

РАЗДЕЛ «ХИМИЯ»

УДК 661.1.53082(075)

ПРОЦЕНКО О.В., к.т.н., доцент
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор
ТРИКІЛО А.І., к.т.н., доцент

Дніпродзержинський державний технічний університет

СОРБЦІЙНИЙ ПОДІЛ СТРОНЦІЮ Й КАЛЬЦІЮ З АЗОТНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ПЕРЕРОБЦІ АПАТИТУ

Досліджено можливість сорбційного одержання стронцію при азотнокислій переробці апатиту. Для селективного витягу стронцію й кальцію з азотнокислих розчинів нітратів цих металів запропоновані сурьмянокремнієві сорбенти СКК-1 і СКК-6. Вивчені й розраховані статистичні й динамічні ємності цих сорбентів стосовно стронцію й кальцію, коефіцієнти розподілу й поділу.

Исследована возможность сорбционного получения стронция и кальция при азотнокислой переработке апатита. Для селективного извлечения стронция и кальция из азотнокислых растворов нитратов этих металлов предложены сурьмянокремниевые сорбенты СКК-1 и СКК-6. Изучены и рассчитаны статистические и динамические емкости этих сорбентов по отношению к стронцию и кальцию, коэффициенты распределения и разделения.

The opportunity absorbing of reception stronsium and calsium is investigated at nitric acid to processing phosphate. For selective extraction stronsium and calsium from nitric acid of solutions nitrate's of these metals are offered surmium-silicon absorbents СКК-1 and СКК-6. Are investigated and the statistical and dynamic capacities these absorbents in relation to stronsium and calsium, factors of distribution and division are designed.

Вступ. У виробничих умовах стронцій одержують як побічний продукт при комплексній переробці апатиту в нітрат кальцію й фосфорну кислоту в кількостях, не задовольняючих потреби хімічної й металургійної промисловості, металургії сплавів, радіоелектроніки. Витяг стронцію з азотнокислого розчину, отриманого розкладанням апатиту азотною кислотою, процес трудомісткий, багатостадійний. При цьому стронцій витягається не повністю та у вигляді баласту переходить в NPK добрива [1]. Дотепер не розроблений раціональний спосіб поділу стронцію й кальцію з високо мінералізованого азотнокислого розчину, де зміст кальцію в багато разів перевершує зміст стронцію [2]. Тому технологія витягу стронцію при комплексній переробці апатиту вимагає вдосконалення, тим більше що Україна володіє власною сировинною базою фосфору (Новополтавське родовище фосфоритів).

Постановка задачі. У цьому зв'язку, судячи з літературних даних [2,3], становить інтерес селективного витягу стронцію з різних мінералізованих розчинів за допомогою сорбентів. Однак на сьогоднішній день відсутні дані по селективному сорбційному витягу стронцію й кальцію з азотнокислих розчинів розкладання апатиту. Метою даної роботи є вибір і вивчення сорбентів на селективний витяг стронцію й кальцію з розчинів розкладання апатиту азотною кислотою.

Результати роботи. Для селективного витягу стронцію й кальцію був вивчений ряд сорбентів. Найбільш підходящими виявилися сурьмянокремнієві сорбенти СКК-1 і СКК-6, що володіють сорбційною здатністю до стронцію й кальцію в нейтральному й кислому середовищі.

У процесі сорбції, важливу роль мають значення питомої поверхні (S) і питомого об'єму пор (V) сорбентів, розподіл пор по радіусі зерна, насипна вага й гранулометричний склад. Ці величини для сорбентів СКК-1 і СКК-6 визначені нами на автоматичному аналізаторі «Дижисорб 2500» і розраховані за відомою методикою [4] (табл. 1).

Сорбцію стронцію й кальцію вивчали на модельних розчинах, у нейтральних і кислих середовищах, близьких по змісту суміші, нітратів стронцію й кальцію до виробничих умов.

Дослідження проводилися в статичних і динамічних умовах. Визначення ємності сорбентів, коефіцієнтів розподілу стронцію й кальцію, коефіцієнтів поділу, об'ємній динамічній ємності й повній об'ємній динамічній ємності вироблялося за методикою [5]. Вміст стронцію й кальцію в розчині до й після сорбції визначали відповідно до методики, наведеної в роботі [6]. За експериментальними даними, наведеними у табл.2, 3, побудовані криві сорбції й отримані регресійні рівняння.

Установлено, що ємність у статичних умовах сорбентів СКК-1 і СКК-6 по стронцію становить 43,0 і 59,6 мг/г, а по кальцію – 13,9 і 14,0 мг/м.

Коефіцієнт поділу цих сорбентів дорівнює відповідно 1,21 і 1,40.

Динамічна об'ємна ємність по стронцію для сорбентів СКК-1 і СКК-6 становить 11,2 мг/г, а по кальцію – 13,9 мг/г.

Повна динамічна обмінна ємність для сорбентів СКК-1 і СКК-6 по стронцію становить 32,4 і 36,1 мг/г, а по кальцію – 9,6 і 10,1 мг/г.

Таблиця 1 – Характеристика сорбентів СКК-1 і СКК-6. Концентрація нітратів стронцію і кальцію в модельних розчинах

$$C_{Sr(NO_3)_2} = 205 \text{ г/л} \text{ і } C_{Ca(NO_3)_2} = 141 \text{ г/л}$$

№	Показники	СКК-1	СКК-6
1	Зміст Sr^{2+} у вихідній суміші, мг	861,00	861,00
2	Зміст Ca^{2+} у вихідній суміші, мг	251,00	251,00
3	Зміст Sr^{2+} після сорбції, мг	526,00	467,00
4	Зміст Ca^{2+} після сорбції, мг	142,00	156,00
5	Витяг Sr^{2+} , мг	335,00	394,00
6	Витяг Ca^{2+} , мг	109,00	95,00
7	Ємність сорбенту Sr^{2+} , мг/г	43,00	59,60
8	Ємність сорбенту Ca^{2+} , мг/г	13,90	14,00
9	Динамічна обмінна ємність Sr^{2+} , мг/г	11,20	11,20
10	Динамічна обмінна ємність Ca^{2+} , мг/г	1,35	4,00
11	Повна динамічна обмінна ємність Sr^{2+} , мг/г	32,40	36,10
12	Повна динамічна обмінна ємність Ca^{2+} , мг/г	9,60	10,10
13	Коефіцієнт розподілу α (Sr^{2+}), мг/г	0,81	1,25
14	Коефіцієнт розподілу α (Ca^{2+}), мг/г	0,98	0,90
15	Коефіцієнт поділу β	1,21	1,40
16	Насипна вага сорбенту, г/см ³	1,56	1,34
17	Розмір зерен сорбенту, мм	0, 20-0,50	0, 25-0,63
18	Питомий об'єм пор сорбенту, 10-3 см/г	42,00	438,00
19	Питома поверхня пор сорбенту, м ² /г	11,50	88,90

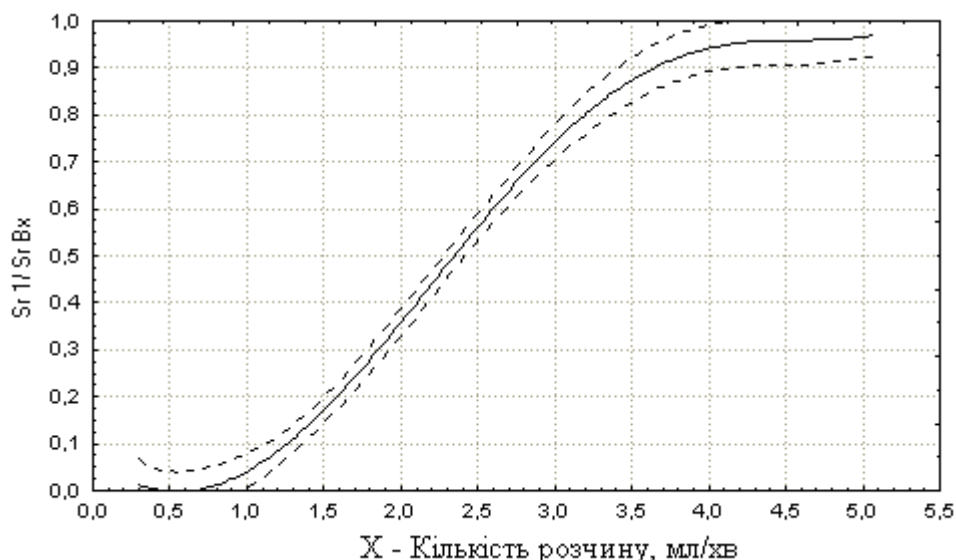
За експериментальними даними отримані регресійні рівняння, що дозволяють визначити динамічну ємність сорбентів СКК-1 і СКК-2 для іонів стронцію та кальцію. Розраховані за цими рівняннями значення динамічної ємності сорбентів представлені в табл.2, 3, а їх графіки наведені на рис.1-4. Аналіз отриманих даних показує, що ці рівняння можуть бути використані для технологічних розрахунків.

Таблиця 2 – Сорбція стронцію, вихідна концентрація $Sr_{Bx}=81$ мг/мол

№ п/п	Кількість розчину, моль/хв	Сорбент, СКК-1			Сорбент, СКК-6		
		Концентрація Sr_1 , мг/моль	Sr_1/Sr_{Bx}	Розрахунок Sr_1/Sr_{Bx}	Концентрація Sr_6 , мг/моль	Sr_6/Sr_{Bx}	Розрахунок Sr_6/Sr_{Bx}
1	0,30	1,10	0,014	0,013	1,60	0,020	0,023
2	0,90	2,20	0,027	0,024	2,20	0,027	0,009
3	1,20	4,90	0,060	0,084	3,30	0,041	0,052
4	1,50	17,50	0,216	0,172	9,90	0,122	0,117
5	1,80	20,80	0,257	0,280	13,20	0,163	0,198
6	2,10	31,80	0,393	0,400	23,85	0,294	0,288
7	2,40	42,20	0,521	0,522	34,50	0,426	0,384
8	2,70	52,60	0,649	0,639	37,80	0,467	0,480
9	3,30	66,80	0,825	0,828	52,60	0,649	0,661
10	4,50	77,70	0,959	0,959	73,90	0,912	0,908
11	5,10	78,80	0,973	0,973	75,60	0,933	0,935

На підставі отриманих даних запропонована схема селективного витягу стронцію й кальцію з азотнокислого розчину.

Процес сорбції проводиться у два етапи. На першому етапі розчин пропускається через сорбент СКК-1, більше виборчий до стронцію, при цьому стронцій витягається повністю, а кальцій частково. На другому етапі після десорбції сорбенту СКК-1 отриманий розчин з нітратами стронцію й кальцію пропускають через сорбент СКК-6, що має більшу вибірковість до іонів кальцію. Кальцій при цьому витягається повністю, а стронцій частково, у розчині залишається нітрат стронцію без домішок кальцію. Після десорбції сорбенту СКК-6 розчин містить нітрати кальцію й стронцію. Далі розчини десорбції додавали до азотнокислого розчину й операції повторювали. При такій схемі роботи сорбентів СКК-1 і СКК-2 відбувався селективний витяг стронцію й кальцію, тобто їхній повний поділ.

Рисунок 1 – Динамічна обмінна ємність сорбенту СКК-1 по Sr^{2+} за рівнянням:

$$Sr / Sr_{Bx} = 0,07 - 0,26 * x + 0,236 * x^2 + 0,011 * x^3 - 0,018 * x^4 + 0,002 * x^5$$

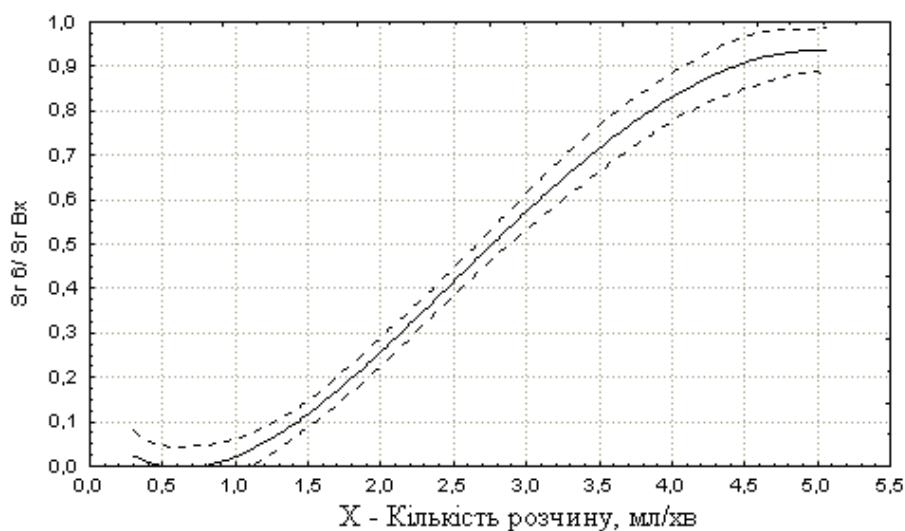


Рисунок 2 – Динамічна обмінна ємність сорбенту СКК-6 по Sr^{2+} за рівнянням:
 $Sr_6 / Sr = 0,101 - 0,355 * x + 0,348 * x^2 - 0,081 * x^3 + 0,009 * x^4$

Таблиця 3 – Сорбція кальцію, вихідна концентрація $Ca_{Bx} = 29,1$ мг/мол

№ п/п	Кількість розчину, моль/хв	Сорбент, СКК-1			Сорбент, СКК-6		
		Концентрація Ca_1 , мг/моль	Ca_1 / Ca_{Bx}	Розрахунок Ca_1 / Ca_{Bx}	Концентрація Ca_6 , мг/моль	Ca_6 / Ca_{Bx}	Розрахунок Ca_6 / Ca_{Bx}
1	0,300	0,800	0,030	0,034	0,500	0,020	0,027
2	0,900	4,500	0,150	0,129	1,500	0,050	0,013
3	1,500	10,000	0,340	0,383	5,800	0,200	0,281
4	2,100	19,000	0,650	0,609	18,400	0,630	0,542
5	2,700	21,300	0,730	0,744	19,000	0,650	0,695
6	3,300	23,300	0,800	0,802	22,000	0,760	0,753
7	4,500	25,600	0,880	0,877	24,500	0,840	0,838
8	5,100	27,100	0,930	0,931	26,100	0,890	0,891

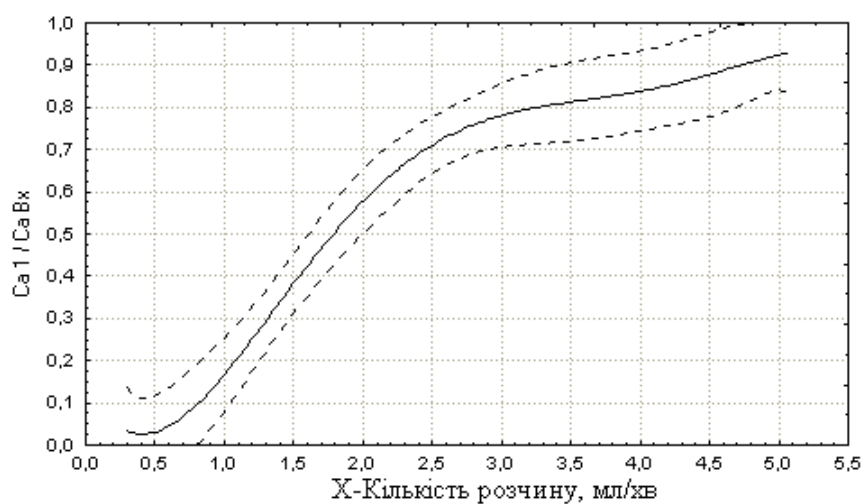


Рисунок 3 – Динамічна обмінна ємність сорбенту СКК-1 по Ca^{2+} за рівнянням:
 $Ca_1 / Ca_{Bx} = 0,147 - 0,65 * x + 1,026 * x^2 - 0,425 * x^3 + 0,073 * x^4 - 0,005 * x^5$

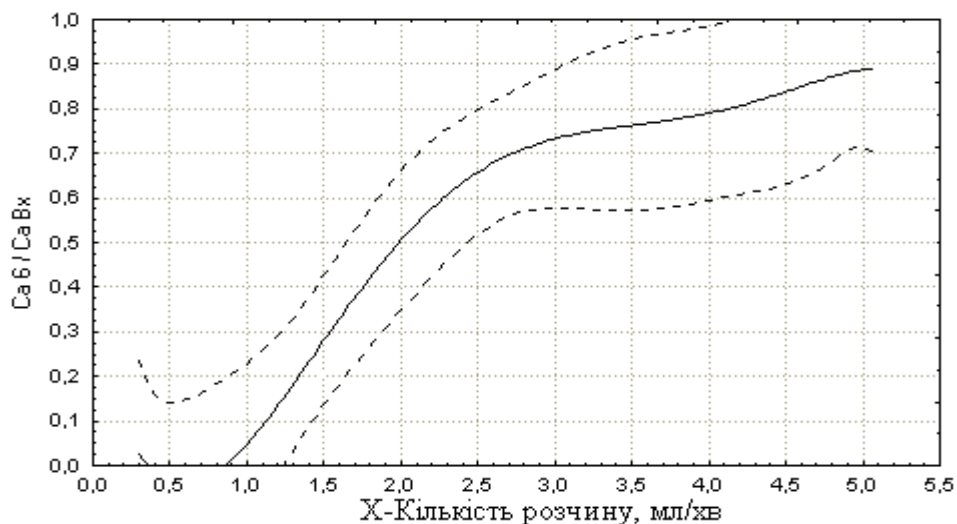


Рисунок 4 – Динамічна обмінна ємність сорбенту СКК-6 по Ca^{2+} за рівнянням:

$$\text{Ca6} / \text{CaBx} = 0,295 - 1,325 * x + 1,624 * x^2 - 0,65 * x^3 + 0,112 * x^4 - 0,007 * x^5$$

Слід зазначити, що в промислових умовах повне розкладання апатиту відбувається при використанні 48%-ої азотної кислоти. При цьому до 30% стронцію у вигляді нітрату перебуває в нерозчиненому виді. Для повного витягу стронцію з апатиту необхідно, щоб весь стронцій перебував у рідкій фазі. Як встановлено нами, для цього розкладання апатиту треба проводити 35%-ою азотною кислотою, але ступінь розкладання апатиту становить 96,5%.

Тому, не порушуючи виробничої технології, розкладання апатиту доцільно вести 48%-ою азотною кислотою (ступінь розкладання апатиту 100%), а азотнокислу витяжку розбавляти водою.

Розрахунки показують, що при розкладанні апатиту 48%-ою HNO_3 на 1т апатиту доводиться 1506 кг води, а при використанні 35 %-ої HNO_3 -2581 кг води. Для повного перекладу нітрату стронцію у виробничий азотнокислий розчин необхідно додати 1075 кг води на 1т апатиту.

Висновки. Досліджено можливість сорбційного одержання стронцію при азотнокислій переробці апатиту. Для селективного витягу стронцію й кальцію з азотнокислих розчинів нітратів цих металів запропоновані сур'мянокремнієві сорбенти СКК-1 і СКК-6 і вивчені їхні властивості. Вивчено й розраховані статистичні, динамічні й повні динамічні ємності цих сорбентів стосовно стронцію й кальцію, коефіцієнти розподілу й поділу. Отримано регресійні рівняння, що дозволяють визначити динамічну ємність сорбентів СКК-1 і СКК-6 для іонів стронцію й кальцію. Установлено, що при використанні сорбентів СКК-1 і СКК-6 відбувається повний селективний витяг стронцію й кальцію і їхній поділ. Запропоновано схему селективного витягу стронцію й кальцію з азотнокислого розчину.

ЛІТЕРАТУРА

1. Комплексная азотнокислотная переработка фосфорного сырья/ Под редакцией Гольдинова А.Л., Копылева Б.А. и др. – Л.: Химия, 1982. – 207с.
2. Никишина В.А. Моделирование и расчет ионообменного разделения стронция и кальция на карбоксильном катионите КБ-4П2 из высокоминерализованных растворов// Известия АН СССР, серия химическая, 1985, №5. – С.969-973.
3. Никуличева Т.В. Изучение возможности применения новых сорбентов для переработки стронций содержащих растворов// Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н. – 1988, №4. – С.104-105.

4. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972. – 357с.
5. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы ионного обмена. – М.: МХТИ, 1974. – С.63-71.
6. Полуэтков Н.С. Методы анализа по фотометрии планеты. – М.: Госхимиздат, 1959. – 179с.

УДК 546.742:386:574–821

КРАМАРЕВА Н.А., к.х.н., доцент

Днепродзержинский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Ni(II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В роботі досліджено комплексоутворення Ni(II) з етиламінами і етаноламінами у диметилформаміді. Отримані електронні спектри поглинання, на основі яких встановлена октаедрична конфігурація комплексів. Визначені склад і рК нестійкості комплексів. Встановлено, що стійкість комплексів залежить від хімічної природи лігандів.

В работе исследовано комплексообразование Ni(II) с этиламинами и этаноламинами в диметилформамиде. Получены электронные спектры поглощения, на основании которых установлена октаэдрическая конфигурация комплексов. Рассчитаны составы и рК нестойкости комплексов. Установлено, что устойчивость комплексов определяется химической природой лигандов.

The research investigated the Ni(II) complexing with ethylamine, ethanolamine in dimethylformamidi. We received electronic absorption spectra, the complex shape having been based on them. We defined the composition and calculated the complex unstability constant. We defined the relationship between complex strength and ligand chemical nature.

Введение. Координационные соединения – это соединения высшего порядка, которые играют важную роль в различных областях химии и химической технологии.

Наличие в молекулах этиламинов только аминных групп, а в молекулах этаноламинов аминных и гидроксильных групп обуславливает их способность к различным взаимодействиям как с комплексообразователем, так и с растворителем, что приводит к образованию комплексов различной устойчивости и определяет возможность их использования при получении чистых металлов и в каталитических процессах органической и аналитической химии.

Постановка задачи. Целью данной работы является исследование комплексообразования Ni(II) с моно-, ди- и триэтиламинами, а также с моно-, ди- и триэтаноламинами в диметилформамиде и установление влияния структуры этих лигандов на устойчивость образующихся комплексов.

Результаты работы. Электронные спектры поглощения сольваток комплексов и комплексов Ni(II) записывались на спектрофотометре СФ-26 в интервале длины волн 340–1100 нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 10 мм при концентрации Ni(NO₃)₂ 2·10⁻² моль/л в диметилформамиде. В кювету сравнения помещался диметилформамид. Указанные выше лиганды в этом интервале длин волн не поглощают. Изменение оптических плотностей во времени не обнаружено.

Анализ спектров поглощения сольваток комплексов указывает, что ион Ni(II) находится в поле кубической симметрии, создаваемом шестью молекулами диметилфор-

мамида и окружающим ион Ni(II) по октаэдру. В спектре поглощения обнаружены три полосы, отнесенные к переходам ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ [1]. Введение этиламинов и этаноламинов в растворы Ni(II) в диметилформамиде не изменяет характер полос поглощения, но наблюдается увеличение интенсивности поглощения и смещение полос в ультрафиолетовую часть спектра, что указывает на их октаэдрическую конфигурацию [1].

Для определения состава и констант нестойкости комплексов на спектрофотометре сняты серии растворов с постоянной концентрацией Ni(II) ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и переменной концентрацией лигандов.

Составы и константы нестойкости исследуемых комплексов рассчитывались методом «соответственных растворов» Бьеррума [2]. Этот метод позволяет определять состав всех комплексов, образующихся в растворе, если возможно для измерения выбрать такую длину волны, при которой коэффициент молярного погашения непрерывно возрастает. Моноэтил и моноэтаноламин образуют комплексы состава 1:1, 1:2, 1:3., диэтиламин и диэтаноламин образуют комплексы состава 1:1 и 1:2, триэтиламин и триэтаноламин – 1:1. Расчеты проводились в двух полосах поглощения при длинах волн 370 и 600 нм (моноэтиламин и моноэтаноламин), 380 и 610 нм (диэтиламин и диэтаноламин), 390 и 620 нм (триэтиламин и триэтаноламин).

Полученные рК нестойкости приведены в табл.1, 2.

Таблица 1 – Значение рК нестойкости комплексов Ni(II) с этиламинами в диметилформамиде

Лиганд	рК ₁	рК ₂	рК ₃
Моноэтиламин	2,99	2,30	1,97
Диэтиламин	1,87	1,28	–
Триэтиламин	1,45	–	–

Таблица 2 – Значение рК нестойкости комплексов Ni(II) с этаноламинами в диметилформамиде

Лиганд	рК ₁	рК ₂	рК ₃
Моноэтаноламин	2,42	2,00	1,80
Диэтаноламин	2,33	1,77	–
Триэтаноламин	2,99	–	–

Изученные лиганды можно рассматривать как соединение, образующееся в результате замещения водородных атомов в молекуле аммиака алкильными радикалами C₂H₅ в молекулах этиламинов и алкильными радикалами C₂H₄ОН в этаноламинах, которые имеют положительный индукционный эффект [3], что должно приводить к увеличению электронной плотности на атоме азота с увеличением числа замещенных атомов водорода на указанные выше радикалы. Но согласно данным [4] при переходе от первичных к третичным аминам электронная плотность на атоме азота падает, так как на влияние индукционного взаимодействия оказывает влияние и мезомерный эффект, который имеет противоположный знак и оттягивает электронную плотность от атомов азота.

Из полученных данных видно, что в этиламиновых комплексах Ni(II) наблюдается понижение рК₁ нестойкости при переходе от моноэтиламина к триэтилмину, что связано со снижением электронной плотности на атоме азота, так как координация этих лигандов с Ni(II) осуществляется по атому азота. Но в комплексах Ni(II) с этаноламинами наблюдается противоположная зависимость, т.е. при переходе от моноэтаноламина к триэтаноламину наблюдается повышение рК₁, это можно объяснить тем, что координация этаноламинов с Ni(II) протекает не только по азоту аминогруппы, но и по кислороду групп ОН.

Выводы. 1. На основании электронных спектров поглощения установлено наличие трех полос поглощения, отнесенных к переходам ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, что указывает на октаэдрическую конфигурацию сольваток комплексов и комплексов Ni(II) с изученными аминами.

2. Определены составы и рК нестойкости комплексов. Установлено, что устойчивость изученных комплексов определяется химической природой лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. – М.: Мир, 1967. – 253с.
2. J. Vjerrum, K. Iorgensen – Acta Chet. Scand, 1953, № 7. – 951с.
3. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений – К.: Наукова думка, 1975. – 188с.
4. Пантелеев Ю.А., Липовский А.А. Ж. теорет. и эксперим. химии. – 1994. – № 5, 10.

УДК 543.544.45:547.821.4

ДМИТРИКОВ В.П., д.т.н., профессор
НАБИВАЧ В.М., *д.х.н., профессор
АМИРУЛЛОЕВА Н.В.*

Днепродзержинский государственный технический университет
*Украинский государственный химико-технологический университет

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ

В умовах газо-рідинної хроматографії досліджена адсорбція піридинових основ на 4 алканах, що мають молекулярну масу більше 300. Дана оцінка внеску дисперсійних сил в хроматографічне утримування піридинових основ. Показано, що закономірності утримування безпосередньо пов'язані із структурними характеристиками піридинових основ, приведені коефіцієнти рівнянь лінійної регресії для залежності індексу утримування від інших чинників.

В условиях газо-жидкостной хроматографии исследована адсорбция пиридиновых оснований на 4 алканах, имеющих молекулярную массу более 300. Дана оценка вклада дисперсионных сил в хроматографическое удерживание пиридиновых оснований. Показано, что закономерности удерживания непосредственно связаны со структурными характеристиками пиридиновых оснований, приведены коэффициенты уравнений линейной регрессии для зависимости индекса удерживания от других факторов.

In the conditions of gas-liquid chromatography adsorption of the pyridine bases is investigational on 4 alkanes having molecular mass more than 300. An estimation is given to the contribution of dispersion forces to the chromatographic retaining of pyridine bases. It is rotined that conformities to the law of retaining are direct-coupled with structural descriptions of pyridine bases, the coefficients of equalizations of linear regression are resulted for dependence of retaining index on other factors.

Введение. Структура химических соединений в большинстве случаев оказывает определяющее значение на их адсорбционные свойства. Пиридиновое ядро содержат различные природные и техногенные продукты, например, витамин РР, комплексообразователь 8-оксихинолин, бензпиридины и их производные, проявляющие химическую и биологическую активность. Пиридиновые основания (ПО) представляют удач-

ную модель для исследования сорбируемости и, связанными с ней, параметрами хроматографического удерживания. Это особенно важно для идентификации соединений в природных средах и техногенных продуктах [1,2].

Увеличение полярности неподвижных фаз при хроматографии ПО все больше нарушает порядок десорбции ПО. Более полярные ПО сильнее удерживаются неподвижной фазой за счет взаимодействий аналит – сорбент, определяющих порядок выхода ПО из колонки.

Как оказалось, даже незначительная полярность неподвижных фаз (7—13 ед. по столбальной шкале при хроматографировании ПО является причиной проявления слабых специфических сил межмолекулярного притяжения [3].

Постановка задачи. Исследовать хроматографическое поведение ПО в неполярных (парафиновых) растворителях, оценить величину удерживания, обусловленную дисперсионными силами, рассмотреть корреляционные уравнения, пригодные для использования в качественном анализе.

Результаты работы. Измерения выполняли на хроматографе Цвет-102 с детектором по теплопроводности. Длина колонки 1 м, внутренний диаметр 3 мм. Расход гелия 2 л/ч. В качестве неподвижных жидких фаз применяли углеводороды парафинового ряда: тетракозан $C_{24}H_{50}$, сквалан $C_{30}H_{62}$, дотриаконтан $C_{32}H_{66}$ и апиезон L. Индексы Ковача рассчитывали по стандартным методикам.

Закономерности и особенности удерживания алкилпиридинов зависят от структурных характеристик последних, которые определяются числом и положением метильных групп, вводимых в молекулу (табл. 1).

Таблица 1 – Вклад метильной группы в величину удерживания компонентов ПО

Сравниваемые соединения*	Парафиновые растворители				Апиезон L
	$C_{24}H_{50}$	$C_{20}H_{62}$	$C_{22}H_{66}$	Среднее	
Пиридин					
2-МП	82	80	79	80	73
3-МП	119	120	118	119	121
4-МП	120	121	119	120	124
2-Метилпиридин					
2-ЭП	88	87	87	87	94
2,6-ДМП	74	72	73	73	65
2,5-ДМП	116	116	118	117	117
2,4-ДМП	118	117	119	118	118
2,3-ДМП	129	129	131	130	136
3-Метилпиридин					
3-ЭП	98	96	95	96	93
2,3-ДМП	92	90	91	91	88
3,5-ДМП	120	120	120	120	124
3,4-ДМП	140	140	141	140	148
4-Метилпиридин					
4-ЭП	100	98	97	98	97
2,4-ДМП	80	77	79	78	67
3,4-ДМП	139	139	141	140	145
2,4-Диметилпиридин					
2,4,6-ТМП	67	68	67	67	62
2,6-Диметилпиридин					
2,4,6-ТМП	111	113	114	113	115

* МП – метилпиридин, ДМП – диметилпиридин, ТМП – триметилпиридин, ЭП – этилпиридин.

** Среднее из 3 – 5 определений.

При этом для низших членов гомологических рядов наблюдаются отклонения от правила Ковача. Эти отклонения, очевидно, связаны с перераспределением электронных зарядов ароматического ядра под влиянием атома азота. При введении CH_3 -группы в о-положение достигаемое приращение индекса составляет лишь 79-82 ед. и продолжает уменьшаться при последовательном замещении в обоих о-положениях (П→2-МП→2,6-ДМП; 2,4-ДМП →2,4,6-ТМП). Наблюдаемые явления объясняются стерическими препятствиями, которые уменьшают дисперсионное взаимодействие соответствующих о-производных с неподвижной фазой.

При введении CH_3 -группы в о-положение по отношению к имеющейся метильной группе дополнительное увеличение индекса по сравнению с введением этой же группы в незамещенное кольцо составляет 10-20 ед.: 2-МП – 2,3-ДМП, 3-МП – 3,4-ДМП, 4-МП – 3,4-ДМП, 3-МП – 2,3-ДМП. Введение алкильной группы в о-положение к имеющейся сопряжено с наибольшим перераспределением плотности электронов и с некоторым уменьшением электронной подвижности о-изомеров, что приводит к увеличению $\delta/\text{сн}_3$ по сравнению с остальными изомерами. Специфика удерживания о-замещенных диалкилпиридинов согласуется с аналогичными данными для других классов соединений [4].

Рассмотренные закономерности сохраняются и для других неподвижных фаз. При увеличении длины боковой цепи вклад CH_3 -группы приближается к 100 ед. (3-МП – 3-ЭП, 4-МП – 4-ЭП); исключение составляет боковая цепь, находящаяся в α -положении к атому азота. Удлинение этой цепи увеличивает степень экранирования атома азота, что ведет к уменьшению удерживания. Разность индексов удерживания 2- и 4-замещенных пиридинов можно рассматривать как количественную меру различия в экранирующем действии соответствующих алкильных групп. Рассмотрение литературных сведений [5,6] по хроматографическому удерживанию ПО показало, что экранирующий эффект этильной группы выше метильной примерно в 1,3 раза.

Особенности удерживания ПО характеризуются также фактором гомоморфности (H_n). Значения H_n , рассчитанные по уравнению (1), приведены в табл. 2.

$$H_n = I(x) - I(n), \quad (1)$$

где $I(x)$ - индекс удерживания алкилпиридина;

$I(n)$ - индекс удерживания n-парафина с соответствующим числом атомов углерода.

Таблица 2 – Средние значения факторов гомоморфности H_n метил- и этилпиридинов в интервале 100—120° С

Соединения	Парафиновые растворители			Апиезон L (120° С)
	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	
1	2	3	4	5
П	94	103	112	149
2-МП	76	83	91	122
3-МП	113	123	131	170
4-МП	114	123	132	173
2,6-ДМП	50	55	64	87

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
2,5-ДМП	92	99	109	139
2,4-ДМП	94	100	110	140
2,3-ДМП	105	113	122	158
3,5-ДМП	133	143	151	194
3,4-ДМП	153	163	172	218
2-ЭП	63	70	78	106
3-ЭП	111	119	126	163
4-ЭП	113	121	129	170
2,4,6-ТМП	61	68	78	102
Бензол	51	52	57	90
П*	43	51	55	59

* В качестве гомоморфного соединения принят бензол.

Следует отметить, что основной вклад в удерживание алкилпиридинов вносит гетероциклическая структура пиридинового кольца. Суммарная величина H_n для пиридина складывается из примерно равных вкладов ароматической структуры бензольного ядра и атома азота ($H_{\text{пир}} = H_{\text{бенз}} + H_{\text{азота}}$). На апиэзоне L вклад ароматической структуры бензольного ядра в удерживание пиридина в 1,7 раза превышает аналогичную величину на сквалане, что составляет 60% значения H_n для пиридина. Отмеченный акт обуславливает общий рост значений H_n представителей ПО на апиэзоне L по сравнению с парафиновыми растворителями. Указанный рост отражает вклад специфических сил взаимодействия, дополняющих дисперсионные силы.

Очевидно, что с увеличением относительной полярности неподвижных фаз вклад структуры ароматического ядра в удерживание ПО будет возрастать. Замена атомов водорода ароматического ядра алкильными группами незначительно сказывается на величине прироста индекса удерживания. Так, введение метильной и этильной групп в положения 3 и 4 вызывает одинаковый прирост индекса, который не превышает 20 ед.

Было показано, что правило изомеров Ковача для различных углеводов соблюдается недостаточно строго [5]. В частности, это относится к коэффициенту пропорциональности K соотношения

$$\delta I \approx K \delta t. \quad (2)$$

Существенную роль при этом отводят природе неподвижной фазы: среднее значение K алкилпиридинов на парафиновых растворителях равно 2,7, а на апиэзоне L - 3,6.

Обусловленный дисперсионными силами постепенный рост эффективной молекулярной массы в ряду представителей ПО (табл.3) наиболее хорошо коррелирует с температурами кипения последних (коэффициент корреляции $r = 0,99$) (рис.1).

Сравнение данных табл.2, 3 показывает, что величина ΔM_e и H_n связаны между собой линейной зависимостью (рис.)

$$\text{Для сквалана} \quad H_n = 7,0 \Delta M_e - 50,8 \quad (r = 0,999), \quad (3)$$

$$\text{Для апиэзона L} \quad H_n = 7,1 \Delta M_e - 50,2 \quad (r = 0,999) \quad (4)$$

Общее увеличение ΔM_e на апиезоне L отвечает росту межмолекулярных сил взаимодействия алкилпиридинов с молекулами растворителя. Этот рост может быть охарактеризован разностью инкрементов ΔM_e на апиезоне L и сквалане.

При этом полученная средняя величина $\Delta \Delta M_e$ соответствует значению относительной полярности апиезона L по шкале Роршнайдера, которая приобретает таким образом дополнительный физико-химический смысл.

В качественном анализе гомологов наиболее удобны корреляционные уравнения, содержащие индекс удерживания:

$$I = ax + b, \quad (5)$$

где a – константа, характеризующая вклад переменной x в удерживание;

b – постоянная, зависящая от природы компонентов, неподвижной фазы и температуры колонки.

Таблица 3 – Эффективные молекулярные массы алкилпиридинов и их инкременты при 120°C

Алкилпиридины	C ₂₄ H ₅₀		C ₃₀ H ₆₂		C ₃₂ H ₆₆		Апиезон L	
	M_e	ΔM_e	M_e	ΔM_e	M_e	ΔM_e	M_e	ΔM_e
П	99,8	20,7	101,2	22,1	102,3	23,2	107,1	28,0
2-МП	111,3	18,2	112,3	19,2	113,4	20,3	117,3	24,2
3-МП	116,5	23,4	117,9	24,8	119,0	25,9	124,1	31,0
4-МП	116,6	23,5	118,2	25,1	119,0	25,9	124,5	31,4
2,6-ДМП	121,5	14,3	122,4	15,2	123,5	16,3	126,4	19,2
2,5-ДМП	127,6	20,4	128,5	21,3	129,8	22,6	133,7	26,5
2,4-ДМП	127,7	20,5	128,7	21,5	129,9	22,7	133,9	26,7
2,3-ДМП	129,4	22,2	130,5	23,3	131,6	24,4	136,4	29,2
3,5-ДМП	133,3	26,1	134,9	27,7	135,7	28,5	141,4	34,2
3,4-ДМП	136,1	28,9	137,8	30,6	138,8	31,6	144,8	37,6
2-ЭП	123,5	16,3	124,6	17,4	125,6	18,4	129,1	21,9
3-ЭП	130,1	22,9	131,5	24,3	132,3	25,1	137,1	29,9
4-ЭП	130,4	23,2	131,9	24,7	132,6	25,4	138,1	30,9
2,4,6-ТМП	137,1	15,9	138,2	17,0	139,5	18,3	142,6	21,4

Использование в качестве переменной x различных параметров, отражающих влияние величины молекулы и ее структурных элементов, позволяет установить сте-

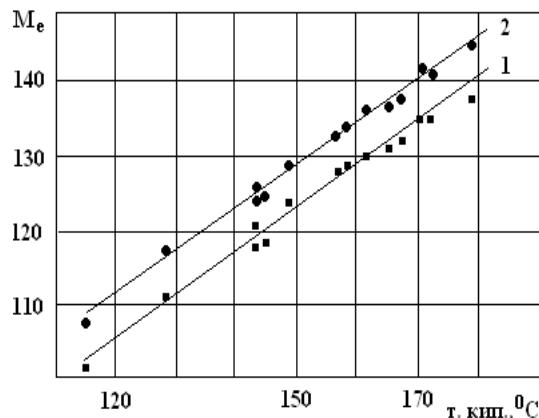
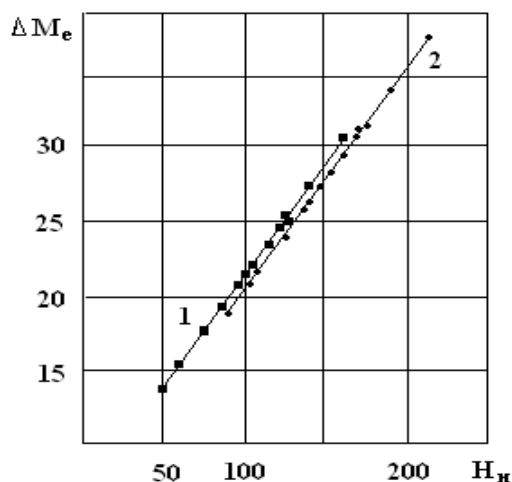


Рисунок 1 - Зависимость эффективных молекулярных масс M_e от температуры кипения ПО

пень зависимости индекса удерживания от физико-химических характеристик соединений и неподвижных фаз.

Снижение коэффициента корреляции r уравнений, где в качестве переменных x использованы температура кипения ($T_{\text{кип}}$, °C), потенциал ионизации ($I_{\text{п}}$, эВ), молекулярная масса (M) и молекулярная рефракция ($R_{\text{м}}$) (табл.4) связано, по всей видимости, с пространственными эффектами изомеров, которые явно не влияют на указанные переменные. Влияние на неподделенную электронную плотность атома азота в основном оказывают алкильные группы α -положения за счет индуктивного эффекта, в значительно меньшей степени – за счет гиперконъюгации.



1 - сквалан; 2 - апиезон L

Рисунок 2 - Зависимость инкрементов ΔM_e от величины H_n

Таблица 4 – Значения констант уравнения (5) для различных переменных при 120 °C

Переменная x	r	$C_{24}H_{50}$		$C_{30}H_{62}$		$C_{32}H_{66}$		Апиезон L	
		a	b	a	b	a	b	a	b
$R_{\text{м}}$	0,892	18,3	277,8	18,1	292,1	18,1	301,1	18,3	327,3
M	0,915	6,5	205,0	6,4	219,6	6,4	228,9	6,5	253,7
$I_{\text{п}}$, эВ	0,937	-418,2	4584	-410,4	4523	-411,9	4544	-394,0	4114
$T_{\text{кип}}$, °C	0,981	4,05	247,0	4,07	251,6	4,05	263,0	4,25	266,2

Незначительно возрастающие от тетракозана к дотриаконтану значения константы b отражают изменение энергии дисперсионного межмолекулярного взаимодействия в ряду парафиновых растворителей.

Выводы. По измеренным величинам индексов удерживания 15 представителей ПО на неподвижных фазах $C_{24} - C_{32}$ при температурах 100-120°C рассчитаны температурные коэффициенты, инкременты индекса удерживания метильной группы, гомоморфный фактор, эффективные молекулярные массы компонентов ПО и их инкременты. Оказалось, что основной вклад в удерживание вносит структура ПО. Найдены значения коэффициентов линейных уравнений, связывающих индекс удерживания с различными физико-химическими характеристиками ПО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – М.-СПб.: Анатолия, 2000. – 432с.
2. Набивач В.М., Дмитриков В.П. Использование корреляционных уравнений для предсказания величин удерживания в ГЖХ // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 1. – С.27-38.
3. Андерсон А.А. Газовая хроматография аминсоединений. – Рига: Зинатне, 1982. – 374с.
4. Kier L.B. A Substituent Steric Effect Index Based on the Molecular Graph // Quant. Struct. – Act. Relat. – 1987. – Vol. 6, № 3. – P.117-122.
5. Набивач В.М., Венгер Л.А. Газожидкостная хроматография пиридиновых и хинолиновых оснований // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30, № 3. – С.604-610.
6. Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. Применение универсальной системы химического анализа для улучшения идентификации с использованием многоэлементных хроматографических спектров // Журн. аналит. химии. – 1986. – Т.41, № 10. – С.1882-1889.