

соответствующие хлоркупраты при значениях координационного числа $(n) \times 3$, но слабее – при $n \geq 3$.

SUMMARY

Systems $Cu^{2+}-Cl$ and $Cu^{2+}-Br$ were investigated by method of potentiometric titration. Possibility of approximate determination of formation constants for each individual complex compound was shown. Their values may be used for calculation of exact constants. Comparison of halogenocuprates (II) stability was effected.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А.Г. Потенціометричне вивчення рівноважних процесів при ступінчатому комплексоутворенні в системі $Cu(II)-Cu(I)-Br$ //Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія, №4. 2000. С. 18-24
2. Ахметшин А.Г., Демид А.Є., Крыськів О.С. Потенціометричне дослідження розчинів бромкупратів (I, II) // Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії. Харків КИАС, 2000. С. 162
3. Ахметшин А.Г., Крыськів О.С., Демид А.Е. Применение различных сенсоров для потенциометрического и вольтамперометрического изучения системы $Cu^{2+}-Cu^{+}-Br$ //Всероссийская конференция с международным участием “Сенсор-200”. Санкт-Петербург, 2000. С. 153
4. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М-Л.: Химия, 1964. 380 с.
5. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: Изд. ин. л-ры, 1961. 308 с.

Поступило до Редакції 11.09.2000 р.

Н.А. Васишин

Тернопільська державна медична академія ім. І.Я. Горбачевського

УДК 541.122.3

РОЗЧИННІСТЬ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛ-4,4-МЕТИЛЕН-БІС-(2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛ) У СПИРТАХ

Антиоксиданти фенольного типу продовжують зберігати своє значення як добавки до полімерних матеріалів, мастил, олив, палива, жирів. Одним з таких антиоксидантів є 4,4-метилєн-біс(2,6-ди-трет-бутилфєнол) (4,4МБФ). Для технологічного процесу його виділення кристалізацією важливою практичною характеристикою є розчинність останнього і вихідної речовини для його одержання - 2,6-ди-трет-бутилфєнолу (2,6ДТБФ). Літературні дані про фізико-хімічні властивості диалкілфєнолів і бісфєнолів досить обмежені. У роботах [1,2] описано розчинність і фазові рівноваги у системах з антиоксидантом 2,2-метилєн-біс-(6-трет-бутил-4-метилфєнолом). Розчинність окремих компонентів 2,6ДТБФ і 4,4МБФ у полярних і неполярних органічних розчинниках описано нами у роботі [3], однак, зважаючи на те, що у виробничих системах містяться одночасно обидві речовини і розчинником є пропанол-2, метою даного дослідження було вивчення розчинності бінарної системи 2,6ДТБФ-4,4МБФ у спиртах-метанолі, етанолі та пропанолі-2 при 273 К.

Для досліджень використовували 2,6ДТБФ, хроматографічно чистий; 4,4МБФ двічі перекристалізований з бензину БР-1; метанол, та пропанол-2 кваліфікації “хч”.

Вивчення розчинності проводили методом ізотермічного насичення. Точність підтримання температури $0,5^{\circ}$. Готували ненасичений розчин відомої концентрації одного компонента в заданому розчиннику і в цьому розчині розчиняли другий компонент до насичення. Після досягненні стану насичення вимірювали об’єм розчину, визначали його густину і розраховували вміст у ньому обох компонентів, виходячи з їх кількостей, витрачених на приготування розчину і досягнення стану насичення. Додатково проводили аналіз рідкої і твердої фаз хроматографічно і методом потенціометричного титрування. Для твердої фази визначали температуру плавлення.

Результати вивчення розчинності бінарної системи 2,6ДТБФ-4,4МБФ у спиртах при 273 К представлені у табл. 1-3.

Таблиця 1

Розчинність бінарної системи 2,6ДТБФ - 4,4МБФ в метанолі при 273 К

Склад насиченого розчину, мас. %			Тверда фаза
2,6ДТБФ	4,4МБФ	Метанол	
41,0	-	59,0	2,6ДТБФ
42,4	0,29	57,3	2,6ДТБФ
41,4	0,87	57,7	2,6ДТБФ + 4,4МБФ
38,5	1,72	59,8	4,4МБФ
32,3	2,01	65,7	4,4МБФ
21,5	2,32	76,2	4,4МБФ
12,4	2,60	85,0	4,4МБФ
-	3,02	97,0	4,4МБФ

Розчинність вивчалась при температурі, що допускає існування як розчину, так і твердих фаз. Як видно з табл. 1-3, при 273 К в системі є чотири області: рідкофазна, кристалізації 2,6ДТБФ, кристалізації 4,4МБФ і сумісної кристалізації 2,6ДТБФ і 4,4МБФ. Найбільшою є область кристалізації 4,4МБФ. Розчинність бінарної системи 2,6-ДТБФ-4,4-МБФ в усіх розчинниках має близькі значення; найвищою є розчинність бінарної системи у метанолі (42,3 мас. %), найнижчою - в пропанолі-2 (33,8 мас. %). Вміст 4,4МБФ в насиченому розчині значно нижчий, ніж вміст 2,6ДТБФ, що спостерігається і для розчинності індивідуальних компонентів. Підвищення вмісту 2,6ДТБФ практично не призводить до збільшення розчинності 4,4МБФ, збільшення вмісту 4,4МБФ не призводить до зростання вмісту 2,6ДТБФ. Цільовий продукт кристалізується з метанолу при вмісті 2,6ДТБФ до 41 %, з етанолу - до 37 %, з пропанолу-2 - до 33 %.

Таблиця 2

Розчинність бінарної системи 2,6ДТБФ - 4,4МБФ в етанолі при 273 К

Склад насиченого розчину, мас. %			Тверда фаза
2,6ДТБФ	4,4МБФ	Етанол	
37,2	-	62,8	2,6ДТБФ
37,6	0,50	61,9	2,6ДТБФ
37,3	1,02	61,7	2,6ДТБФ + 4,4МБФ
31,4	1,33	67,3	4,4МБФ
25,0	1,64	73,4	4,4МБФ
18,4	1,82	79,8	4,4МБФ
10,2	2,11	87,7	4,4МБФ
-	2,33	97,2	4,4МБФ

Таблиця 3

Розчинність бінарної системи 2,6ДТБФ - 4,4МБФ в пропанолі-2 при 273 К

Склад насиченого розчину, мас. %			Тверда фаза
2,6ДТБФ	4,4МБФ	Пропанол-2	
32,6	-	67,3	2,6ДТБФ
33,1	0,56	65,3	2,6ДТБФ
33,0	0,84	66,2	2,6ДТБФ + 4,4МБФ
29,8	1,56	68,6	4,4МБФ
22,3	1,68	76,0	4,4МБФ
16,6	1,64	81,8	4,4МБФ
9,1	1,78	89,1	4,4МБФ
-	1,84	99,2	4,4МБФ

Таблиця 4

Залежність розчинності бінарної системи 2,6ДТБФ – 4,4МБФ у спиртах від температури

Температура, К	Склад насиченого розчину, мас. %				Тверда фаза
	в метанолі		в пропанолі-2		
	2,6ДТБФ	4,4МБФ	2,6ДТБФ	4,4МБФ	
278	48,1	-	41,0	-	2,6ДТБФ
	44,5	3,04	38,4	2,04	2,6ДТБФ+4,4МБФ
	27,5	3,54	22,2	2,10	4,4МБФ
	-	3,79	-	2,38	4,4МБФ
283	53,2	-	45,2	-	2,6ДТБФ
	52,4	3,11	42,7	2,10	2,6ДТБФ+4,4МБФ
	28,6	3,59	23,5	2,15	4,4МБФ
	-	3,87	-	2,68	4,4МБФ
288	61,4	-	58,1	-	2,6ДТБФ
	58,7	3,05	55,4	2,12	2,6ДТБФ+4,4МБФ
	30,4	3,62	22,8	2,32	4,4МБФ
	-	3,97	-	2,94	4,4МБФ
293	66,3	-	64,3	-	2,6ДТБФ
	62,4	3,40	58,2	2,14	2,6ДТБФ+4,4МБФ
	40,2	3,80	35,0	2,65	4,4МБФ
	-	4,06	-	3,60	4,4МБФ
298	81,0	-	80,8	-	2,6ДТБФ
	78,8	4,31	78,0	3,12	2,6ДТБФ+4,4МБФ
	50,8	4,40	60,4	3,30	4,4МБФ
	25,2	4,55	24,7	3,54	4,4МБФ
	-	4,85	-	3,70	4,4МБФ

Виходячи з температурних режимів технологічного процесу одержання 4,4МБФ, доцільним було вивчення розчинності бінарних систем при температурах: 278, 283, 288, 293 і 298К. . В табл. 4 представлено залежність складу насичених розчинів в метанолі та пропанолі-2 від температури. Як показали експерименти, ізотерми розчинності при цих температурах аналогічні ізотермі при 273 К. З підвищенням температури зростає розчинність у всіх розчинниках, області існування рідкої фази та кристалізації 4,4МБФ збільшуються, області сумісної кристалізації двох компонентів та кристалізації 2,6ДТБФ відповідно зменшуються.

Виробнича суміш переважно містить 80-85% 4,4МБФ і 15-20% 2,6ДТБФ. В табл. 5 показано, при якому мінімальному вмісті розчинника відбувається кристалізація 4,4МБФ. З підвищенням температури кристалізація 4,4МБФ відбувається при меншій кількості розчинника, але ступінь чистоти цільового продукту зменшується.

Таблиця 5

Кристалізація 4,4МБФ з виробничої суміші при різних температурах

Температура, К	Вміст метанолу, мас. %	Вміст етанолу, мас. %	Вміст пропанолу-2, мас. %
273	21–26	22–28	27–32
278	17–20	19–22	22–26
283	12–15	13–16	17–20
288	8–12	10–14	12–15
293	7–10	7–10	7–8
298	3–5	4–5	4–5

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок про доцільність застосування спиртів як розчинників в процесах одержання антиоксиданту 4,4МБФ. Етанол та пропанол-2 можна рекомендувати для очищення 2,6ДТБФ перекристалізацією.

РЕЗЮМЕ

Досліджено розчинність бінарної системи 2,6-ди-трет-бутилфенол - 4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол) у спиртах: метанолі, етанолі та пропанолі-2. Визначено склад насиченого розчину, області кристалізації компонентів системи.

РЕЗЮМЕ

Исследовано розчинність бінарної системи 2,6-ди-трет-бутилфенол-4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол) в спиртах: метанолі, етанолі та пропанолі-2. Определено состав насиченого розвора, області кристалізації компонентів системи.

SUMMARY

Solubility of the system 2,6-di-tret-butylphenol-4,4-methylene-bis-(2,6-di-tret-butylphenol) in methanol, ethanol and propanol-2 have been studied. The composition of the saturated solution and fields of the crystallization have been determined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Городецкий Е.Т., Горбовой П.М., Павловский Ю.П., Бодров В.П. Исследование растворимости замещенных фенолов в изооктане // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 12. С. 33-38.
2. Городецкий Е.Т. Исследование растворимости бинарной системы 2,2-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол) - 2-трет-бутил-4-метилфенол и ее компонентов в некоторых неполярных растворителях // Нефтепереработка и нефтехимия. Киев: Наук. думка. 1988. Вып. 35. С. 63-66.
3. Василишин Н.А. Исследование растворимости 2,6-ди-трет-бутилфенола и 4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенола) в органических растворителях // Катализ и нефтехимия. 1996. № 2. С. 74-75.

Поступило до Редакції 13.10.2000 р.

А.П. Мартиненко, В.А. Копілевич*

**Кіровоградський державний технічний університет
* Національний аграрний університет, м. Київ**

УДК 547.554-386:546.48+546.74

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КСАНТОГЕНАТІВ Zn, Cd, Ni З N-ФЕНІЛ-N¹-ІЗОПРОПІЛ-п-ФЕНІЛЕНДІАМІНОМ І N, N¹-ДІФЕНІЛ-п-ФЕНІЛЕНДІАМІНОМ

В роботах [1-3] описана взаємодія ксантогенатів Zn, Cd, Ni з о-, м-, п-фенілендіаміном. Доцільним було продовжити систематичні дослідження по вивченню комплексоутворюючої здатності S-, N-вмісних органічних сполук. В даному дослідженні представлено результати спектрофотометричного вивчення комплексоутворення етил-, ізопропіл-, бутил-, гексил-(R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}) ксантогенатів Zn (II), Cd (II), Ni (II) загальної формули Me (ROCS₂)₂ з N-феніл-N¹-ізопропіл-п-фенілендіаміном (L^I) і N, N¹-діфеніл-п-фенілендіаміном (L^{II}) в області 390-800 нм на спектрофотометрі СФ-26 в кварцових кюветах (l=10 мм) при кімнатній температурі через годину після зливання розчинів вихідних компонентів. Концентрації розчинів ксантогенатів становили 3·10⁻⁴ моль/л, 1·10⁻⁴-6·10⁻³ моль/л; лігандів 1·10⁻⁴-6·10⁻³ моль/л, 5·10⁻⁴-1·10⁻³ моль/л (відповідно для методу зсуву рівноваги і ізомольярних серій). Оскільки ксантогенати вищевказаних металів внутрішньокмплесні сполуки, погано розчинні в воді, експеримент проводили в органічних розчинниках (ацетон, бензол, хлороформ). В роботі використали аміни марки "х.ч." Ксантогенати металів отримували за методикою [5]. Ідентифікацію їх проводили хімічним, рентгенографічним,