

Таким образом, выполненная работа позволяет моделировать процесс промышленной ректификации смеси Ф-М-В, осложненный химическими взаимодействиями между компонентами, адекват-

но оценивать целесообразность использования тех или иных типов контактных устройств, оптимизировать технологический режим работы колонны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Коган Л.В. Изучение состояния водно-метанольных растворов формальдегида методом ЯМР // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52. – № 12. – С. 2725–2729.
3. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Моделирование компонентного состава растворов с химическими реакциями // Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках: Матер. I Всерос. научной Internet-конф. (январь–февраль 2001 г.). – Тамбов, 2001. – Вып. 1. – С. 89–92.
4. Блажин Ю.М., Коган Л.В., Вагина Л.К. и др. Равновесие жидкость – пар в системе формальдегид – метанол – вода при атмосферном и пониженном давлении // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 49. – № 1. – С. 174–178.
5. Коган Л.В. Математическое описание фазового поведения систем, компоненты которых вступают в реакции полимеризации // Журнал прикладной химии. – 1971. – Т. 44. – № 9. – С. 2149–2151.
6. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Определение термодинамических свойств для моделирования массообменных процессов получения товарного формалина // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 38–40.
7. Коган Л.В., Огородников С.К. Равновесие между жидкостью и паром в системе формальдегид – метанол – вода // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53. – № 1. – С. 119–124.
8. Уокер Дж. Формальдегид. – М.: Госхимиздат, 1957. – 608 с.
9. Миронов В.М., Беляев В.М. Основы автоматизированного проектирования химических производств. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 167 с.
10. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: учебное пособие для химико-технологических вузов. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

УДК 543.253

О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ЗА СЧЕТ ОБЪЕМНЫХ ПОСЛЕДУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

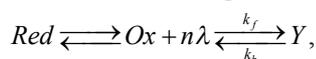
Ю.А. Карбаинов, Т.М. Гиндуллина, Г.Б. Слепченко, Е.Г. Черемпей, Д.С. Стукалов

Томский политехнический университет
E-mail: Karbain@mail.ru

На основе закономерностей влияния последующей химической реакции на обратимые анодные пики на стационарном ртутном капельном электроде в методе инверсионной вольтамперометрии предложен новый способ разделения обратимо- и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их анодных пиков и количественный критерий оценки относительной погрешности в определении искомого металла в присутствии мешающего.

Рассмотренные ранее закономерности влияния последующей химической реакции на обратимые анодные пики на ртутном пленочном электроде (РПЭ) с качественной точки зрения остаются справедливыми и в случае стационарного ртутного капельного электрода (СРКЭ) [1–3], рис. 1, 2.

На этих рисунках k_f^0 – приведенная константа скорости последующей химической реакции, c^{-1} ; $k_f^0 = k_f \cdot C_\lambda^n$, C_λ – концентрация лиганда, n – координационное число; $K_p^0 = K_p \cdot C_\lambda^n$ – константа равновесия последующей химической реакции



где k_a^* – коэффициент обратимого анодного пика, $A \cdot cm \cdot g^{-1} \cdot at^{-1}$, в уравнении для силы тока анодного окисления *Red*

$$I_a = k_a^* S C_R^0,$$

S – поверхность СРКЭ, cm^2 ; C_R^0 – исходная концентрация *Red*, $g \cdot at^{-1} \cdot cm^{-3}$; q – поток диффузии *Red* у поверхности электрода, $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$, величина, пропорциональная силе тока анодного окисления *Red*; r_0 – радиус СРКЭ, cm ; ω – скорость изменения потенциала, $V \cdot s^{-1}$.

Для количественной оценки степени разделения обратимо и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их предельных токов на СРКЭ были использованы в качестве исходных данные, представленные в [1, 2].

На их основе были рассчитаны величины:

$$X_1 = \frac{I_{n,i}^*}{I_n}, X_2 = \frac{b_{1/2,K}^*}{b_{1/2,K}^*}, X_3 = \frac{\Delta E_{n,i}^*}{\Delta E_n^0},$$

где $I_{n,i}^*$ – высота анодного пика обратимо окисляющегося металла (величина предельного тока) при i -ой концентрации лиганда в растворе; $b_{1/2,K}^*$ – ши-

рина кинетической ветви полупика при заданной концентрации лиганда, мВ; $\Delta E_{n,i}^* = E_{n,i}^* - E_n^0$ – сдвиг потенциала обратимого анодного пика при i -ой концентрации лиганда относительно потенциала обратимого анодного пика при $C_L=0$.

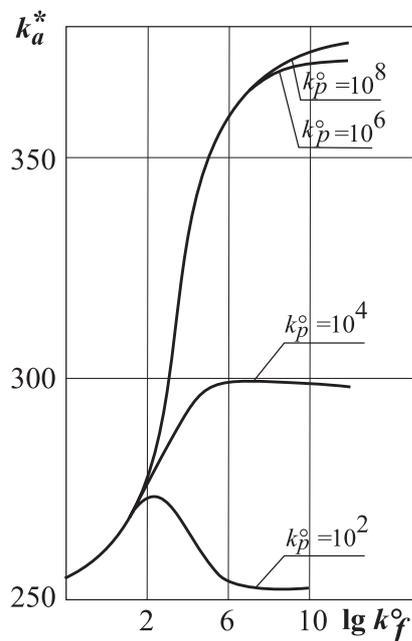


Рис. 1. Влияние последующей химической реакции на коэффициент предельного анодного тока. $l=10^{-4}$ см, $\omega=1,4 \cdot 10^{-4}$ В/с

В таблице представлены некоторые расчетные данные для $K_p^0=10^6$ и различных значений безразмерного параметра

$$\gamma = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{D_R}{z\omega}$$

где $R=8,314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹·эВ⁻¹ – универсальная газовая постоянная; $F=96500$ А·с·моль⁻¹·эВ⁻¹ – постоянная Фарадея; D_R – коэффициент диффузии

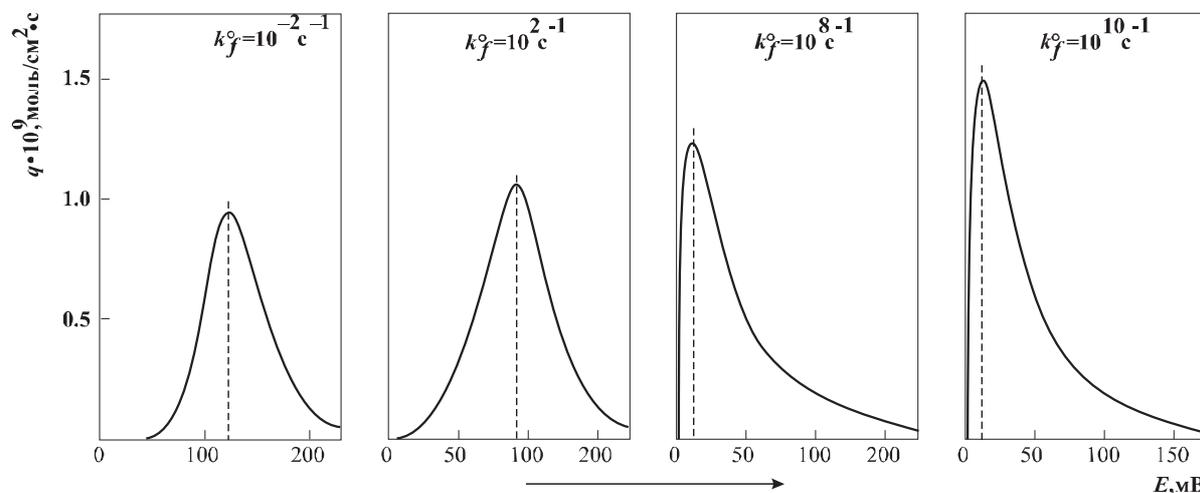


Рис. 2. Влияние последующей химической реакции на величину и форму обратимого анодного пика на СРКЭ. $r_0=0,04$ см, $\omega=5 \cdot 10^{-3}$ В/с, $K_p^0=10^6$

восстановленной формы Red , см²·с⁻¹; z – число электронов, принимающих участие в электрохимической стадии.

Таблица. Влияние гомогенной (объемной) последующей химической реакции на характеристики обратимых анодных пиков на СРКЭ

Параметры анодного пика	$\omega=5 \cdot 10^{-3}$ В/с, $r_0=0,02$ см, $\gamma=0,099$				$\omega=5 \cdot 10^{-3}$ В/с, $r_0=0,04$ см, $\gamma=0,025$			
	k_f^0	10^2	10^6	10^{10}	10^2	10^6	10^{10}	
k_f^0/k_a^0	1,0	1,15	1,60	1,77	1,0	1,14	1,44	1,53
$b_{1/2,k}/b_{1/2,k}^*$	1,0	1,14	2,66	8,00	1,0	1,25	3,33	5,00
$\Delta E_{n,i}^*/E_n^0$	0	0,29	0,83	0,89	0	0,29	0,90	0,94
$E_{n,i}$, мВ	125	89,18	10,82	2,71	135	95,53	13,95	8,68
$\Delta E_{n,i}$, мВ	0	35,82	114,18	122,29	0	39,47	121,05	126,32

Полученные данные свидетельствуют в целом о том, что на СРКЭ влияние последующих химических реакций на анодные пики обратимо окисляющихся металлов проявляется несколько слабее, чем на РПЭ. Действительно, например, при $\omega=1,4 \cdot 10^{-2}$ В·с⁻¹ и $l=1 \cdot 10^{-4}$ см изменение ширины полупика кинетической ветви обратимого анодного пика при $k_f^0=10^{10}$ с⁻¹ и $K_p^0=10^6$ составляет $b_{1/2,k}/b_{1/2,k}^*=5,67$ раза, тогда как на СРКЭ при $\omega=1 \cdot 10^{-2}$ В·с⁻¹, $r_0=0,04$ см и тех же параметрах химической реакции это изменение составляет только 4 раза; изменение коэффициента обратимого анодного пика в рассматриваемых условиях, соответственно, равно 2,37 и 1,43 раза. Аналогично обстоит дело и при других параметрах электродного процесса. В результате интерполяции расчетных данных, полученных на основе [1, 2], можно записать:

$$\alpha = \left\{ 1,8 \left[\frac{(X_1 + X_2 + X_3)}{\lg \gamma} \right] \left[\frac{X_3}{0,01 + X_3} \right] \right\} \cdot 100 \%$$

где $\alpha = \frac{I_{нисх,1(E_{n,2})}}{I_{n,2}}$ – отношение величины тока нисходящей ветви пика первого, более отрицательного и обратимо окисляющегося металла при потенциа-

ле пика второго необратимо окисляющегося металла к предельному току второго пика.

Величина этого отношения, выраженная в процентах, представляет собой относительную погрешность в определении необратимо окисляющегося металла в присутствии обратимо окисляющегося металла. Численная оценка этого отношения показывает, что в рабочих условиях инверсионной вольтамперометрии ($r_0 \leq 0,04$ см, $\omega \leq 10^{-2}$ В·с⁻¹) разделение двух таких пиков с близкими значениями их потенциалов является достаточно эффективным. Так, увеличение k_f^0 от 10^{-2} до 10^{10} с⁻¹ при $K_p^0 = 10^6$ позволяет разделять пики с погрешностью 1,9 %, а при $r_0 = 0,04$ см и $\omega = 0,1 \dots 1$ В·с⁻¹ при тех же параметрах химической реакции величина α уже значительно выше и составляет около 30 %. Связано это с тем, что с увеличением r_0 и ω , т.е. по мере изменения характера диффузии восстановленной формы *Red* от ограниченной к по-

лубесконечной, существенно ослабевает эффект влияния последующих химических реакций на пики обратимо окисляющихся металлов [1].

Выводы

1. На основе закономерностей влияния последующей химической реакции на пики обратимо окисляющихся металлов рассмотрена возможность разделения пиков обратимо- и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их предельных токов на стационарном ртутном капельном электроде в инверсионной вольтамперометрии.
2. Получена интерполяционная формула, позволяющая оценивать относительную погрешность в определении искомого металла в присутствии мешающего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карбаинов Ю.А., Резникова С.С., Стромберг А.Г. Влияние последующей химической реакции комплексообразования на обратимые анодные пики в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде // Электрохимия. – 1973. – Т. 9. – № 9. – С. 1351–1353.
2. Карбаинов Ю.А., Резникова С.С., Стромберг А.Г. Зависимость коэффициента обратимого анодного пика от параметров по-

следующей химической реакции комплексообразования в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – № 7. – С. 1156–1159.

3. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Карбаинов Ю.А., Назаров Б.Ф., Колпакова Н.А., Слепченко Г.Б., Иванов Ю.А. Инверсионная вольтамперометрия в работах Томской научной школы // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 8–33.

УДК 547.443

СИНТЕЗ 1,2-ДИКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕНА

В.К. Чайковский, М.С. Юсубов*, В.Д. Филимонов

Томский политехнический университет

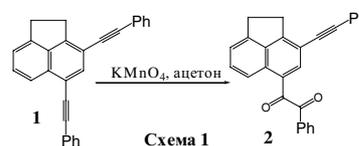
E-mail: clg@mail.ru

*Сибирский государственный медицинский университет

Разработан подход к синтезу 3,5-ди(фенилглиоксалоил)аценафтена через ряд промежуточных стадий, включающий ацилирование 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, окисление 5-иод-3-фенацетилаценафтена системой диметилсульфоксид – *NBr* до 3-фенилглиоксалоил-5-иодаценафтена, конденсацию полученного иоддикетона с фенилацетиленом и последующее окисление 3-фенилглиоксалоил-5-фенилэтинилаценафтена системой диметилсульфоксид – *PdCl*.

1,2-Дикарбонильные соединения находят разностороннее применение в органическом синтезе. Они служат полупродуктами для получения гетероциклических соединений, лекарственных препаратов [1], высокотермостойких полимеров – полииноксалинов [2] и других веществ. Однако доступность исходных 1,2-дикетонов зачастую бывает ограничена, т.к. их синтез не всегда заканчивается успешно.

Ранее в работе [3] было описано получение бис-1,2-дикетона окислением 3,5-бис(фенилэтинил)аценафтена (1) раствором перманганата калия в ацетоне. Однако, как в последствии было установлено, в продукте реакции окисленной оказалась только одна тройная связь. Предположительно в положении 5 (Схема 1).



Наши исследования показали, что окисления второй фенилацетиленовой группы в предполагаемом 5-фенилглиоксалоил-3-фенилэтинилаценафтене (2) не происходит даже при избытке окислителя.

Строение дикетона 2 было подтверждено нами окислением иодацетиленового соединения – 3-иод-5-фенилэтинилаценафтена (3), полученного по методике [3] до 3-иод-5-фенилглиоксалоилаценафтена (4) и затем конденсацией иоддикетона 4 с фени-