуемый образец измельчают путем растирания в яшмовой ступке в течение не менее 10–15 мин. Отбирают расчетное количество измельченной пробы и растворяют в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) при нагревании. Полученный раствор помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Из раствора отбирают аликвотные части и проводят определение элементов по рекомендуемым методикам.

Результаты определения металлов в пересчете на оксиды приведены в табл. 3

Таблица 3

Результаты определения элементов в медь-цинковом катализаторе

Определяемый компонент	Количество элемента, %
CuO	53
ZnO	6,7
Al ₂ O ₃	4,8

Заниженные результаты цинка и алюминия при исследовании получили вследствие

неполного растворения образца. Как показал спектральный анализ нерастворимого остатка, в нем присутствуют значительные остаточные количества цинка и алюминия. Вероятно, это связано с образованием нерастворимых тройных карбидов Al_2ZnC . Поэтому при анализе реальных объектов необходимо проводить разложение образцов путем сплавления с соответствующими плавнями.

Библиографический список

1. Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А., Аннаев Х.Т. Создание селективного катализатора для синтеза метанола // Молодой ученый. 2015. № 12. С. 30–32.
2. Катализаторы для синтеза метанола при низком давлении URL <http://ehim.ru/?page=dynamic§ion=49&article=525> (дата обращения: 01.04.2017).
3. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М.: Наука, 1990. 222 с.
4. Портал аналитической химии. Маскирование. Ч.1 URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-1.html> (дата обращения: 02.04.2017).
5. Портал аналитической химии. Медь URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/med.html> (дата обращения: 02.04.2017).
6. Портал аналитической химии. Маскирование. Ч.2 URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-2.html> (дата обращения: 02.04.2017).

7. *Взаимодействие* тиомочевины с солями металлов URL: <http://media.ls.urfu.ru/403/1083/2223/2128/> (дата обращения: 02.04.2017).
8. Терентьев Р.А., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г. и др. Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей // Известия Алтайского государственного университета. 2012. Т. 3–1. С. 199–203.
9. Портал аналитической химии. Цинк. URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/tcink.html> (дата обращения: 02.04.2017).
10. Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. 533 с.
11. Портал аналитической химии. Алюминий. URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/aliuminii.html> (дата обращения: 02.04.2017).
12. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
3. Piatneytckii I.V., Suhan V.V. *Maskirovanie i demaskirovanie v analiticheskoi himii*. [Masking and unmasking in analytical chemistry]. Moscow: Nauka, 1990. 222 p.
4. *Portal analiticheskoi himii. Maskirovanie. Chast 1*. [Portal of Analytical Chemistry. Masking. Part 1.] URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-1.html> (reference date: 02.04.2017).
5. *Portal analiticheskoi himii. Med'* [Portal of Analytical Chemistry. Copper]. URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/med.html> (reference date: 02.04.2017).
6. *Portal analiticheskoi himii. Maskirovanie. Chast 2* [Masking. Part 2]. URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-2.html> (reference date: 02.04.2017).
7. *Vzaimodeistvie tiomocheviny s soliami metallov* [Interaction of thiourea with metal salts]. URL: <http://media.ls.urfu.ru/403/1083/2223/2128/> (reference date: 02.04.2017).
8. Terentev R.A., Chebotarev V.K., Ilina E.G. Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей [Analytical possibilities of sodium diethyldithiocarbamate in potentiometric titration of multicomponent mixtures]. *Izvestiia Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2012. Vol. 3–1. P. 199–203.
9. *Portal analiticheskoi himii. Tsink*. [Portal of Analytical Chemistry. Zinc.]. URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na>

References

1. Fozilov S.F., Mavlonov B.A., Annaev Kh.T. Sozdanie selektivnogo katalizatora dlia sinteza metanola. *Molodoi uchenyi* – Young scientist. 2015. No 12. P. 30–32.
2. *Katalizatory dlia sinteza metanola pri nizkom davlenii* [Catalysts for the synthesis of methanol at low pressure]. URL: <http://e-him.ru/?page=dynamic§ion=49&article=525> (reference date: 01.04.2017).

- elementy/tcink.html (Reference date: 02.04.2017).
10. Přibil R. *Analiticheskie primeneniia etilendiamintetrauksusnoi kisloty i rodstvennykh soedinenii* [Analytical applications of ethylenediaminetetraacetic acid and related compounds.]. Moscow: Mir, 1975. 533 p.
11. Portal analiticheskoi himii. Aliuminii [Portal of Analytical Chemistry. Aluminum]. URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/aliuminii.html> (Reference date: 02.04.2017).
12. Krylov O.V. *Geterogennyi kataliz* [Heterogeneous catalysis]. Moscow: Academic Library, 2004. 679 p.

Об авторах

Торопов Леонид Иванович
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
toropov@psu.ru

Мальшиева Евгения Рамилевна
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Toropov Leonid Ivanovich,
Candidate of chemistry, associate professor of the
Department of analytical chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia
toropov@psu.ru

Malysheva Evgeniya Ramilevna
student
Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia

Информация для цитирования

Мальшиева Е.Р., Торопов Л.И. Определение состава катализатора синтеза метанола титриметрическим методом // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т.7. Вып. 2. С.209–224. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-209-223.

Malysheva E.R., Toropov L.I. *Opredelenie sostava katalizatora sinteza metanola titrimetricheskim metodom* [Determination of the composition of methanol synthesis catalyst titrimetric method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7, № 2. P. 209–224 (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-209-223.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, сведения об авторах (полное имя и отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона служ., дом., e-mail), документация, подтверждающая возможность ее открытого опубликования в РИНЦ.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы**.

Статьи представляются в двух экземплярах в распечатанном и в электронном виде на CD, flash-носителе или по электронной почте (chemvestnik@psu.ru). В последнем случае необходимо указать, что бумажная версия статьи, сопроводительные документы и авторский договор высланы обычной почтой (адрес редакции: Редакция журнала «Вестник Пермского университета. Серия «Химия», Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, ул. Букирева, 15. 614990). Рукопись должна быть подписана всеми авторами.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются!

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе Microsoft Word версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе Microsoft Equation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом Times New Roman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом **И.О. Фамилия** авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматруется по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплатаина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексобразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALICYLIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008.

Примеры:

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1972. С. 52.
2. Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al. Organic Analysis. New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
4. Неводные растворители / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. Стрижов Н.К., Тюрина Л.В. Экстракция металлов // Журнал органической химии. 1980. Т. 50, вып. 5. С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).

Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).
2. *Diantipirilmethan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).

После библиографических списков размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of analytical chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
student,
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

К статье следует приложить лицензионный договор, а также справку об авторах, содержащую следующие сведения:

- Фамилия, имя, отчество.
- Место работы (полное название вуза, кафедры).
- Должность.
- Ученая степень и ученое звание.
- Адрес, по которому следует выслать авторский экземпляр.
- Номер контактного телефона.
- Адрес электронной почты.
- Подтверждение согласия на размещение безвозмездно полнотекстового варианта статьи в системе РИНЦ.

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 7 (2017)

Выпуск 2

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-65-19;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 26.06.2017. Выход в свет 30.06.2017
Формат 60x84¹/₈. Усл. печ. л. 12,44. Тираж 500 экз. Заказ _____



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке