

An expression for the number of packing ways of particles with a discrete distribution of orientations in the cubic lattice has been obtained by the generalization of the Flory-Di Marzio's method. The parameters of the phase transition of the nematic liquid crystal-isotropic liquid have been evaluated depending on the dimensions of the elementary cells and the ratio of the particle axes. It has been found that the nematic phase becomes more stable as the dimensions of the elementary cell are diminished.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys., 35, 658 (1961).
2. R. Alben, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 13, 193 (1971).
3. M. A. Cotter, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 35, 33 (1976).
4. C. S. Shih, R. Alben, J. Chem. Phys., 57, 3055 (1972).
5. P. J. Flory, Proc. Roy Soc., A234, 73 (1956).
6. S. K. Mitra, A. R. Allant, J. Phys., C12, 2261 (1979).
7. F. H. Ree, W. G. Hoover, J. Chem. Phys., 40 939 (1964).
8. M. A. Cotter, J. Chem. Phys., 66, 1098 (1977).

УДК 547.361 : 546.214 : 628.515 : 531.3

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРБУТЕНОЛА ОЗОНОМ  
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Т. Ш. СЕВОЯН, Ж. И. АБРАМЯН и Дж. П. АВЕТИСЯН

Научно-производственное объединение «Наирят», Ереван

Поступило 25 XII 1980

Изучена кинетика окисления 3-хлор-2-бутен-1-ола (ХБОЛ) озоном в водной среде. Определены константы скорости реакции при различных температурах и энергия активации. Продуктами окисления являются уксусная и гликолевая кислоты,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$ . Расход озона на окисление 1 моля ХБОЛ составляет 1 моль.

Рис. 3, табл.1, библи. ссылок 6.

Озонирование является одним из наиболее эффективных методов очистки производственных сточных вод. Несмотря на это в литературе почти отсутствуют данные о кинетике реакции озона с различными органическими соединениями в водных средах.

Настоящее сообщение посвящено изучению кинетики реакции озона с водным раствором ХБОЛ, являющимся одним из основных компонентов загрязнений сточных вод производства дихлорбутадиена—сомономера, при получении хлоропреновых каучуков.

## Экспериментальная часть

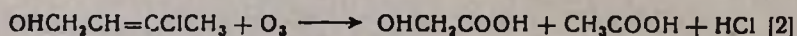
Озон получали при помощи генератора ЛГО-15. Хлорбутенол, синтезированный из 1,3-дихлор-2-бутена, использовали непосредственно после перегонки (т. кип.  $157\text{--}158^\circ/680\text{ мм}$ ). Основное содержание 97% (ГЖХ).

Озонирование проводили в стеклянном реакторе барботажного типа, снабженном рубашкой для термостатирования и впаянным в нижнюю часть фильтром Шотта № 2. Озонированию подвергали 1 л водного раствора ХБОЛ (0,001—0,01 моль/л). Для достижения стационарного состава озонкислородной смеси в течение 15 мин после включения озонатора ее направляли в сбросную емкость, затем в реактор. Этот момент принимали за начало реакции. Удельная скорость подачи газовой смеси 0,01—0,015 л/с. Заранее был определен интервал скорости подачи газа, обеспечивающий проведение опытов в кинетической области. Скорость реакции определяли сравнением содержания озона в газовой смеси на входе и выходе из реактора. Анализ озона проводили йодометрически.

За ходом исчезновения ХБОЛ и образования уксусной кислоты следили хроматографически на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором. Количество гликолевой кислоты определяли взвешиванием после ее выделения из проозонированного раствора [1].

### Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображена типичная кривая зависимости содержания озона в газовой смеси на выходе из реактора ( $[O_3]_r$ ) от времени (кр. 2). Концентрация озона в газовой смеси, входящей в реактор ( $[O_3]_o$ ), в течение всего опыта сохранялась практически постоянной, а концентрация ХБОЛ уменьшалась (кр. 3), что приводило к пропорциональному уменьшению общей скорости процесса и увеличению концентрации озона в газовой смеси, выходящей из реактора. Из рис. 1 видно, что в течение почти всего времени реакции  $[O_3]_r$  очень мала, и существенные изменения наблюдаются лишь вблизи полного расходования ХБОЛ. Площадь, ограниченная линией  $[O_3]_o$ , кр. 2 и осью ординат, эквивалентна количеству поглощенного озона. На ее основе определяли стехиометрические коэффициенты. На 1 моль ХБОЛ при его окислении в водной среде расходуется  $1 \pm 0,2$  моля озона. Этот факт говорит в пользу протекания реакции



без учета окисления продуктов, образовавшихся после расщепления промежуточного озонида.

Следует заметить, что зависимость  $[O_3]_r$  от времени (рис. 1) зависит от условий реакции (концентрации ХБОЛ и  $O_3$ ). В то время как при достаточно малых исходных концентрациях ХБОЛ расход озона на окисление продуктов расщепления озонида практически равняется нулю, при  $[ХБОЛ] > 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л окисление промежуточных продуктов становится заметным и наблюдается нарушение простого закона. В качестве примера на рис. 2 показаны кривые изменения концентраций ХБОЛ, уксусной и гликолевой кислот в зависимости от времени контакта исходного раствора с озон-кислородной смесью. Чтобы избежать наложения взаимодействия промежуточных продуктов с озоном на результат исследования первичной реакции, кинетику изучали по началь-



ным скоростям, определенным по  $[O_3]_r$  в первые 3—4 мин. Константу скорости ( $k$ ) вычисляли по формуле

$$k = \frac{W([O_3]_0 - [O_3]_r)}{\alpha [ХБОЛ] [O_3]_r}$$

где  $W$  — удельная скорость подачи газовой смеси в реактор, л/с на л раствора;  $\alpha$  — коэффициент Генри [2].

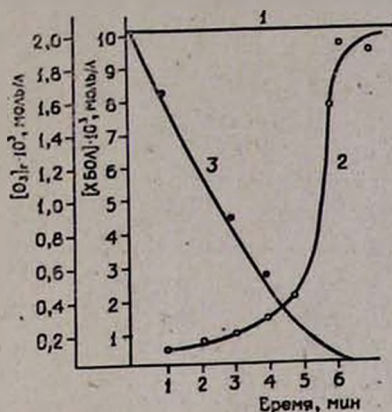


Рис. 1. Окисление хлорбутенола озонном в водном растворе,  $[ХБОЛ] = 0,01$  моль/л,  $T = 30^\circ$ . Концентрации: 1 — озона в газовой смеси на входе в реактор ( $[O_3]_0$ ), 2 — озона на выходе из реактора ( $[O_3]_r$ ), 3 — хлорбутенола.

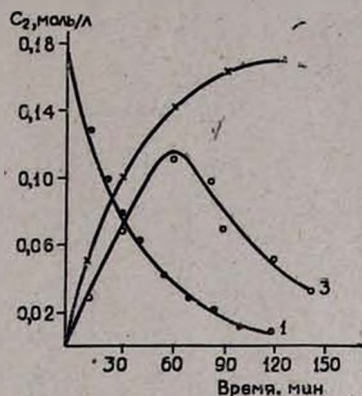
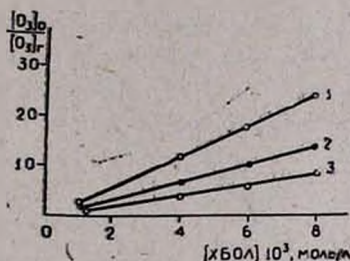


Рис. 2. Изменение концентрации хлорбутенола (кр. 1), уксусной (кр. 2) и гликолевой кислот (кр. 3) в зависимости от времени контакта с озонно-кислородной смесью ( $[ХБОЛ]_{исх} = 0,1$  моль/л,  $T = 25^\circ$ ).

В работе [2] такой подход был применен для расчета  $k$  реакции озона с олефинами. В подтверждение справедливости применения уравнения скорости второго порядка для определения  $k$  производили графическое построение зависимости  $[O_3]_0/[O_3]_r$  от  $[ХБОЛ]$  (рис. 3).

Рис. 3. Зависимость  $\frac{[O_3]_0}{[O_3]_r} = f[ХБОЛ]$ .

1 — при  $30^\circ$ , 2 —  $15^\circ$ , 3 —  $0^\circ$ .



В таблице приведены значения константы скорости, полученные при различных температурах реакции.

Как видим, значения констант скорости окисления ХБОЛ озонном большие. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель составляют 32,24—34,75 кДж/моль и  $1,17 \cdot 10^8$  л/моль·с, соответственно.

Результаты наших исследований показали, что наличие хлора в молекуле 2-бутена резко снижает скорость окисления (константа скорости окисления 2-бутена в растворе  $CCl_4$  составляет 40 000 л/моль·с [2]), что согласуется с [2—4].

Полученные данные показывают, что ХБОЛ разрушается довольно быстро при контактировании с озоном. Хлор при этом отщепляется в виде  $\text{Cl}^-$  с образованием  $\text{HCl}$ . Другие продукты окисления ХБОЛ—уксусная и гликолевая кислоты, как известно, хорошо поддаются биоокислению [5]. Исходя из полученных результатов очистку сточных вод можно вести в условиях поглощения 1 моля озона на 1 моль ХБОЛ. Эти данные важны при определении технико-экономических показателей процесса.

Таблица

Константы скорости реакции озона с ХБОЛ  
 $([\text{O}_3]_0 = 1,98 - 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, W = 0,0125 \text{ л/с})$

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\alpha$ | $[\text{ХБОЛ}] \cdot 10^{-3}, \text{ моль/л}$ | $[\text{O}_3] \cdot 10^{-4}, \text{ моль/л}$ | $k, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ |
|---------------------|----------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 46                  | 0,13     | 8,076                                         | 0,76                                         | 301,24                             |
| 30                  | 0,23     | 8,085                                         | 0,85                                         | 151,30                             |
| 0                   | 0,32     | 8,230                                         | 2,30                                         | 35,65                              |
| 45                  | 0,13     | 48,013                                        | 0,13                                         | 301,26                             |
| 30                  | 0,23     | 48,015                                        | 0,15                                         | 149,65                             |
| 15                  | 0,26     | 48,026                                        | 0,26                                         | 75,80                              |
| 15                  | 0,26     | 8,145                                         | 1,45                                         | 75,40                              |
| 0                   | 0,32     | 48,045                                        | 0,45                                         | 35,55                              |

### ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՈԼԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՕՋՈՆՈՎ ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ք. Շ. ՍԵՎՈՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱՐԱՋԱՄՅԱՆ և Զ. Փ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է 3-քլորբուտեն-2-ոլ-1 օքսիդացման կինետիկան օզոնով ջրային միջավայրում:*

*Որոշված է ռեակցիայի արագության հաստատունը տարբեր ջերմաստիճաններում և ակտիվացման էներգիա:*

*1 մոլ քլորբուտենոլի օքսիդացման համար ծախսվում է 1 մոլ օզոն: Օքսիդացման վերջանյութերը հանդիսանում են քացախաթթուն և գլիկոլաթթուն:*

### KINETICS OF CHLOROBUTENOL OXIDATION WITH OZONE IN AQUEOUS MEDIA

T. Sh. SEVOYAN, G. I. ABRAMIAN and J. P. AVETISSIAN

The oxidation kinetics of 3-chlorobutene-2-ol-1 with ozone in an aqueous medium has been studied. The activation energy and the rate constants have been measured at various reaction temperatures. One mole of ozone was consumed for the oxidation of one mole of chlorobutenol. Acetic, hydrochloric and glycolic acids have been identified as the oxidation products.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. И. Абрамян, Т. Ш. Севоян, Дж. П. Аветисян, Арм. хим. ж., 34, 247 (1981).
2. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, Изд. «Наука», М., 1974.
3. D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic, J. Am. Chem. Soc., 90, 4248 (1968).
4. K. Griesbaum, P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., 98, 2877 (1976).
5. ПДК вредных веществ в воздухе и воде, Изд. «Химия», Л., 1975, стр. 292.

УДК 546.59+543.25+688.8

## ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

### V. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Г. Г. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1980

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие золота (III) с тетраметилтионином (ТМТ). Титрование можно проводить в 0,1 *н* хлориде натрия или соляной кислоте как по катодному току золота (III) и ТМТ при +0,2 В, так и по току окисления реагента при +1,6 В. Оптимальными условиями определения  $1 \cdot 10^{-3}$  —  $1,7 \cdot 10^{-5}$  М растворов золота являются 0,1 *н* NaCl и 0,1 *н* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Найдено стехиометрическое отношение золота (III) к ТМТ, равное 1 : 1. Изучено влияние посторонних ионов. Метод применен к анализу золотосодержащей руды.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Тетраметилтионин (ТМТ), как и другие органические красители, успешно применяется в экстракционно-абсорбциометрическом анализе для определения микрограммовых количеств золота. Литературные данные о применении ТМТ как титрующего раствора в осадительном титровании золота (III) амперометрическим методом отсутствуют. Данное исследование проведено с целью расширения возможности применения ТМТ как титрующего реагента для амперометрического определения золота (III), основанного на реакции осадкообразования.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Запасной раствор ТМТ готовили согласно методике [1], раствор золота (III)—растворением навески  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 0,1 *н* хлориде натрия. Амперометрическое титрование золота (III) проводили на собранной установке с применением платинового микроэлектрода. Электродом сравнения служил ртутно-иодидный электрод. Титрование проводили при комнатной температуре.

С целью выбора подходящего потенциала, обуславливающего диффузионный ток, изучены вольт-амперные характеристики участвующих в реакции компонентов  $[\text{AuNaI}_4]^-$  и ТМТ на различных фонах. Данные исследования, приведенные на рис. 1, сняты на фоне 0,1 *н* NaCl и 0,1 *н*