ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.288.4

А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Pt (IV) С ОКСИМОМ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА

Ранее мы показали возможность комплексообразования солей двухвалентных металлов: Ni, Co, Mn с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона [1].

В продолжение исследований нами спектрофотометрически была изучена возможность ком-

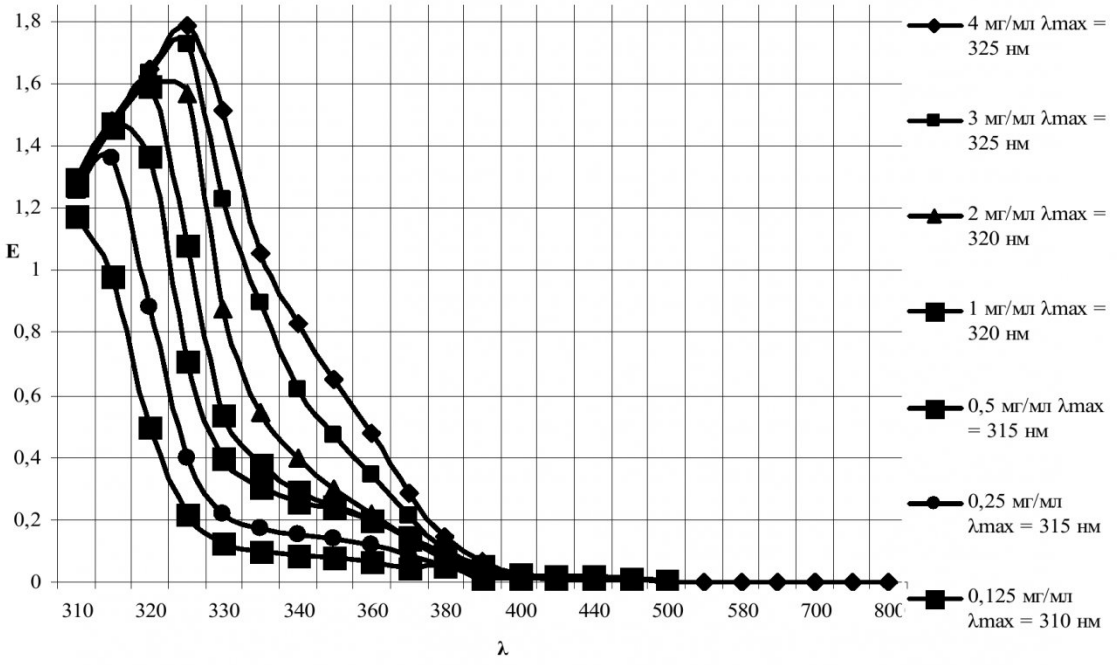

Рис. 1. Спектры поглощения оксима в этаноле различной концентрации, мг/мл

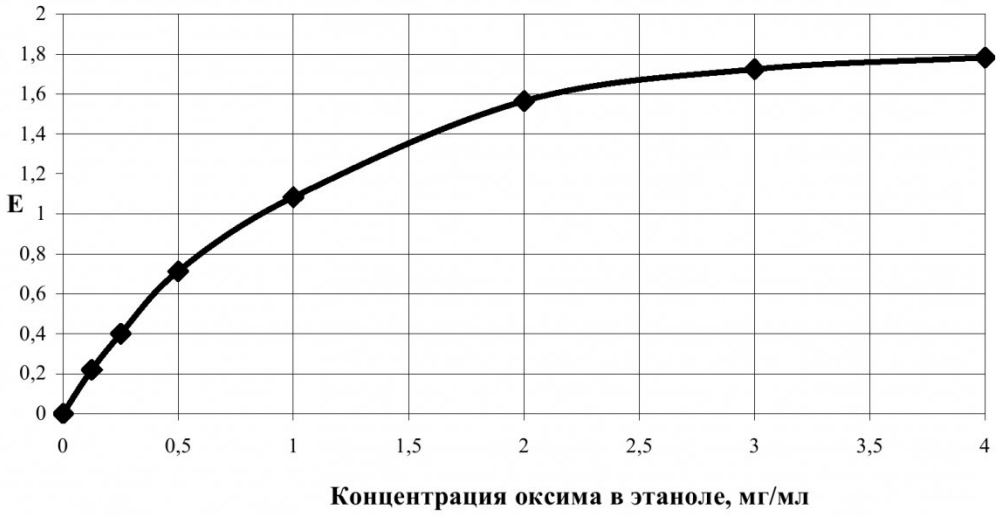

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации оксима

Таблица 1. Характеристика изучаемых растворов

№	С(оксима), мг/мл	С($PtCl_4$), мг/мл	Количество капель $NH_3 \cdot H_2O$	λ_{max}	$E_{при\ \lambda\ max}$
1	2	2	5	345	2,112
2	2	–	–	320	1,597
3	–	2	5	Плечо 310	1,003

Таблица 2. Характеристика изучаемых растворов

№	С(оксима), мг/мл	С ($Na[PtCl_6]$), мг/мл	Количество капель $NH_3 \cdot H_2O$	λ_{max}	$E_{при\ \lambda max}$
1	2	2	5	345	2,113
2	2	–	–	320	1,597
3	–	2	5	плечо 315	1,277

плексообразования хлорида платины (IV) с оксимом в этаноле, учитывая, что комплексы платиновых металлов среди многочисленных комплексных соединений занимают особое место.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использованы: оксим, полученный взаимодействием 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона с гидроксиламином по методике [2], гексахлороплатинат натрия и хлорид платины (IV), полученный разложением платинохлористоводородной кислоты [3-5], этанол 96% (как растворитель и в качестве раствора сравнения), $NH_3 \cdot H_2O$ (концентрированный раствор).

Электронные спектры поглощения комплекса Pt^{4+} с оксимом в качестве лиганда снимали на фотометре КФК-3-01 в области спектра 310-600 нм.

Обсуждение результатов

Оптическая плотность растворов при длине волны больше, чем 600 нм незначительна, поэтому спектры поглощения приведены до 700 нм.

Вначале были сняты спектры поглощения растворов оксима разной концентрации в этаноле (рис.1) от 4 мг/мл до 0.125 мг/мл.

С уменьшением концентрации оксима наблюдается уменьшение оптической плотности и смещение максимума длины волны в сторону меньших волн.

На рис. 2 приведена зависимость оптической плотности от концентрации оксима при длине волны 325 нм. Зависимость нелинейная, так как при больших концентрациях оксим образует димеры и тримеры [6]. Для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация оксима 2 мг/мл.

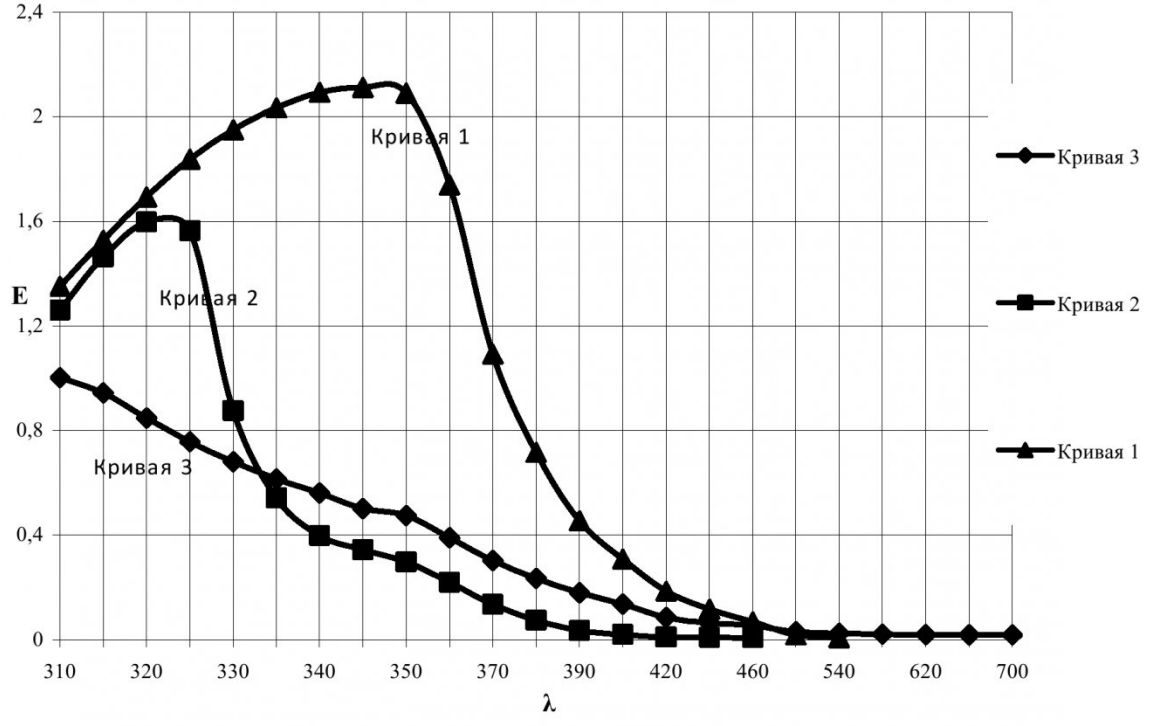

Рис. 3. Спектры поглощения комплекса оксима с хлоридом платины (IV)

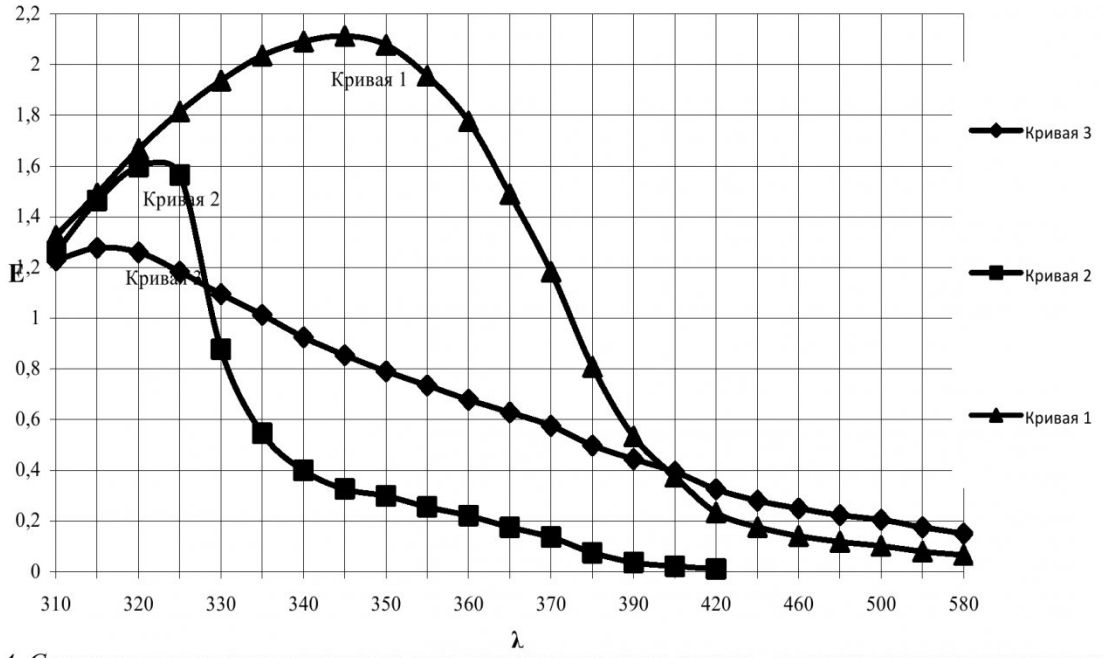

Рис. 4. Спектры поглощения растворов поглощения комплекса оксима с гексахлороплатинатом натрия

При этой концентрации оксима в этаноле еще наблюдается зависимость оптической плотности от концентрации и величина оптической плотности достаточно большая.

Далее были сняты спектры поглощения растворов, характеристика которых приведена в табл. 1 и 2.

Спектры растворов, приведенных в табл. 1, представлены на рис. 3.

Холостой опыт (кривая поглощения 3) показывает, что $PtCl_4$ в этаноле с добавлением аммиака не имеет максимума поглощения в интервале 310 – 450 нм, наблюдается плечо с оптической плотностью 1,003 при 310 нм. Раствор оксима в этаноле (кривая поглощения 2) имеет максимум поглощения при длине волны 320 нм. Смесь оксима

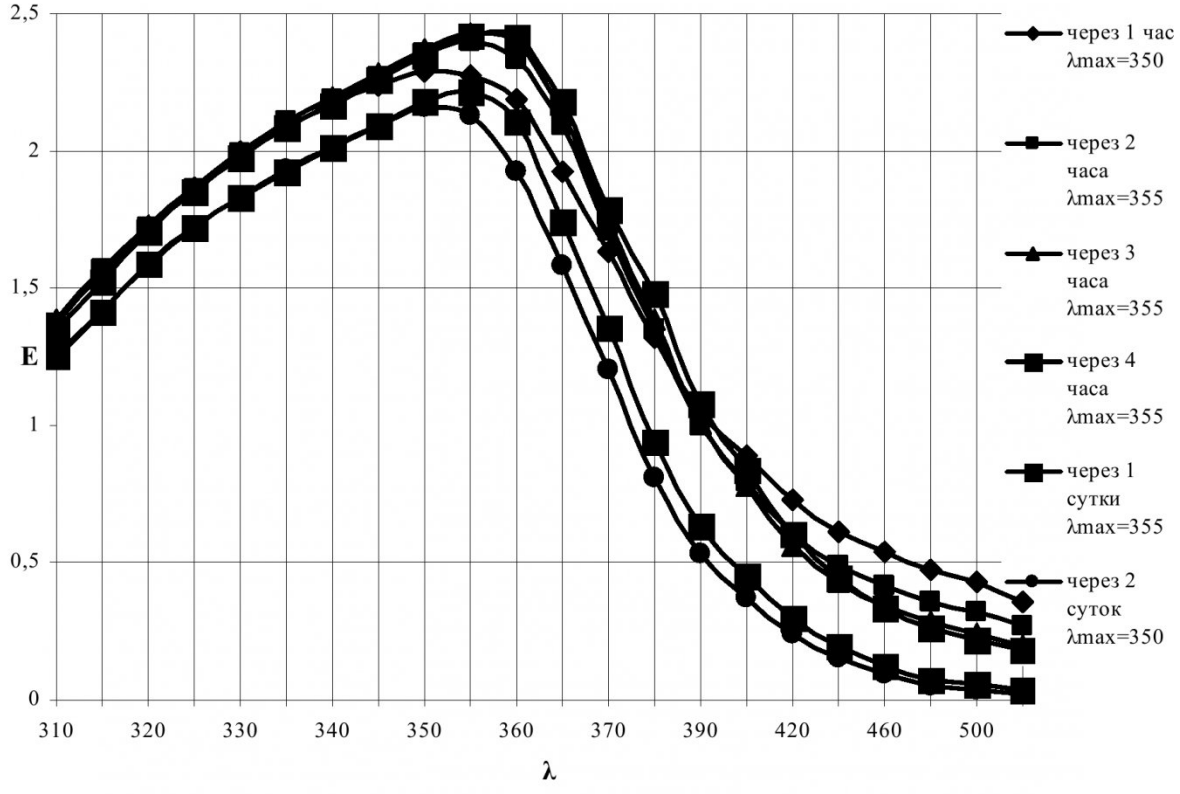

Рис. 5. Устойчивость комплекса Pt (IV) с оксимом в качестве лиганда

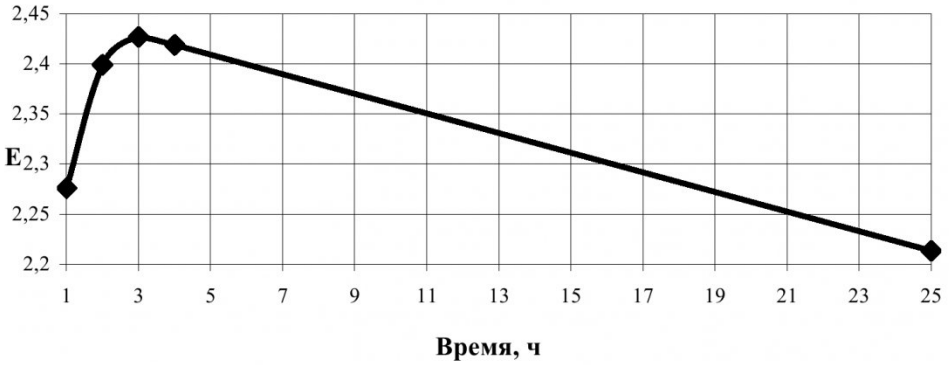

Рис. 6. Зависимость изменения оптической плотности комплекса Pt (IV) с оксимом в качестве лиганда от времени

с солью $PtCl_4$ с добавлением аммиака (без аммиака комплексообразование не идет) имеет максимум поглощения при 345 нм и оптическую плотность 2,112. Из сравнения кривых поглощения получаем, что добавление соли $PtCl_4$ (в присутствии аммиака) смещает максимум поглощения в батохромную область и увеличивает оптическую плотность раствора. Это свидетельствует о том, что в системе образуется комплекс, Pt (IV) выступает в роли комплексообразователя, а молекулы оксима в роли лигандов.

На рис. 4 приведены электронные спектры поглощения комплекса оксима с гексахлороплатинатом натрия.

Холостой опыт (кривая поглощения 3) показывает, что гексахлороплатинат натрия в этаноле с добавлением аммиака имеет максимум поглощения при 315 нм. Раствор оксима в этаноле (кривая поглощения 2), как и на рис. 4, имеет максимум поглощения при длине волны 320 нм. Смесь оксима с гексахлороплатинатом натрия с добавлением аммиака (кривая поглощения 1) имеет максимум поглощения при 345 нм и оптическую плотность 2,113.

Добавление к оксиму гексахлороплатината натрия в присутствии аммиака смещает максимум поглощения с 320 нм до 345 нм, что свидетельствует, как и ранее, об образовании комплекса оксима с Pt(IV).

Из сравнения кривых 1 на рис. 3 и рис. 4 видно, что природа реагентов (гексахлороплатинат натрия и хлорида платины (IV)) не влияет на комплексообразование (длина волны и оптическая плотность одинаковы).

Были проверены устойчивости комплексов во времени. Были сняты спектры поглощения раствора (рис. 5), содержащего оксим (С = 1,4 мг/мл), Pt^{4+} (С = 2,2 мг/мл) и аммиак.

Соотношение оксима:платины: 1:1. Из рисунка видно, что с течением времени кривые поглощения смещаются вниз, т. е. оптическая плотность растворов уменьшается. Длина волны в максимуме спектра поглощения составляет 350 – 355 нм. Видно, что с увеличением в растворе количества платины по сравнению с раствором 1 (таблица 1) спектр поглощения еще больше смещается в сторону больших длин волн.

На рис. 6 приведена зависимость оптической плотности от времени при λ_{max} = 355 нм. Из рисунка видно, что в течение 3 часов происходит накопление комплексов оксима с платиной, а затем медленное уменьшение их количества в течение 3 суток. При этом оптическая плотность падает от 2,427 до 1,851.

Таким образом, спектрофотометрическое исследование показывает, что Pt (IV) образует достаточно устойчивый комплекс с оксимом в этаноле в присутствие аммиака.

Состав полученного осадка анализировали на содержание хлора и оксима. Содержание хлора в фильтрате устанавливали согласно методике [7], а по разнице хлора в исходном соединении и полученном в фильтрате определяли наличие хлора в соединении.

Содержание оксима определяли путем разложения полученного соединения в кислое среде (pH~3), в результате чего оксим выпадает в виде осадка.

Данные химического анализа на оксим и хлор полученного соединения позволяют предположить состав $PtCl_2$(оксим)$_2$, а магнитная восприимчивость подтверждает, что платина в этом соединении четырехзарядная.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Суховерская А.В.* Получение и исследование комплексных соединений никеля(II) и кобальта(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона / Т.Г. Черкасова, А.В. Суховерская, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т.48. – № 12. – С. 43-44.

2. *Суховерская А.В.* Синтез и кристаллическая структура 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-

изоксазолинов / А.В. Суховерская, Т.Г. Черкасова, Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова // Естеств.и технич. науки. – 2005. – № 6(20). – С. 48-53.

3. *Ахметов, Н.С.* Неорганическая химия: учебное пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1975. – 648 с.

4. *Глинка, Н.Л.* Неорганическая химия: учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл – пресс, 2004. – 676 с.

5. http://www.kontren.narod.ru/x_el/info78.htm

6. *Курчи, Г.А.* Самооссациация оксимов и структура полосы υ(ОН…) в ИК спектрах / Г.А. Курчи, Л.М. Зимина // Журн. структурн. химии. - 1988. – Т. 29. – №4. – С.70-74.

7. *Шарло, Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия. 1965. – 976 с.

Авторы статьи:

Малюта
Надежда Григорьевна,
канд.хим.наук, доцент
каф. технологии основного органического синтеза
КузГТУ
Тел.: 8-905-964-36-58

Суховерская
Алена Владимировна,
канд.хим.наук, ассистент
каф.общей и биоорганической химии КемГМА
Тел.: 8-905-968-69-44
E-mail: cav-79@yandex.ru

Чурилова
Нина Николаевна
канд.хим.наук., доцент
каф. химии и технологии неорганических веществ
КузГТУ
Тел.: 8-905-913-50-94

Ким
Нина Михайловна,
канд.хим.наук., доцент
каф. технологии переработки пластических масс
КузГТУ
Тел.:: 8-913-297-31-98

УДК 662.741

О.О. Кудерская, А.Н. Заостровский

ВЫБОР МЕТОДА ДРОБЛЕНИЯ УГЛЕЙ ДЛЯ КЕМЕРОВСКОГО ОАО «КОКС»

Качество полученного кокса зависит в значительной мере от подготовки углей и правильности составления угольной шихты. Для получения качественного кокса необходимо провести предварительную подготовку угольного материала к процессу коксования. Подготовка углей к коксованию включает ряд технологических процессов: обогащение, усреднение состава углей, дробление, грохочение, дозирование, уплотнение, сушку и др. Одно из основных требований к качеству кокса – высокая прочность при достаточной крупности.

При выборе схемы подготовки углей к коксованию необходимо стремиться, прежде всего, к получению кокса наивысшего качества. Качество кокса будет тем выше, чем однороднее шихта по составу частиц угля. Однако уголь сам по себе не является однородным продуктом, и его различные составляющие имеют очень разную прочность. В результате в процессе дробления с применением механического воздействия мелочь неизбежно образуется как во время добычи, так и при дроблении и, как следствие, при дроблении наименее прочные компоненты имеют тенденцию концентрироваться в мелких классах, а другие в крупных. Выявлено, что зольность всегда значительно повышается в мелкой фракции. Иногда отмечается увеличение зольности на 1-2 единицы в самом крупном классе. Это объясняется присутствием случайно попавшей породы.

Частицы отощающего угля, имеющие меньший выход летучих веществ и пониженную спекаемость, должны более тонко дробиться по сравнению с углями других марок. Особенно тонко должны быть раздроблены минерализованные частицы шихты. Они не спекаются и около них в процессе коксования возникают трещины, понижающие качество кокса. С другой стороны, передрабливание угольных частиц ведет к образованию большого количества пыли, приводит к значительному увеличению удельной поверхности, уменьшению насыпной плотности шихты и к понижению ее спекаемости. Все это указывает на то, что схема дробления углей должна выбираться, прежде всего, с учетом распределения минеральных примесей в угольных частицах.

В России [1] широкое распространение получили две схемы подготовки углей к коксованию: схема ДШ (дробления шихты) и схема ДК (дробления компонентов). Выбор схемы подготовки углей (см. рис.) зависит, прежде всего, от качества применяемых для приготовления шихты углей и от имеющегося на предприятии технологического оборудования. Следует отметить, что обычные способы подготовки угольной шихты измельчением по схемам ДШ, ДК (ГДК) и др. имеют общий недостаток - неблагоприятный характер распределения угольного материала: в крупных классах сосредоточивается труднодробимая порода, минерализованная и дюритовая часть углей, которая отрицательно влияет на ход процессов в основных стадиях спекания и коксообразования: повышает неоднородность пластической массы, её газопроницаемость, определяет повышенные внутренние напряжения в коксуемом массиве, ослабляет структуру кокса.

По капитальным вложениям на строительство и эксплуатационным расходам преимущества имеет технология избирательного дробления с