

закономерности гидротермального модифицирования алюмооловянных адсорбентов и представляют собой сводку хорошо воспроизводимого препаративного метода получения таких адсорбентов разного состава с изменяющимися в широких пределах параметрами пористой структуры.

1. *Маковская Т. Ф., Чертов В. М.* Гидротермальное модифицирование бинарных оксидных адсорбентов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 9, с. 736—740.
2. *Чертов В. М., Зеленцов В. И.* Гидротермальное модифицирование текстуры ксерогеля  $Al(OH)_3$ .— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 5, с. 413—418.
3. *Чертов В. М., Окопная Н. Т.* Исследование гидротермального модифицирования двуокисей германия, олова и свинца.— Коллоид. журн., 1977, 39, № 1, с. 121—126.
4. *Комаров В. С., Дубницкая И. Б.* Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов.— Минск: Наука и техника, 1981.— 336 с.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 14.03.83

УДК 541.49:542.65

## ВЛИЯНИЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАРБОНАТА МАГНИЯ

Е. В. Хамский, В. В. Панфилов, Н. А. Шакитская

Возрастающее использование комплексонов в различных отраслях техники приводит к увеличению числа связанных с ними исследований. Комплексоны оказывают влияние на различные процессы [1—3], в том числе на кристаллизацию солей из растворов [2, 3].

В данной работе рассматривается влияние оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на кристаллизацию карбоната магния. Исследования проводили по ранее разработанной методике [4] при различных концентрациях кристаллизуемой соли и комплексона и разной температуре. Пересыщение по отношению к карбонату магния создавали взаимодействием сульфата магния с карбонатом натрия. Растворы этих солей сливали в кристаллизаторе в эквимолекулярных отношениях. Одновременно в раствор вводили некоторое количество комплексона. Кристаллизацию проводили в изотермических условиях при постоянном перемешивании. Температуру в термостате поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

В ходе кристаллизации отбирали пробы жидкой фазы и определяли содержание магния [5]. На основании полученных данных строили кривые зависимости концентрации карбоната магния от времени. Одновременно изучали размеры и форму получаемых кристаллов при помощи микроскопа.

Результаты экспериментов позволяют судить о влиянии на кристаллизацию карбоната магния исходной концентрации раствора этой соли, температуры и содержания комплексона. Из рис. 1 видно, что исходная концентрация существенно влияет на ход кристаллизации. Во всех рассматриваемых случаях с увеличением  $C_0$  в исходном растворе ускоряется процесс образования осадка. Увеличение  $C_0$  может приводить и к изменению самого механизма кристаллизации. Так, при температуре  $35^\circ$  и  $C_0=900$  мг/кг  $H_2O$  (рис. 1, б) кривая  $C-\tau$  принимает необычный вид. Судя по ней, в этих условиях сначала происходит быстрая кристаллизация, а затем наступает период, характеризующийся относительным постоянством концентрации, который снова сменяется быстрым образованием осадка. Подобная картина чаще наблюдается при более высоких температурах и сравнительно больших  $C_0$ .

Какая зависимость концентрации кристаллизующегося раствора от времени встречается редко и пока наблюдалась только для малорастворимых солей [6]. Она пока не нашла должного объяснения. Данное явление относится к числу малоизученных. Предположительно его можно связать с различными механизмами образования зародышей новой фазы, а именно, первый участок на кривой  $C-t$  отвечает гетерогенному зародышеобразованию. На втором участке происходит лишь

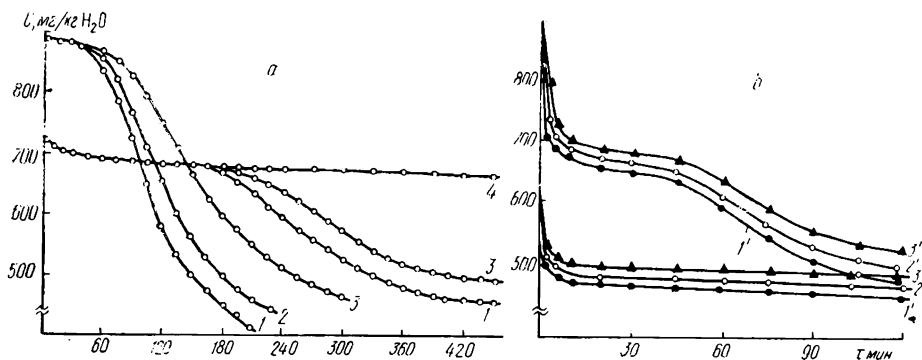


Рис. 1. Зависимость кристаллизации карбоната магния от исходной концентрации раствора  $C_0$  и содержания примеси ОЭДФ при  $25^\circ$  (а) и  $35^\circ$  (б), мг/кг  $H_2O$ : 1—0; 2—1,25; 3—12,5; 4—125; 1'—0; 2'—12,5; 3'—125.

рост зародышей, образовавшихся на этой стадии процесса, и концентрация раствора изменяется очень мало. Затем начинается гомогенное зародышеобразование в больших размерах, и концентрация раствора

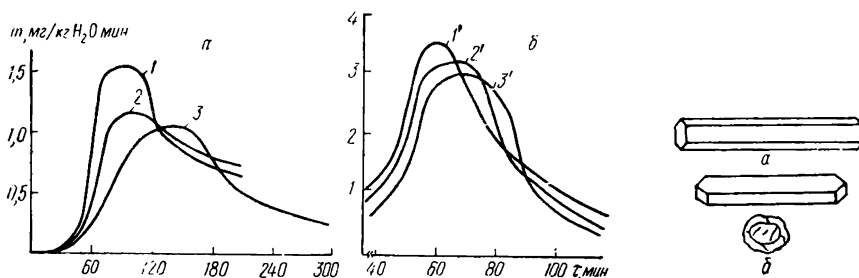


Рис. 2. Зависимость скорости кристаллизации  $m$  от времени  $\tau$  для  $C_0=880$  мг/кг  $H_2O$  при  $25^\circ$  (а) и  $35^\circ$  (б) и различного содержания ОЭДФ в растворе, мг/кг  $H_2O$ : 1—0; 2—1,25; 3—12,5; 1'—0; 2'—12,5; 3'—125.

Рис. 3. Влияние комплексона на форму кристаллов: а — в отсутствие комплексона; б — в присутствии комплексона.

резко падает. Кривые кристаллизации, отвечающие  $C_0=892$  мг/кг  $\cdot H_2O$  и  $25^\circ$ , имеют более простой вид, потому что в этих условиях возможно одновременное образование зародышей и по гетерогенному, и по гетерогенному механизму. С увеличением температуры образование осадка ускоряется. Введение же комплексона способствует замедлению кристаллизации (см. рис. 1).

Чтобы оценить размеры влияния температуры и комплексона графически [4], по кривым кристаллизации были определены скорости кристаллизации в различные моменты времени (рис. 2). Максимальная скорость кристаллизации при одних и тех же  $C_0$  уменьшается с увеличением температуры и под влиянием комплексона. Те же факторы приводят к изменению положения максимальной скорости кристаллизации во времени. Повышение температуры приводит к некоторому уменьшению времени достижения максимальной скорости кристаллизации  $m_{\max}$ , а введение в раствор комплексона — к увеличению времени ее достижения. Максимум скорости в данном случае определяли только

для участков кривой, отвечающих основной кристаллизации карбоната магния (рис. 2).

Приведенные экспериментальные данные позволяют судить о характере влияния комплексона на кристаллизацию карбоната магния. Поскольку, судя по рис. 1, величина индукционного периода с введением комплексона либо изменяется незначительно, либо остается равной нулю, можно полагать, что ОЭДФ не оказывает влияния на механизм формирования новой фазы. Комплексон влияет на скорость образования осадка как такового. Поскольку скорость образования определяется на рассматриваемом этапе и скоростью образования зародышей, и скоростью роста кристаллов, влияние должно иметь место и на то, и на другое.

Значения порядка кристаллизации  $n$  для процесса осаждения карбоната магния в различных условиях при 25°

$C_0$ , мг/кг $H_2O$	$C_x$ , мг/кг $H_2O$	$C_{\text{макс}}$ , мг/кг $H_2O$	$n$
892	0	718	3,4
	1,25	721	3,5
	12,5	712	3,3
725	0	603	3,9
	12,5	593	3,7

В рассматриваемых исследованиях отношение числа молей соли к числу молей комплексона было более 10. Следовательно, только часть карбоната магния могла связываться в комплексное соединение.

Одной из величин, по которой можно судить о механизме процесса кристаллизации, является порядок процесса  $n$ . Его, в частности, можно рассчитать по уравнению [4]

$$C_0 = C_{\text{макс}} \left( \frac{3n}{2 + 3n} \right),$$

где  $C_{\text{макс}}$  — концентрация раствора, при которой скорость кристаллизации становится максимальной.

Расчеты, выполненные с помощью приведенного уравнения, представлены в таблице. Приведенные данные показывают, что в присутствии комплексона величина  $n$  остается практически постоянной. Следовательно, влияние комплексона на скорость кристаллизации связано с уменьшением степени пересыщения раствора по отношению к карбонату магния. Однако этим влияние комплексона не ограничивается. В его присутствии изменяется форма кристаллов. Из растворов, не содержащих примесь комплексона,  $MgCO_3$  кристаллизуется в виде вытянутых в одном направлении прямоугольников (рис. 3, а). В присутствии комплексона при малых его концентрациях концы прямоугольников заостряются, а при больших — получаются кристаллы изометрической формы (рис. 3, б). Изменение формы кристаллов связано с адсорбцией его на некоторых гранях [7].

Поскольку с повышением температуры растворимость карбоната магния существенно возрастает [8], влияние температуры связано с уменьшением степени пересыщения раствора с ростом температуры.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о комплексном характере влияния ОЭДФ на кристаллизацию карбоната магния и позволяют сделать вывод о том, что при мольном отношении соли к комплексону менее 10 (см. рис. 1, а) можно существенно затормозить процесс отложения  $MgCO_3$  на твердой поверхности или вообще предотвратить его.

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны.— М.: Химия, 1970.—416 с.
2. Оксизтилиндифосфоновая кислота и ее применение / М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь и др.— Хим. пром-сть, 1975, № 4, с. 14—18.
3. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения / Ю. Ф. Бондарь, В. П. Маклакова, Р. К. Гронский и др.— Теплоэнергетика, 1976, № 1, с. 70—73.
4. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ / Е. В. Хамский, Е. А. Подозерская, Б. М. Фрейдин и др.— Л.: Наука, 1969.—135 с.
5. Цитович И. К. Курс аналитической химии.— М.: Высш. школа, 1978.—462 с.
6. Оболенская Э. О., Хамский Е. В. Некоторые особенности кристаллизации аммонийтитанил сульфата из перемешиваемых сернокислых растворов.— Журн. прикл. химии, 1973, 46, вып. 6, с. 1340—1348.
7. Бакли Г. Рост кристаллов / Пер. с англ. под ред. О. М. Апшелеса, В. А. Франк-Камнецкого.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.—407 с.
8. Справочник химика.— М.; Л.: Химия, 1965.— Т. 3. 232 с.

Сумский филиал Харьковского  
политехнического института ИРЕА, Москва

Поступила 04.02.83

УДК 541.14.141—581:132

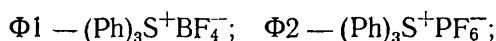
## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЛИЗА СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

В. И. Харченко, А. К. Чайко, В. В. Магдинец,  
В. Е. Пашинник, Л. Н. Марковский

Процессы катионной полимеризации протекают под действием различных агентов, обеспечивающих гетеролитический разрыв связи в молекуле мономера. В качестве таких агентов используются поляризованные молекулы или ионные пары: протонные кислоты, кислоты Льюиса, ионы карбония и оксония [1].

В настоящее время получает распространение катионная полимеризация различных мономеров и реакционноспособных олигомеров, в том числе и эпоксидных смол, в присутствии комплексных органических солей, способных под действием актиничного света претерпевать распад на активные частицы, инициирующие катионную полимеризацию [2, 3]. В литературе описаны многочисленные примеры фотоиницированной катионной полимеризации, используемые в основном для практических целей [4—6]. Несмотря на то, что известно более двух десятков фотоиницирующих систем и фотоинициаторов катионной полимеризации [7], требованиям, предъявляемым к фотоинициаторам с практической точки зрения, отвечает сравнительно узкий круг соединений: арилдиазониевые, диарилидониевые и триарилсульфониевые соли. Последние отличаются наибольшей термической устойчивостью и сравнительно высокой активностью [3]. Однако в литературе очень мало количественных данных, характеризующих фотолиз сульфониевых солей.

Цель настоящей работы — исследовать кинетические характеристики фотолиза некоторых сульфониевых солей. Для выяснения влияния химического строения молекул инициаторов на скорость их фотолиза нами исследованы две пары соединений: первая — с различным строением анионной части молекулы (1 и 2)



вторая — с различным строением катионной части молекулы (1 и 3)

