

растает пропорционально скорости фильтрации и концентрации загрязнений в сточных водах. Установлено, что при проведении процесса очистки на двух последовательно соединенных колонках τ слоя угля в 1,85 раза больше, чем на одноколонной установке с таким же количеством угля. С учетом средней концентрации загрязнений, составляющей 20—25 и 15 мг/л для сточных вод производства препаратов «Прима-71» и «Дихлофос» соответственно, удельный расход активированного угля при оптимальной скорости фильтрации 2,0 м/ч и проведении процесса очистки на двухколонной установке составляет 0,07 и 0,10 г/л.

На основании полученных результатов произведен расчет промышленных адсорбционных фильтров и разработана безотходная технология очистки сточных вод от высокотоксичных инсектицидов и нефтепродуктов. В основе разработанной технологии лежит адсорбция загрязнений из сточных вод на активированном угле АГ-3 после предварительного отстаивания стока с целью отделения основного количества керосина и ксилола с растворенными в них инсектицидами. Данная технология отличается высокой эффективностью. Очищенная до норм ПДК вода возвращается в производство, жидкие отходы утилизируются, замена угля в адсорбционных фильтрах производится не чаще одного раза в год. Отработанный активный уголь сжигается без загрязнения атмосферы за счет улавливания хлорида водорода, который выделяется при разложении сорбированных углем хлорсодержащих инсектицидов. Технико-экономическая оценка разработанного метода очистки сточных вод показала, что он в 15 раз экономичнее метода термического обезвреживания таких стоков.

Внедрение адсорбционного метода очистки сточных вод позволит организовать на предприятиях бытовой химии природоохранную технологию производства инсектицидных препаратов в аэрозольной упаковке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды.— Л., 1982.
2. Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран Н. П. и др. Очистка питьевых и сточных вод от ядохимикатов.— Киев, 1975.
3. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли: Свойства и методы испытаний. Справочник / Под общ. ред. проф. Т. Г. Плаченова.— Л., 1972.
4. Гиренко Д. В., Клисенко А. М. Методы определения пестицидов в воде.— Киев, 1973, вып. 1.
5. Крамаренко В. Ф., Туркевич Б. В. Анализ ядохимикатов.— М., 1978.
6. Определение содержания масла и нефтепродуктов в сточных водах и их очистка: Тематическая подборка № 24-143/3-1-79. Сер. Коммунальное хозяйство.— Минск, 1979.

Поступило в редакцию
14.02.83.

ИИИ Физико-химических проблем

УДК 541.183.12 : 541.49

О. Р. СКОРОХОД, А. А. СОСНОВСКАЯ, С. Н. ДЕНИСЕНКО

ЛИГАНДООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ И КОНКУРЕНТНАЯ КООРДИНАЦИЯ ПИРИДИНА И ТИОМОЧЕВИНЫ В ФАЗЕ НАБУХШЕГО ФОСФОРНОКИСЛОГО КАТИОНИТА

Лигандная сорбция пиридина (Py) и тиомочевины (Thio) из растворов их смеси сульфокатионитом КУ-2 рассмотрена в [1]. В процессе сорбции имеет место конкурентная координация лигандов и образуются довольно устойчивые смешанные металл-пиридин-тиомочевинные комплексы. Весьма ограниченное число работ в этом направлении затрудняет понимание многих процессов, протекающих в подобных системах, и использование их в лигандообменной хроматографии [2].

В настоящей работе обсуждены результаты исследования сорбции пиридина и тиомочевины из их индивидуальных растворов и из смеси фос-

форнокислым катионитом КРФ в Н-, Cu-, Zn-, Cd-ионных формах. Сильное сродство слабокислотных катионитов к иону H^+ затрудняет получение чистых солевых форм, в связи с чем использовались смешанные водородно-солевые ионные формы. При расчете количества лиганда, координационно связанного с ионами металла, учитывалась сорбция Pu и $Thio$ Н-формой катионита. Подготовка ионита и методика эксперимента соответствовали [1, 3]. Физико-химическая характеристика полученных ионных форм катионита (табл. 1) свидетельствует о достаточно высокой емкости солевых форм фосфорнокислого катионита по отношению к Pu и $Thio$ (4—8 ммоль/г); причем, в отличие от сульфокатионита, в области изученных концентраций лигандов величины сорбции на КРФ, как правило, не превышают обменной емкости ионита. Изотермы сорбции характеризуются наличием участков насыщения. Ионит в Н-форме практически не сорбирует тиомочевину, что, видимо, связано с ее низкой основностью. Это согласуется и с принципами ЖМКО, ион H^+ является жесткой кислотой и поэтому тиомочевина, основание мягкое, не образует соответствующих комплексов. При высоких концентрациях тиомочевины в растворе в фазе набухшего Cu — Н-ионита она восстанавливает ионы Cu^{2+} , как это наблюдается и в растворах [4]. Заметим, что в присутствии тиомочевины сорбция пиридина солевыми формами ионита резко снижается, наличие Pu в меньшей мере сказывается на сорбции $Thio$.

По данным распределения Pu и $Thio$ построены кривые образования в координатах $\bar{n} - \rho[L]$, где $\bar{n}$ — среднее число лигандов, координиро-

Таблица 1

Характеристика катионита КРФ-8п

Ионная форма	Обменная емкость, мг-экв/г		Набухание в воде, г/г	Сорбция оснований при $[L]=0.7$ М, ммоль/г	
	Н—	Me—		Pu	$Thio$
Н—	7,42	—	0,86	8,0	0,0
Н— Cu—	3,66	3,06	0,35	6,4	4,8
Н— Cd—	3,35	2,90	0,31	5,1	4,0
Н— Zn—	3,21	3,36	0,27	4,9	6,6

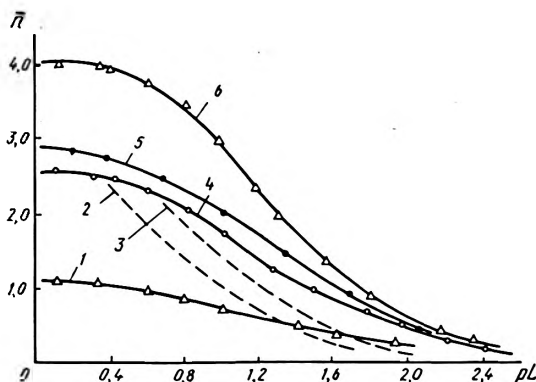


Рис. 1. Кривые образования пиридиновых (1, 2, 5) и тиомочевинных (3, 4, 6) комплексов кадмия в фазе катионита КРФ-8п (1, 4), КРС-8п (5, 6) и в водном растворе (2, 3)

ванных поном-комплексобразователем; $[L]$ — равновесная концентрация свободного лиганда (рис. 1). Рассчитанные при помощи кривых образования значения констант устойчивости комплексов пиридина и тиомочевины с различными противоионами в фазе фосфорнокислого и сульфополистирольного катионита (табл. 2) сравниваются со значениями констант устойчивости в водном растворе, приведенными в литературе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что устойчивость комплексов Pu и $Thio$ с противоионом в фазе фосфорнокислого катионита меньше, чем в сульфокатионите, однако, как правило, больше, чем в водном растворе. Меньшая устойчивость комплексов в фазе катионита КРФ по сравнению с сульфокатионитом КРС обусловлена способностью фосфорнокислых поногенных групп к комплексообразованию с ионами переходных и многих других металлов с образованием в ионите комплексных структур типа хелатов [5]. В связи с тем, что два места в координационной сфере противоионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} в фазе КРФ заняты фосфорнокислыми группами ионита, среднее число молекул Pu и $Thio$, координированных этими противоионами ($\bar{n}$), в фазе фосфорнокислого катионита меньше, чем в сульфокатионите. Так, для пиридиновых комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} в фазе КРФ $\bar{n}$ при изученных концентрациях Pu в водном растворе (до 1 М) близко к единице, а в фазе сульфокатионита $\bar{n} \sim 3$ (см. рис. 1). Величина для тиомочевинных комплексов Cd^{2+} в фазе КРФ не превышает трех, в то время как в фазе КРС в тех же условиях достигает четырех. При этом в фазе фосфорнокислого катионита образуются смешанные комплексы, одним из лигандов в которых является фиксированная группа ионита. Равновесие процесса комплексообразования в ионите определяется концентрацией лигандов во внешнем растворе и устойчивостью комплексов противоиона с фосфорнокислыми группами катионита и с молекулами сорбируемых лигандов, поэтому, например, тиомочевина, образующая более устойчивые комплексы с металлами, при достаточно высоких концентрациях в растворе (около 1 М) способ-

Таблица 2

Логарифмы констант устойчивости комплексов
в ионитах КРФ, КРС и в водном растворе

Комплексный ион	КРФ-8л	КРС-8л	Водный раствор	Ссылка
$[CdPy]^{2+}$	1,43	2,04	1,27	[7]
$[CuPy]^{2+}$	1,74	2,82	2,52	[7]
$[Cu(Py)_2]^{2+}$	2,52	4,86	4,38	[7]
$[ZnPy]^{2+}$	1,40	1,72	1,08	[7]
$[CdThio]^{2+}$	1,99	2,40	1,58	[8]
$[Cd(Thio)_2]^{2+}$	3,13	3,90	2,63	[8]
$[Cd(Thio)_3]^{2+}$	3,53	5,06	3,74	[8]
$[CuThio]^{2+}$	3,20	3,68	—	—
$[Cu(Thio)_2]^{2+}$	4,32	6,44	—	—
$[Cu(Thio)_3]^{2+}$	4,82	7,34	—	—
$[Cu(Thio)_4]^{2+}$	4,8	7,52	—	—
$[ZnThio]^{2+}$	0,70	1,14	0,50	[9]
$[Zn(Thio)_2]^{2+}$	1,17	1,98	0,82	[9]
$[Zn(Thio)_3]^{2+}$	1,69	2,61	—	—
$[Zn(Thio)_4]^{2+}$	2,04	2,89	—	—
$[CdThioPy]^{2+}$	3,03	3,89	—	—
$[Cd(Thio)_2Py]^{2+}$	4,17	4,40	—	—
$[Cu(Thio)_2Py]^{2+}$	5,53	7,50	—	—

на замещать фосфорнокислые группы нонита в координационной сфере протвинона.

Согласно полученным данным, в фазе фосфорнокислого нонита устойчивость комплексов Pu и Thio с ионом Cu^{2+} больше, чем с ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} , что наблюдается также и в фазе сульфокатионита. Комплексы тиомочевины с ионами Cu^{2+} и Cd^{2+} в фазе нонита более устойчивы, чем соответствующие комплексы пиридина.

При сорбции пиридина и тиомочевины из их смеси в фазе КРФ в принятых нами условиях получены разнолигандные комплексы состава $[\text{MeThioPu}]^+$ и $[\text{Me(Thio)}_2\text{Pu}]^+$. Как следует из кривых образования (рис. 2), при увеличении концентрации одного из лигандов в фазе нонита последовательно протекают реакции замещения и присоединения, константы равновесия которых K можно оценить следующим образом. Так, для реакции замещения $\text{RMeL}_i + \text{L}' \rightleftharpoons \text{RMeL}_{i-1}\text{L}' + \text{L}$ $\lg K_1 = pL' - pL$ при $\bar{n}_{L'} = 0,5$ и $\bar{n}_L = i - 0,5$, а для реакции присоединения $\text{RMeL}_{i-1}\text{L}' + \text{L}' \rightleftharpoons \text{RMeL}_{i-1}\text{L}'_2$ $\lg K_2 = pL'$ при $\bar{n}_{L'} = 1,5$ и $\bar{n}_L = i - 1$ и т. д.

Константы равновесия реакций комплексообразования использованы для расчета констант устойчивости смешанных комплексов $\beta_{i,j}$: $\lg \bar{\beta}_{i-1,j} = \lg K_1 + \lg \bar{\beta}_{i,0}$, $\lg \bar{\beta}_{i-1,2} = \lg K_2 + \lg \bar{\beta}_{i-1,1}$ и т. д.

Устойчивость разнолигандных комплексов пиридина и тиомочевины с протвинонами Cd^{2+} и Cu^{2+} в фазе фосфорнокислого катионита меньше, чем в фазе сульфокатионита, что наблюдалось и для однородных комплексов пиридина и тиомочевины с протвиноном (табл. 2).

Из рис. 2 видно, что Thio избирательно поглощается фосфорнокислым катионитом из смеси $\text{Thio} - \text{Pu}$, об этом же свидетельствуют и рассчитанные согласно [6, с. 19] величины прочности связи металл — лиганд в смешанных комплексах, образующихся в фазе КРФ. Так, прочность связи $\text{Cd} - \text{Pu}$ в комплексе $[\text{CdThioPu}]^+$ составляет 0,83 ккал/моль, связи $\text{Cd} - \text{Thio} - 1,29$ ккал/моль, прочность связи второй молекулы Thio

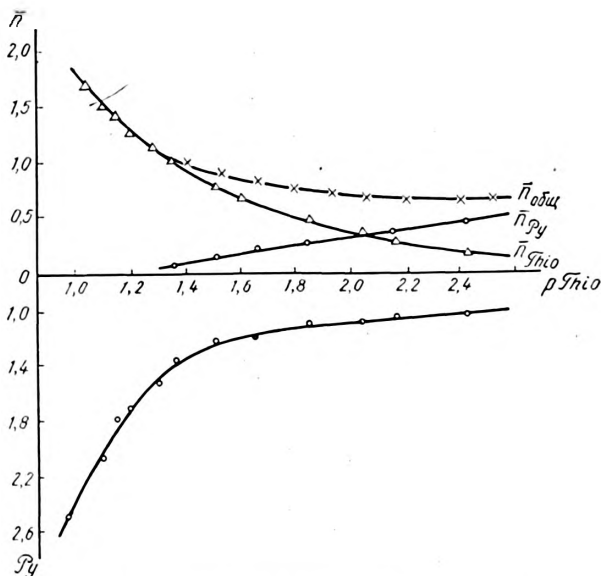


Рис. 2. Кривые образования смешанных кадмий-пиридин-тиомочевинных комплексов в фазе катионита КРФ-8п

с ионом Cd^{2+} в комплексе $[\text{Cd}(\text{Thio})_2\text{Pu}]^{+}$ составляет 0,98 ккал/моль. В фазе сульфокатионита прочность соответствующих связей больше, чем в фазе КРФ. При переходе от сульфокатионита к фосфорнокислому катиониту связь $\text{Me} - \text{Pu}$ в смешанных комплексах Pu и Thio с противоионом ослабляется в 1,5—2 раза больше, чем связь $\text{Me} - \text{Thio}$, что повышает избирательность процесса сорбции.

Фаза набухшего фосфорнокислого ионита, фиксированная группа которого способна к комплексообразованию с противоионом, оказывается, таким образом, подходящей средой для образования достаточно устойчивых не только однолигандных, но и разнолигандных комплексов пиридина и тиомочевины с противоионом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скороход О. Р., Варавва А. Г. — ЖФХ, 1976, т. 50, с. 492.
2. Римаи В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. — М., 1973.
3. Скороход О. Р., Сосновская А. А. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 2, с. 11.
4. Федорова О. С. — ЖОХ, 1954, т. 24, с. 62.
5. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). — М., 1980.
6. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах / Под ред. Я. Д. Фридмана. — Фрунзе, 1971.
7. Справочник химика. — М. — Л., 1965, т. 3.
8. Шульман В. М., Краморева Т. В. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, № 7, с. 55.
9. Краморева Т. В., Шульман В. М. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, № 8, с. 69.

Поступила в редакцию
22.03.83.

Кафедра аналитической химии

УДК 539.232+546.824:548.735

Д. М. ОВЧИННИКОВ, Т. Л. ЛУК

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

Гидролиз растворов алкоксидов титана — один из наиболее простых способов получения тонких пленок диоксида титана, применяющихся в оптике, электронике и других областях современной техники [1—3]. Однако, несмотря на обширную литературу, посвященную получению пленок этим методом, сведений о процессах, которые протекают при кристаллизации пленок, образующихся при гидролизе алкоксидов титана, и о фазовом составе пленок при различных условиях их термообработки, недостаточно. Отмечается, что в пленках, полученных гидролизом растворов тетраэтоксититана, при повышенных температурах происходит кристаллизация [4]; первые следы дифракционных колец появляются при 350 °С; при 900 °С в пленках присутствует лишь анатаз [5].

Целью данной работы явилось определение условий кристаллизации пленок, полученных гидролизом растворов алкоксидов титана, а также изучение влияния состава пленкообразующего раствора на фазовые и структурные превращения в пленках при прокаливании.

Исходными реактивами служили индивидуальные тетраэтоксититан (ТЭОТ) и тетрабутоксититан (ТБОТ) марки «ч» и 48 %-ный раствор полибутоксититана (ПБОТ) в бутаноле, содержащий, по данным анализа, 24,7 % TiO_2 , что соответствует эмпирической формуле $\text{TiO}_{1,425}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,15}$ для ПБОТ. Исследовались семь серий пленок, различающихся составом исходных растворов: 5 %-ные растворы ТЭОТ, ТБОТ, ПБОТ в абсолютном этаноле с добавками HCl (5 капель концентрированной соляной кислоты на 100 мл раствора) и без добавок (шесть серий) и 5 %-ный раствор ПБОТ в трет-бутаноле. Выбор этих растворов обусловлен прак-