

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЮГО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

АГЕЕВА ЛИЛИЯ СЕРГЕЕВНА

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОЛОВА
И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕГО ОКСИДОВ С КИСЛОТАМИ
В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Иванов А.М.

Курск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Физико-химические и макрокинетические аспекты гетерогенных процессов окисления металлов и взаимодействия их оксидов с кислотами	10
1.2 Способы получения наиболее важных солей олова минеральных и карбоновых кислот	24
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	29
2.1 Характеристика используемых реактивов и оборудования	29
2.2 Реактор – бисерная мельница вертикального типа: методика выполнения эксперимента.....	33
2.3 Пооперационные схемы выполнения эксперимента	35
2.4 Методы аналитического контроля при проведении эксперимента	41
2.5 Статистическая обработка результатов измерений.....	42
2.6 Идентификация оловосодержащих соединений, образующихся в ходе гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами	43
ГЛАВА 3. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОЛОВА В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ.....	54
3.1 Гетерогенные процессы окисления олова в водных и водно-солевых растворах соединениями меди (II) в присутствии минеральных кислот	54
3.2 Гетерогенные процессы окисления олова в органических и водно-органических средах	64
3.2.1 Окисление олова соединениями меди (II) в присутствии кислоты	64
3.2.2 Окисление олова в присутствии йода	69
3.2.2.1 Специфика макроциклической стадии окисления олова йодом	69
3.2.2.2 Влияние природы расходуемого окислителя на процесс окисления олова	76
3.2.2.3 Фториды олова (IV) как расходуемые окислители олова.....	90
3.3 Выводы и рекомендации по главе 3	95

ГЛАВА 4. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА И СОЛЕЙ ОЛОВА (II) С КИСЛОТАМИ И СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ (II)	96
4.1 Взаимодействие соединений олова (II) с карбоновыми кислотами	96
4.2 Процессы взаимодействия продуктов окисления металлического олова с карбоновыми кислотами и процессы окисления соединений олова (II) соединениями меди (II) в органических средах.....	111
4.3 Выводы и рекомендации по главе 4	121
ГЛАВА 5. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА ОЛОВА (IV) С КИСЛОТАМИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ	122
5.1 Взаимодействие оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами	123
5.2 Взаимодействие оксида олова (IV) с минеральными кислотами.....	129
5.3 Выводы и рекомендации по главе 5	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Металлы и сплавы широко используются в качестве основных конструкционных материалов, которые могут быть подвержены разрушениям под воздействием химических факторов [1]. Необходимо знать, какие физико-химические закономерности лежат в основе таких процессов, однако без выявления базовых особенностей химического взаимодействия металлов с водными и неводными средами в присутствии реагентов различной природы данная проблема практически неразрешима. В этой связи изучение гетерогенных процессов окисления металлов, а также реакций их оксидов с кислотами – актуальное направление научных исследований. Анализ данных литературы, касающихся макрокинетики гетерогенных процессов окисления Cu, Zn, Al, Mn, Fe и Ni, а также взаимодействия продуктов окисления этих металлов, прежде всего оксидов, с кислотами [2-17], показывает – наряду с общими аспектами немаловажны и индивидуальные физико-химические особенности их протекания.

В настоящей работе объектом исследования является металлическое олово и его оксиды, которые по химической природе заметно отличаются от изученных ранее металлов и их оксидов, а это, несомненно, влияет на макрокинетические характеристики протекания гетерогенных процессов с участием олова. Таким образом, данное исследование не только расширяет представления о механизме взаимодействия металлов с водными и органическими средами в присутствии окислителей и кислот, а также реакций оксидов металлов с кислотами, но и открывает новые возможности получения соединений олова.

Цель диссертационной работы – установление макрокинетических закономерностей и механизмов сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в присутствии соединений меди (II) и йода, а также взаимодействия оксидов олова с минеральными и органическими кислотами в водных, водно-органических и органических средах.

Для этого решались следующие задачи:

1. Экспериментальное изучение макрокинетики расходования реагентов как в гетерогенных процессах окисления олова, так и взаимодействия его оксидов в водных, водно-органических и органических средах в присутствии ряда минеральных и органических кислот.

2. Анализ найденных макрокинетических зависимостей расходования реагентов и определение, на этой основе, лимитирующих стадий и механизма сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах, содержащих соединения меди (II) и йода в качестве регенерируемых окислителей. Установление зависимости степени превращения олова от природы и концентрации окислителя, типа растворителя, природы и содержания добавок органических веществ.

3. Расчет коэффициентов массопередачи $k_{эфф}$, характеризующих лимитирующие стадии сложных химических гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия оксидов олова (II) и олова (IV) с карбоновыми кислотами, в зависимости от различных факторов процесса.

4. Определение технических условий получения солей олова (II) и (IV), в качестве целевых химических продуктов, на основании установленных макрокинетических закономерностей и механизмов сложных химических гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с минеральными и органическими кислотами.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые установлены макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии минеральных и органических кислот и двух окислителей: расходуемого и регенерируемого (йод, соединения меди (II)).

2. Показано, что в ходе сложного химического гетерогенного процесса окисления олова с использованием двух окислителей реализуется макроциклическая стадия, в результате которой непосредственный окислитель металла регенерируется за счет восстановления расходуемого окислителя. В случае йода обра-

зуются йодиды олова (II) и (IV), что замедляет оборот йода в макроциклической стадии и увеличивает продолжительность протекания процесса.

3. Введение стимулирующих добавок органических веществ различной природы оказывает непосредственное влияние на макрокинетические характеристики сложного химического гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (II) с минеральными и органическими кислотами, а также на состав и выход целевого продукта.

4. В сложном химическом гетерогенном процессе взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными и органическими кислотами, который лимитируется доставкой кислоты в зону реакции, химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические, а именно: растворимость реагентов и продуктов реакции, степень сорбции, величина рабочей поверхности.

Практическая значимость. На основе установленных макрокинетических закономерностей и механизмов исследованных сложных химических гетерогенных процессов разработаны физико-химические основы новых запатентованных селективных способов получения солей олова (II) и (IV), которые могут быть использованы при разработке технологических процессов их производства.

Степень разработанности темы. Работа представляет собой законченное научное исследование в области макрокинетики гетерогенных процессов химического взаимодействия металлов с водными и неводными средами в присутствии реагентов различной природы. В частности, установлены макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии двух окислителей: расходоуемого и регенерируемого в ходе макроциклической стадии, а также взаимодействия оксидов олова (II) и (IV) с минеральными и органическими кислотами. На основании проведенных исследований разработаны физико-химические основы и запатентованы новые селективные способы получения солей олова.

Методология и методы исследования. Экспериментальные исследования выполнены с привлечением, в качестве химического реактора, бисерной мельницы вертикального типа, снабженной скоростной мешалкой. В ходе процесса ис-

пользован кинетический метод исследования с текущим контролем расходования реагентов и накопления продукта реакции. Динамика изменения состава продуктов химического процесса оценивалась методом «одна точка – один опыт». Выходной контроль включал определение средней молекулярной массы получаемых продуктов по данным волюмометрического анализа. Для идентификации полученных оловосодержащих соединений использовали также современные физико-химические методы: ИК-Фурье спектроскопию, рентгенофазовый анализ и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов, представленных в работе, обеспечена совокупностью методов исследования, контроля и использованного современного оборудования для реализации волюмометрических методов анализа, ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Оценка результатов измерений проведена с привлечением методов математической статистики.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационных исследований представлены на международных и всероссийских конференциях: III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); III Международной научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг» (Челябинск, 2017); XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018); Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018» (Курск, 2018); VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018)» (Воронеж, 2018). Ежегодно (2015-2019 г.) результаты диссертационных исследований докладывались на научно-практических семинарах кафедры «Фундамен-

тальной химии и химической технологии» Юго-Западного государственного университета (ЮЗГУ).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 179 наименований. Работа изложена на 167 страницах, содержит 65 рисунков, 46 таблиц.

Личный вклад автора. Все экспериментальные исследования для решения поставленных в рамках диссертационной работы задач выполнены в полном объеме лично автором. Им же проведены обработка и систематизация полученного экспериментального материала, а также предложены способы получения солей олова (II) и (IV) в качестве целевых продуктов.

Публикации. По результатам диссертационных исследований опубликовано 25 работ:

- 9 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ;
- 1 статья, входящая в базу данных Web of Science (Core Collection);
- 1 статья, входящая в базу данных Scopus;
- 9 патентов и 5 тезисов докладов в сборниках международных и всероссийских конференций.

Результаты работы использованы при разработке методических указаний к выпускным квалификационным работам, научно-исследовательским работам студентов и лабораторным работам по курсам «Химические процессы химической технологии» и «Макрокинетика гетерогенных гетерофазных процессов», выполняемым на кафедре «Фундаментальной химии и химической технологии» ЮЗГУ.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии минеральных и органических кислот и двух окислителей. В ходе таких процессов реализуется макроциклическая стадия регенерации непосредственного окислителя металла (йод, соединения меди (II)) за счет восстановления расходуемого окислителя. В начале процесса лимитирующей стадией является химическая

реакция окисления олова, в последующем – отвод продукта реакции в жидкую фазу.

2. Сложные химические гетерогенные процессы взаимодействия оксида и солей олова (II) в органических средах с карбоновыми кислотами в отсутствие и в присутствии соединений меди (II) в качестве окислителя, в ходе которых лимитирующими квазиравновесными стадиями являются адсорбция реагента и отвод продукта в жидкую фазу. В присутствии соединений меди (II) на различных этапах процесс лимитируется доставкой реагентов в зону реакции и отводом продуктов - солей олова (IV) - в жидкую фазу. Введение стимулирующих добавок органических веществ различной природы (амины или амиды) ускоряет процесс и предопределяет состав и выход солей олова (II).

3. На макрокинетические характеристики гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными и карбоновыми кислотами в органических средах основное влияние оказывают не химические, а физико-химические факторы, так как процессы протекают в диффузионном режиме, лимитирующей стадией которых является доставка кислоты в зону реакции.

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Физико-химические и макрокинетические аспекты гетерогенных процессов окисления металлов и взаимодействия их оксидов с кислотами

Гетерогенные процессы находят применение в различных областях химии и химической технологии [1]. К ним можно отнести окислительно-восстановительные процессы с участием поливалентных металлов, а также превращения их оксидов с образованием карбоксилатов и алкоксидов [18]. Предлагаемые способы получения таких продуктов в ходе гетерогенных процессов имеют предпочтение в сравнении с существующими, в том числе реализованными в промышленности. С точки зрения технологии у них меньше промежуточных стадий, не нужны повышенные температуры, нет сточных вод, основная масса целевого продукта легко отделяется фильтрованием или центрифугированием.

Кроме того, металлы и их сплавы используются в качестве конструкционных материалов для различных конструкций, в том числе долгосрочных, для которых необходима защита от старения и непредсказуемых разрушений. Необходимо знать, что может лежать в основе разрушений, имеющих химическую природу. Без развития соответствующей научной базы эта задача практически неразрешима. В этой связи изучение гетерогенных процессов окисления металлов и их промежуточных стадий представляет собой актуальное направление научных исследований.

Первые работы в этом направлении открывают систематические исследования макрокинетики окисления металлов йодом в водно-органических и органических средах [10].

Уже на первых этапах таких исследований показано, что железо взаимодействует с молекулярным йодом при комнатной температуре количественно с высокой скоростью в соответствии со стехиометрическим уравнением:



как в водных, так и в органических дисперсионных средах, содержащих небольшие количества воды или других веществ [19].

Как правило, во всем диапазоне превращений реагента рассматриваемое взаимодействие отвечает кинетике необратимых реакций первого порядка и проходит за несколько периодов до полного расходования йода. При этом структура периода включает следующие этапы [20, 21]: 1 – следование кинетике необратимой реакции первого порядка с расходом до 90% приходящегося на этот этап окислителя; 2 – прогрессирующее самоторможение с расходом до 40% окислителя; 3 – полная остановка окислительно-восстановительного процесса; 4 – скачкообразное возобновление процесса уже в следующем периоде.

Независимо от скорости протекания процесс не выходит за рамки диффузионного режима [5, 6] и всегда сопровождается отложением соли-продукта на поверхности железа.

В зависимости от условий можно реализовать различные варианты отвода отложений, например [17]: 1 – растворение продукта в растворителе объемной фазы; 2 – разжижение твердого продукта небольшими количествами воды или других органических веществ с формированием капель с последующим сбрасыванием их с поверхности под действием центробежной силы или силы тяжести; 3 – сдирание твердых и недостаточно разжиженных поверхностных отложений механическим воздействием стеклянного бисера и суспендированных частиц.

Поддержание определенного количества воды в объемной фазе относят к одному из главных факторов управления такими процессами [22]. В отсутствие воды или добавок близких по природе органических веществ процесс может не развиваться, при недостатке воды протекает с автоингибированием без завершения, а в оптимальном варианте может сопровождаться самоускорением на глубоких стадиях. По мнению автора [17] роль воды не так однозначна: необходимо учитывать процессы гидролиза соли, особенно, когда вода в реакционной смеси представляет самостоятельную фазу [22, 23].

Так как гетерогенное окисление металла протекает на поверхности раздела фаз, то ее текущее физико-химическое состояние во многом определяет скорост-

ные и другие количественные параметры процесса [5, 6, 24]. Кроме того, наблюдаемое влияние добавок некоторых веществ в небольших количествах однозначно свидетельствуют о роли адсорбции, обуславливающей диффузионный режим протекания процесса.

Отмечается важная роль стартового момента, когда начальная физическая поверхность металла контактирует с растворенным йодом [20, 25]. Чем быстрее начинается процесс, тем быстрее поверхность металла покрывается солью, тем при более низкой степени превращения наступает переход от одного периода к другому, обусловленному эпизодическим освобождением поверхности от накопившихся и блокирующих процесс поверхностных отложений продукта под механическим и гидромеханическим воздействием.

Как уже отмечалось на примере гетерогенного процесса окисления железа [10, 19], процесс в целом или его отдельные периоды следует кинетическому уравнению первого порядка. С использованием основного уравнения массопередачи [26] показано, что лимитирующей стадией является адсорбция йода на поверхности металла [5, 6].

В работе [16] проведено сопоставление процессов окисления цинка, никеля, олова и свинца йодом, растворенным в органических средах. Окисление этих металлов в органических дисперсионных средах проходит в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями [27]:



Все перечисленные металлы нерастворимы ни в воде, ни в органических растворителях, поэтому реакции протекают на поверхности металла и их можно отнести к категории гетерогенных.

У всех исследованных процессов много общего с процессом окисления железа. Во-первых, они развиваются по периодам с аналогичной структурой. Во-вторых, начальные этапы каждого периода независимо от природы металла всегда

отвечают кинетическому уравнению первого порядка. Следовательно, все они протекают в диффузионном режиме с однопипной лимитирующей стадией: адсорбцией йода на поверхности металла. Кроме того, всем свойственна смена лимитирующей стадии на стадию освобождения поверхности металла от отложений продуктов реакции (этапы прогрессирующего самоторможения).

При полной блокировке поверхности для возобновления процесса необходимо механическое разрушение или удаление части отложений. Точный прогноз, когда во времени произойдет механическое разрушение поверхностных отложений, невозможен, это можно отнести к вероятностному событию. Поэтому продолжительность полной остановки и время ее прекращения представляются наименее воспроизводимыми параметрами процесса, зависящими от природы металла, растворителя объемной фазы, перетирающего агента и многих других факторов.

Общее же для всех изученных процессов – то, что такая остановка рано или поздно прекратится, причем скачкообразно. К общим свойствам таких процессов можно отнести и то, что рабочая поверхность металла-восстановителя по ходу процесса значительно меньше физической. Поэтому многократное увеличение физической поверхности металла не приводит к заметному увеличению скорости процесса в средах с плохой растворимостью продуктов реакции. Напротив, малая добавка вещества, адсорбирующаяся на поверхностных отложениях, снижающая прочность и силы сцепления их с металлом, способна повысить скорость процесса на 3 и более порядка. К общему можно отнести тот факт, что все пять рассматриваемых металлов окисляются йодом с соизмеримой скоростью и близкими по величине эффективными константами скоростей, хотя для конкретного металла максимальные скорости достигаются в разных условиях. Последнее обусловлено различием в растворимости, гигроскопичности, в прочностных и адгезионных свойствах продуктов реакции. Можно согласиться с тем, что физико-химические свойства йодидов во многом определяют особенности протекания гетерогенного окисления металлов йодом в дисперсионных средах.

В качестве примера можно привести кинетические кривые расходования йода при окислении олова (рис. 1.1, 1.2), так как этот металл является объектом исследования в настоящей работе. Йодиды олова гораздо лучше растворимы в органических средах, в том числе углеводородных, чем йодиды других перечисленных металлов. Поэтому окисление олова молекулярным йодом возможно с привлечением более широкого ассортимента органических сред. Чаще всего кинетические кривые имеют сложный характер (рис. 1.1), хотя имеет место, когда практически полное расходование йода происходит в двух периодах, следующих на начальном участке кинетике необратимых реакций первого порядка. Иногда развитие процесса сопровождается сильным самоторможением с остановкой, которая в последующем периоде все более длительна. В некоторых растворителях расходование йода проходит до конца, в других – незначительно.

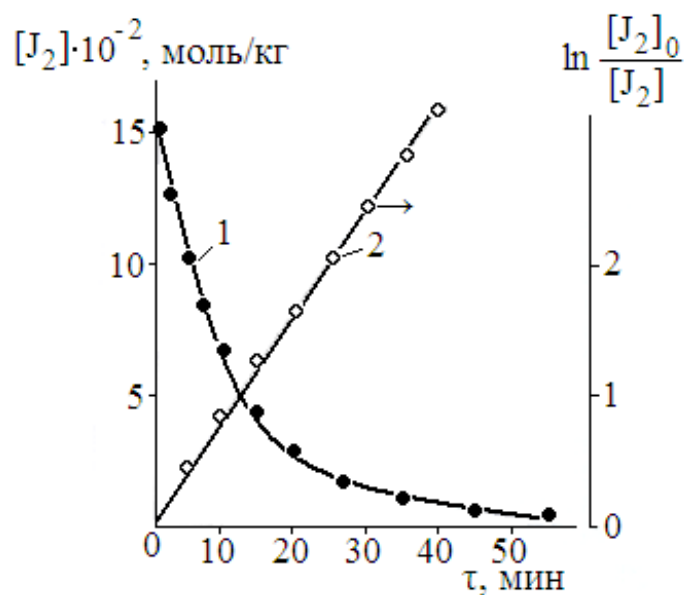


Рисунок 1.1 – Кинетическая кривая расходования йода на взаимодействие с вращающимся оловянным цилиндром в уайт-спирите как в дисперсионной среде (1) и ее анаморфоза в соответствии с кинетическим уравнением для необратимой реакции первого порядка (2) [16]

В случае олова добавка воды в реакционную смесь вредна: образуются продукты гидролиза йодидов олова [28].

Сред, в которых возможно окисление свинца йодом, намного меньше, чем в случае олова: наиболее благоприятной средой является диметилформамид [29]. В

этой среде удастся провести процесс глубокого окисления свинца при специальных условиях механического перемешивания, но такие варианты крайне редки [29].

В случае цинка природа дисперсионной среды и здесь является наиболее важным фактором: от нее зависит число периодов развития и другие количественные характеристики процесса в целом [30].

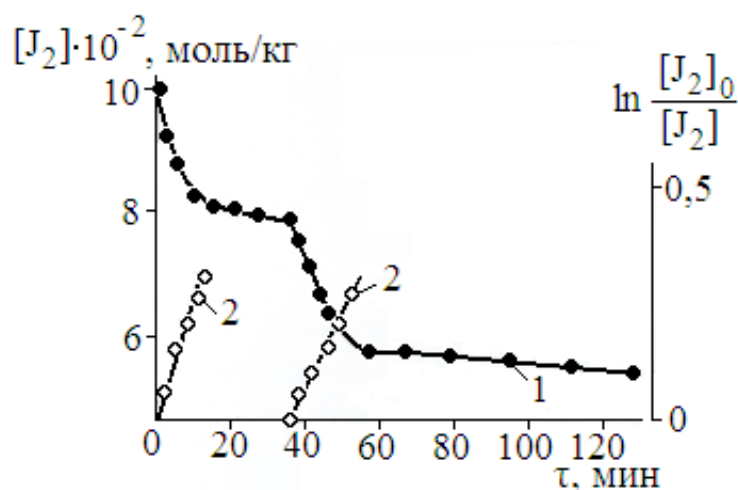


Рисунок 1.2 – Кинетическая кривая расходования йода на взаимодействие с вращающимся оловянным цилиндром в изопропиловом спирте как в дисперсионной среде (1) и анаморфоза ее отдельных участков (2); температура 22⁰С [16]

Для никеля одним из важных факторов воздействия на процесс окисления является содержание воды в реакционной смеси и интенсивность механического перемешивания. Оба фактора способствуют ускорению освобождения поверхности от отложения соли-продукта [31].

Рассмотренные выше металлы расположены в ряду напряжений левее водорода [27]. В работе [2] исследованы процессы окисления меди и ртути, которые расположены правее водорода.

Процесс окисления меди во всех дисперсионных органических средах протекает быстро с образованием йодида меди (I), как основного продукта реакции:



Ртуть в аналогичных условиях образует сначала Hg_2J_2 , которая в дальнейшем превращается в HgJ_2 . Как и для других металлов, оба процесса развиваются

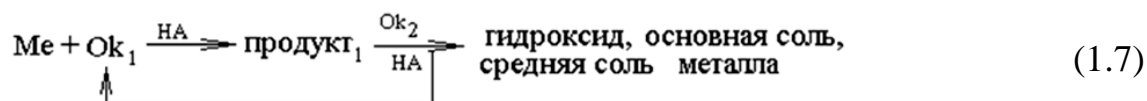
по периодам, имеющим аналогичную структуру, и протекают в диффузионном режиме. Для меди важна природа дисперсионной среды, как один из наиболее важных факторов управления процессом.

Ртуть занимает особое место среди металлов, так как в обычных условиях находится в жидком состоянии и способна диспергироваться на очень малые по размерам капли с большой площадью металла. Ртуть очень легко окисляется йодом в органических средах и не только по причине развитой контактной поверхности металла [32]. Кроме того, ртуть легко образует амальгамы. Установлено, что переход от металла к сплавам меди и амальгамам не отражается на принципиальной способности в протекании окислительно-восстановительного процесса. Реализуется такой же диффузионный режим с лимитирующей стадией адсорбции окислителя, развитием процесса по периодам, а также сопоставимые по величине кинетические характеристики [32].

Таким образом, процессы окисления железа, олова, свинца, цинка, никеля, меди, ртути их сплавов и амальгам, а также сурьмы, вольфрама, сплавов висмута [17] молекулярным йодом в органических дисперсионных средах, протекают с соизмеримыми скоростями и обладают рядом общих закономерностей. Это – развитие по периодам, имеющим четко выраженную структуру: начальный этап, следующий кинетическому уравнению для необратимой реакции первого порядка, сменяемый этапом прогрессирующего самоторможения и далее практически полной остановкой перед скачкообразным возобновлением процесса, открывающим начало последующего периода. Такая структура периода обусловлена снижением рабочей поверхности вплоть до нуля за счет отложений продукта реакции, и периодическим резким увеличением рабочей поверхности при разрушении блокирующих отложений. Если продукт хорошо растворяется в дисперсионной среде, то периоды автоматически исчезают. Все процессы протекают в диффузионном режиме. Общей является и природа лимитирующей стадии, а именно – адсорбция окислителя на поверхности металла, сменяемая при самоторможении на отвод продукта с поверхности восстановителя.

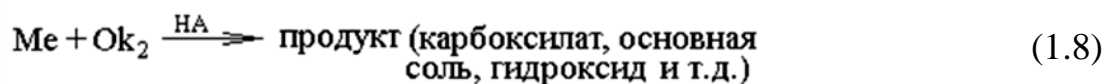
Результаты исследования гетерогенных процессов окисления металлов молекулярным йодом послужили отправной точкой для открытия реализуемых на практике процессов разрушения металлов и их сплавов, протекающих в условиях близких к коррозионному поражению, но со скоростями, аналогичными скоростям разрушения металлов при травлении.

В ходе исследования таких гетерогенных процессов показано, что их обобщенный механизм может быть описан следующей схемой (Me – металл, HA – кислый реагент) [33]:



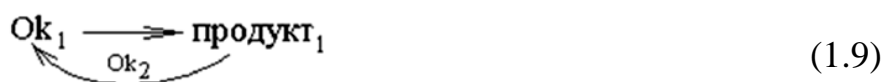
где Ok_1 – эффективный регенерируемый окислитель металла, в качестве которого используют ранее упомянутый молекулярный йод, бром [34-42], а также многочисленные соединения меди (II) [33, 35, 43, 44], Ok_2 – расходуемый окислитель.

Стехиометрические уравнения подобных процессов обычно приводят в следующем виде [41, 42, 45, 46]:



Однако наблюдаемые скорости расходования металла на порядок и более выше таковых, если принять во внимание окислительно-восстановительные потенциалы реагентов стехиометрического уравнения (1.8) [46].

Наблюдаемый дисбаланс скоростей расходования металла объясняют тем, что в реальный процесс встроена эффективно функционирующая макроциклическая стадия:

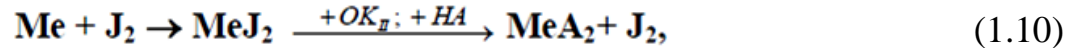


которая никак не представлена в стехиометрическом уравнении (1.8).

Интересно то, что цикл функционирует при обязательном участии двух окислителей: окислителя металла (Ok_1) и окислителя промежуточного продукта металла (Ok_2), приводящего к регенерации окислителя металла (Ok_1) и образова-

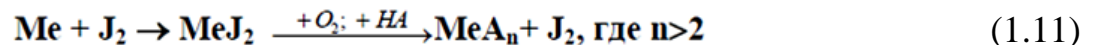
нию конечных продуктов, которыми, например, могут быть средние и основные карбоксилаты.

При использовании йода (брома) в качестве регенерируемого окислителя металла приводимые выше схемы приобретают следующий вид [47-61]:

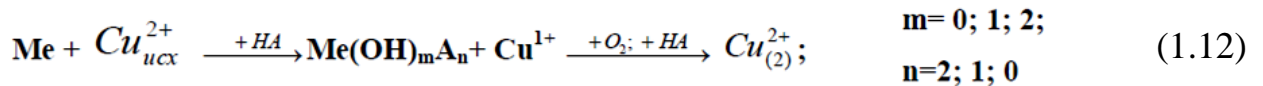


Расходуемыми окислителями (OK_2) служили оксиды и соли окисляемого металла в более высокой степени окисления, пероксиды металлов и водорода, молекулярный кислород [35, 36, 39-42, 53-76].

В случае использования кислорода воздуха в качестве OK_2 возможно образование солей в более высокой степени окисления, которые, в свою очередь, могут выполнять функции OK_1 , хотя менее эффективно в сравнении с J_2 или Br_2 [41,42]:

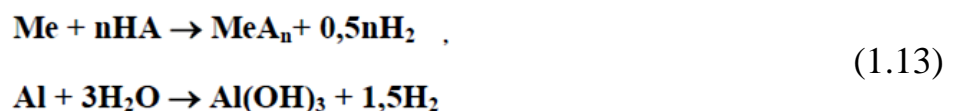


В случае соединений меди (II) в качестве OK_1 [33, 35, 38, 43, 44, 77-85] реализуется следующая схема:



где соединения меди (II) в начале и в конце процесса отличаются по составу, а также имеют разную растворимость в объемной фазе, что сказывается на эффективности процесса окисления металла.

В отдельных случаях кислоты, спирты и вода выступают в качестве эффективных окислителей металлов (алюминий и его сплавы, например) [33, 37, 42, 44, 86]. Эти случаи описываются уравнениями:



где HA – кислый реагент, вводимый, чаще всего, в избытке или образующийся при гидролизе, может одновременно быть растворителем жидкой фазы, вводится в дробном варианте, в виде солей-добавок и т.д.

Среди представителей HA , в присутствии которых наблюдали быстрое окисление металлов и сплавов, присутствуют: кислоты минеральные – азотная,

серная, фосфорная, хлороводородная, бромоводородная, фтороводородная; кислоты карбоновые – муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, монохлоруксусная, монобромуксусная, лимонная, фталевая, диоксиянтарная, гексаметилендиаминтетрауксусная, бензойная, *m*-, *n*-нитробензойная, *o*-хлорбензойная, *o*-, *n*-аминобензойная, *n*-метоксикоричная и другие, а также кислые соли – NaHSO_4 , NaHCO_3 , NaHSO_3 , аммонийная, литиевая, натриевая, калиевая соли янтарной кислоты. Используют также спирты: метиловый, *n*-, *изо*-пропиловый, *n*-, *изо*-бутиловый, *n*-, *изо*-амиловый, циклогексанол, этиленгликоль, этилцеллозольв, фенол, *o*-нитрофенол, *o*-, *m*-, *n*-крезолы, *m*-, *n*-оксибензальдегиды, нафтолы, а также различные их комбинации. В целом, природа кислого реагента не является фактором доминирования.

Напротив, экспериментально подтверждено, что природа жидкой фазы предопределяет специфические особенности протекания процесса окисления металлов. В качестве объемной фазы используют воду, водные растворы солей, водно-органические и органические среды.

При использовании воды в качестве основного компонента жидкой фазы (водные и водно-солевые объемные фазы) выявлены следующие особенности протекания процессов [39, 42, 53, 84-87]:

1) гидроксид (оксид-гидроксид) металла или основная соль $\text{MeA}_2 \cdot n\text{Me}(\text{OH})_2$ ($n = 1-3$ и более) является основным продуктом реакции, возможно из-за гидролиза образующихся солей;

2) в начале и в ходе процесса кислота присутствует при большом стехиометрическом недостатке, либо вообще не вводится, а кислотность обеспечивается за счет гидролиза вводимой соли;

3) для запуска процесса окисления металла используется достаточно широкий ассортимент регенерируемого Ox_1 , например, соединения меди (II) с различной растворимостью в объемной фазе;

4) процесс начинается и протекает при большом стехиометрическом недостатке окислителя регенерируемого Ox_1 на прореагировавший металл (металлы сплава);

5) расходуемым окислителем Ok_2 для процессов с использованием схемы $Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+}$ может служить молекулярный кислород, пероксиды и другие окислители;

6) наряду с макроциклической стадией, предусматривающей регенерацию окислителя Ok_1 , имеет место и макроциклическая стадия с регенерацией кислого реагента;

7) гетерогенные процессы окисления металлов в водных и водно-солевых средах можно использовать в конкретных условиях для получения целевых продуктов из отходов металлов и сплавов как вторичного сырья.

В органических жидких средах специфика протекания процессов окисления металлов иная [34, 39, 41, 42, 53, 74, 75]:

1) основной продукт, чаще всего – это средняя, реже основная соль металла, например $Fe(OH)(OCOCH_3)_2$;

2) для реализации процесса необходим ввод стехиометрического или более количества кислоты на образование соли металла;

3) в органических средах отсутствует гидролиз образующейся соли металла;

4) выбор регенерируемого окислителя металла Ok_1 ограничен, чаще всего J_2 и Br_2 , реже – соединения меди (II);

5) процесс протекает при большом недостатке регенерируемого окислителя Ok_1 от стехиометрии на прореагировавший металл и содержит аналогичную макроциклическую стадию с участием Ok_1 и Ok_2 ;

6) для реализации процесса необходим целенаправленный подбор Ok_2 , в качестве которого используют также металлсодержащие оксиды, гидроксиды в высшей валентности металла, O_2 и пероксиды, а также целенаправленный выбор кислого реагента для целевого продукта;

7) процессы окисления металлов в органических средах используют для получения карбоксилатов тяжелых металлов;

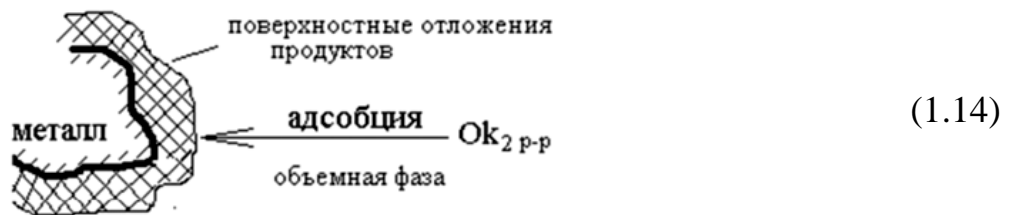
8) в таких процессах функционирует одна макроциклическая стадия с регенерацией молекулярного йода (брома) в качестве регенерируемого окислителя металла Ok_1 .

В работе [33] показано, где походу процесса окисления металла преимущественно концентрируется продукт окисления и Ok_1 , участвующие в макроциклической стадии (1.9) схемы (1.7).

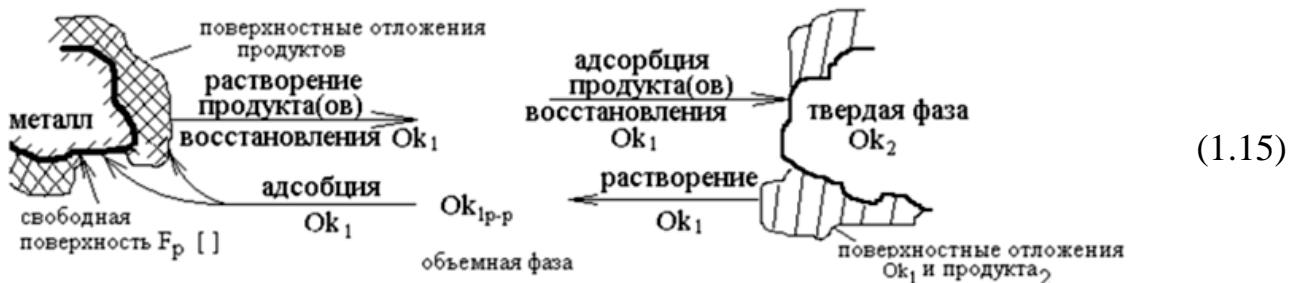
Возможны следующие варианты:

- 1 – в приповерхностном слое металла, образованном продуктами окисления металла, восстановления Ok_1 и их отложениями на поверхности металла;
- 2 – в объемной фазе реакционной смеси;
- 3 – одновременно и в приповерхностном слое металла, и объемной фазе в сопоставимых количествах.

Для регенерации Ok_1 наиболее выгоден первый вариант, где имеет место только одна массообменная стадия – адсорбция расходуемого Ok_2 на поверхность отложений продуктов:



Этот вариант реализуется легче всего, если окислителем Ok_2 является молекулярный кислород или низкомолекулярный пероксид, хорошо сорбируемые на поверхности слоя отложений. Если Ok_2 практически нерастворим в объемной фазе, например представляет собой оксиды переходных металлов, доминирующим оказывается второй вариант:



В подкисленных средах оксиды переходных металлов способны реагировать с кислым реагентом HA с образованием основных солей, которые в небольшой степени могут растворяться в объемной фазе [38, 41, 42, 45]. Последнее делает возможным превращения по схеме (1.16) за счет дополнительных стадий:



Протекание процесса по схеме (1.16) способствует регенерации Ok_1 в растворе объемной фазы и усиливает вероятность реализации комбинированного варианта (3).

Все изученные гетерогенные процессы окисления металлов с участием двух окислителей являются быстрыми и очень быстрыми и протекают в диффузионном режиме. Их лимитирующая стадия относится к массообменным процессам (растворение, адсорбция и т.д.), к которым применимо основное уравнение массопередачи, позволяющее объяснить следование процессов на отдельных участках закономерностям необратимых реакций первого или нулевого порядка [33].

В каждом таком процессе можно выделить основные промежуточные стадии, которые моделируют в отдельных процессах с целью анализа макрокинетических характеристик, а также оценки того, насколько полученные в таких условиях результаты согласуются с макрокинетическими характеристиками основного процесса. В первую очередь интересны процессы тех стадий, в которых образуется из исходных реагентов или регенерируется Ok_1 и расходуется Ok_2 . К таким процессам относят [33, 35]:

- 1) взаимодействие кислого реагента с оксидом, гидроксидом и основными солями металла (получение Ok_1 , Ok_2 из исходного сырья);
- 2) окисление йодидов металлов (продуктов окисления металла Ok_1) вводимым дополнительно окислителем Ok_2 или сырьем для его получения;
- 3) прямое конкурентоспособное взаимодействие кислого реагента с металлом;
- 4) процессы, где средние и основные соли выступают в качестве расходного окислителя металла Ok_2 .

Лежащие в основе таких промежуточных стадий процессы сами по себе также являются гетерогенными. Поэтому для них характерна та же самая специфика, а именно:

1) как правило, реализуется диффузионный режим протекания с лимитирующей стадией подвода реагента или отвода продуктов от места протекания химического взаимодействия;

2) наличие слоя поверхностных отложений продуктов взаимодействия на твердых реагентах, из-за чего открытая рабочая поверхность много меньше физической;

3) структура и масса отложений продуктов на поверхности изменяются по ходу процесса за счет механического разрушения и массообмена с объемной фазой;

4) также характерны периоды самоускорения и самоторможения, самопрекращения и самовозобновления, число которых во многом определяется гидродинамической обстановкой и условиями проведения процесса;

5) продолжительность каждого из таких периодов различна, поэтому для одного и того же процесса наблюдаются различные типы кинетических кривых;

6) в зависимости от условий степень превращения твердого реагента меняется от долей процента до полного расходования;

7) к основополагающим факторам управления процессом относится динамика изменения вязкости объемной фазы, а также варьирование растворимостью целевого продукта.

Так, например, в процессе взаимодействия оксидов с кислыми реагентами найдены такие условия проведения, когда практически единственным продуктом является либо основная [88, 89], либо средняя [90] соль металла. К наиболее важным факторам управления такими процессами относится:

1) интенсивность механического перемешивания с использованием оптимального по природе и размерам перетирающего агента;

2) оптимальная для конкретного реактора загрузка оксида [91];

3) оптимальная дозировка реагентов для конкретной пары оксид-кислота;

- 4) поддержание оптимальной температуры в реакторе;
- 5) выбор подходящего растворителя;
- 6) подбор трибохимического катализатора или стимулирующей добавки для получения желаемого целевого продукта (основной или средней соли);
- 7) используют кислоту, соль которой является целевым продуктом;
- 8) присутствие металла или его сплава: в этом случае самопрекращенные процессы легче разблокируются и протекают практически с количественным расходом оксида [35, 39, 41, 77-79, 84, 85, 92, 93].

Как следует из анализа литературы, олово способно к окислению йодом в условиях гетерогенного процесса, реализуемого в органических средах [16, 28]. Однако процессы с участием двух окислителей: окислителя олова (Ok_1) и окислителя промежуточного оловосодержащего продукта (Ok_2), приводящего к регенерации Ok_1 , до настоящего времени не исследовались. Не изучены также и основные промежуточные стадии таких процессов. Результаты исследований в этой области, как нам представляется, могут послужить основой для разработки новых способов получения солей олова (II, IV).

Для сравнения ниже приведены известные в литературе способы получения солей олова (II, IV) минеральных и карбоновых кислот.

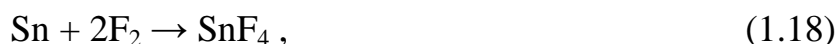
1.2 Способы получения наиболее важных солей олова минеральных и карбоновых кислот

Известны галогениды [94, 95] и другие минеральные и органические соли олова.

Фторид олова (II) представляет собой белые моноклинные призмы, образующие прозрачный водный раствор и может быть получен взаимодействием оксида олова SnO с фтористоводородной кислотой:



Фторид олова (IV) представляет собой бесцветные (белые) гигроскопичные кристаллы. Получают следующим образом [96]: пропусканием фтора над металлическим оловом:



перегонкой смеси тетрахлорида олова с плавиковой кислотой:



Хлорид олова (II) представляет собой белый порошок, получают взаимодействием металлического олова и газообразного хлора (избыток олова).



Синтез удобнее проводить при температуре, превышающей температуру кипения хлорида олова (II) (652°C) или температуру плавления олова (235-300°C) [97]. Растворением олова в соляной кислоте получают кристаллогидрат $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [96, 98], при взаимодействии которого с уксусным ангидридом образуется безводный SnCl_2 [99].

Хлорид олова (IV) – тяжёлая бесцветная (иногда желтоватая) жидкость плотностью 2,226 г/см³, кипит около 114°C, затвердевает около -33°C. На воздухе дымит. Получают хлорированием металлического олова или SnCl_2 [96, 99]:



Бромид олова (II) – светло-желтые кристаллы, образуются при пропускании газообразного бромистого водорода над металлическим оловом [95]:

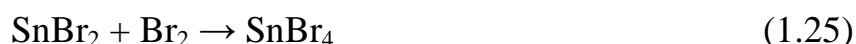


или растворением металлического олова в концентрированной бромоводородной кислоте [99].

Бромид олова (IV) – образует бесцветные (белые) гигроскопичные кристаллы. Получают нагреванием брома с металлическим оловом [96, 99]:



или с дибромидом олова:



Йодид олова (II) – красные кристаллы, получаемые нагреванием йодида олова (IV) с металлическим оловом [96, 99, 100]:



растворением оловянной фольги в горячем концентрированном растворе йодоводорода:



взаимодействием раствора йодида калия с горячим концентрированным раствором хлорида олова:



Йодид олова (IV) – жёлтые кристаллы, разлагаемые водой. Получают взаимодействием паров йода с металлическим оловом [96, 99]:



действием йодида калия на тетрахлорид олова:

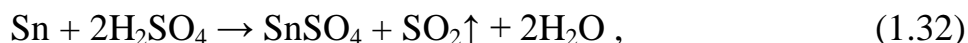


окислением йодом дихлорида олова:

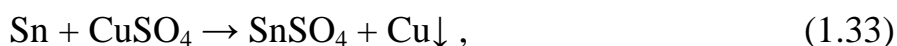


Сульфат олова (II) – бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Образует кристаллогидрат $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получают [96]:

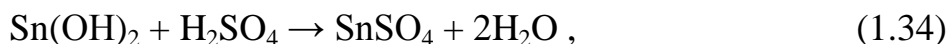
растворением олова в концентрированной серной кислоте:



растворением олова в подкисленном растворе медного купороса:



растворением гидроксида олова в серной кислоте:

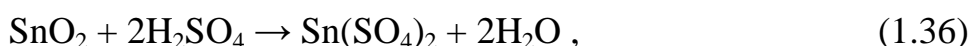


растворением хлорида олова в концентрированной серной кислоте:

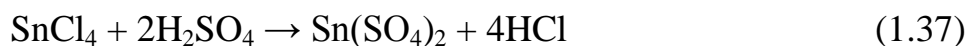


Сульфат олова (IV) – бесцветные гигроскопичные кристаллы, растворимые в воде, образует кристаллогидрат. Получают [96]:

растворением оксида олова (IV) в серной кислоте:



растворением хлорида олова в серной кислоте:



Нитрат олова (II) – образует кристаллогидраты, бесцветные кристаллы. Получают [101]:

растворением в разбавленной азотной кислоте олова или оксида олова (II) с последующим охлаждением кислого раствора до -20°C :



Нитрат олова (IV) – т. пл. 91°C , возгоняется в вакууме, растворяется в четыреххлористом углероде без разложения. Получают [102]:

- взаимодействием хлорида олова (IV) с пятиокисью азота;
- растворением олова в 70% азотной кислоте.

Ацетат олова (II) – белые или желтоватые кристаллы. Получают [103]: растворением оксида олова (II) в ледяной уксусной кислоте:



Ацетат олова (IV) – белые кристаллы. Получают [99]: обменной реакцией йодида олова (IV) и ацетата таллия в уксусном ангидриде:



Из солей олова наиболее важными являются карбоксилаты, так как они нашли применение в качестве добавок, реагентов и катализаторов для широкого спектра продуктов, например, в качестве катализатора синтеза для эластичных полиуретановых систем. В частности, 2-этилгексаноат олова (II), октоат олова и другие соли карбоновых кислот являются стандартными катализаторами для полиуретановых систем.

Предложенные способы синтеза карбоксилатов олова трудоемки и сложны для реализации. Так, предложено получать карбоксилаты олова взаимодействием оксида олова с ангидридами карбоновых кислот [104, 105], взаимодействием металлического олова с карбоновыми кислотами в присутствии органических промоторов с использованием инертных газов [106].

С другой стороны, известны способы получения минеральных и органических кислот металлов в процессах их гетерогенного окисления, а также взаимодействия оксидов металлов с кислотами в водных и органических средах. Так, например, получены формиат, ацетат и салицилат марганца (II) [107-109], формиат,

ацетат и фталат железа (II), салицилат, бензоат и основной фталат железа (III) [110-117], основной ацетат, основной хлорид и нитрат меди (II) [88, 89], формиат цинка [118], а также другие соли этих металлов [119-129].

Таким образом, исследование макрокинетических закономерностей гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами открывает возможность разработки новых способов получения основных и средних солей олова.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика используемых реактивов и оборудования

В ходе эксперимента использовали вещества реактивной чистоты (марок «ч.», «ч.д.а.», «х.ч.»), прошедшие дополнительную очистку в случае необходимости (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Реактивы, использованные при проведении экспериментальных исследований

№	Наименование реактива	ГОСТ/ТУ/методика
I	II	III
Металлическое олово и оловосодержащие реагенты		
1	Олово гранулированное	ГОСТ 860-75
2	Оксид олова (II)	ТУ 6-09-1503-87
3	Оксид олова (IV)	ГОСТ 22516-77
Минеральные и органические кислоты		
4	Азотная	ГОСТ 4461-77
5	Соляная	ГОСТ 3118-77
6	Серная	ГОСТ 4204-77
7	Фтороводородная	ГОСТ 10484-78
8	Бромоводородная	ГОСТ 2062-77
9	Муравьиная	ГОСТ 5848-73
10	Уксусная	ГОСТ 61-75
11	Пропионовая	ГОСТ 32746-2014
12	Трихлоруксусная	ТУ 6-09-1926-77
13	Стеариновая	ГОСТ 9419-78
14	Гидрокориичная	ТУ 6-09-05-39-74
15	Кориичная	ТУ 6-09-4572-78
16	Феруловая (3-метокси-4-гидроксикориичная)	ТУ 6-09-10-474-75
17	Бензойная	ГОСТ 6413-77
18	Салициловая	ГОСТ 624-70
19	5-Аминосалициловая	ТУ 6-09-07-691-76
20	<i>n</i> -Оксибензойная	ТУ 6-09-3646-74
21	<i>n</i> -Аминобензойная	ТУ 6-09-3395-78
22	<i>o</i> -Хлорбензойная	ТУ 6-09-319-75
23	<i>m</i> -Хлорбензойная	ТУ 6-09-08-1128-76
24	<i>n</i> -Нитробензойная	ТУ 6-09-1935-77
25	<i>m</i> -Нитробензойная	ТУ 6-09-19-73

I	II	III
26	Антраниловая	ТУ 6-09-3821-74
27	Фенилантраниловая	ТУ 6-09-3592-74
28	Галловая (3,4,5-триоксибензойная)	ТУ 6-09-3591-74
29	Ацетилсалициловая	ФС 42-0220-07
30	Анисовая (<i>n</i> -метоксибензойная)	ТУ 6-09-2796-73
31	<i>n</i> -Толуиловая	ТУ 6-09-14-1974-78
32	Лимонная (моногидрат)	ГОСТ 908-2004
Окислители		
33	Основной карбонат меди (II)	ГОСТ 8927-79
34	Оксид меди (II)	ГОСТ 16539-79
35	Гидроксид меди (II)	ТУ 6-09-3421-78
36	Нитрат меди (II)	ТУ 6-09-3757-74
37	Хлорид меди (II)	ГОСТ 4167-74
38	Сульфат меди (II)	ТУ 6-09-4525-77
39	Молекулярный йод	ГОСТ 4159-79
40	Пероксид водорода	ГОСТ 10929-76
41	Оксид марганца (IV)	ГОСТ 4470-79
42	Оксид свинца (IV)	ГОСТ 4216-78
Органические растворители		
43	Уайт-спирит	ГОСТ 3134-78
44	Толуол	ГОСТ 5789-78
45	<i>o</i> -Ксилол	ТУ 6-09-3825-78
46	<i>m</i> -Ксилол	ТУ 6-09-2438-77
47	Этилбензол	ТУ 6-09-2786-73
48	Гептан	ГОСТ 25828-83
49	<i>n</i> -Пропанол	ТУ 6-09-4344-77
50	<i>n</i> -Бутанол	ГОСТ 6006-78
51	Диметилформамид	ГОСТ 20289-74
52	Этилцеллозольв	ГОСТ 8313-88
53	Сольвент	ГОСТ 10214-78
Реактивы, используемые в качестве трибохимического катализатора		
54	<i>n</i> -Аминоазобензол	ГОСТ 4681-70
55	Бензидин	ТУ 6-09-4221-76
56	1-Нафтиламин	ГОСТ 8827-74
57	<i>n</i> -Аминофенол	ГОСТ 5209-77
58	<i>o</i> -Аминофенол	ТУ 6-09-2919-73
59	2-Аминопиридин	ТУ 6-09-672-77
60	4-Аминопиридин	ТУ 6-09-10-672-77
61	4-Амино-1,2,4-триазол	ТУ 6-09-08-949-75
62	2,4-Динитроанилин	ТУ 6-09-07-205-74
63	<i>n</i> -Толуидин	ТУ 6-09-66-75

I	II	III
Реактивы, используемые в качестве блокиратора ОН-группы		
64	Мочевина	ГОСТ 6691-77
65	Тиомочевина	ГОСТ 6344-73
66	N-фенилтиомочевина	ТУ 6-09-08-884-74
67	Бензолсульфамид	ТУ 6-09-2659-73
68	Амид салициловой кислоты	ТУ 6-09-14-1901-76
69	Дициандиамид	ТУ 6-09-3967-75
70	Солянокислый бензидин	ТУ 6-09-4222-76
71	Сернокислый бензидин	ТУ МХП 1739-48
72	Солянокислый анилин	ГОСТ 5822-78
73	Сернокислый анилин	ГОСТ 5818-78
74	Солянокислый <i>o</i> -дианизидин	ТУ 6-09-3347-73
75	Солянокислый <i>m</i> -фенилендиамин	ТУ 6-09-11-660-75
76	Солянокислый α -нитроанилин	ТУ 6-09-06-545-75
77	Сернокислый гидразин	ГОСТ 5841-74
78	Солянокислый гидроксилламин	ГОСТ 5456-65
Солевые добавки		
79	Нитрат аммония	ГОСТ 2-2013
80	Хлорид аммония	ГОСТ 3773-72
Реагенты для титриметрии		
81	Гидроксид натрия	ГОСТ 4328-77
82	Перманганат калия	ГОСТ 20490-75
83	Бромид калия	ГОСТ 4160-74
84	Йодид калия	ГОСТ 4232-74
85	Йод (фиксанал) 0,1 Н	(МРТУ 6-09№1678-64)
86	Калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль)	ГОСТ 5845-79
87	Гидрокарбонат натрия	ГОСТ 4201-79
88	Тиосульфат натрия	ГОСТ 27068-86
89	Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76
90	Фенолфталеин	ГОСТ 5850-72
91	Тимоловый синий	ТУ 6-09-07-299-74
92	Трилон Б	ГОСТ 10652-73
Прочие реагенты		
93	Металлический свинец	ТУ 6-09-02-557-95
94	Дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72
Соединения и реагенты, полученные и использованные в ходе диссертационных исследований		
95	Йодиды олова (II) и (IV)	[99]
96	Основной бензоат олова (II)	[130]
97	Бензоат олова (II)	[131]

I	II	III
98	Основные соли олова (IV) кислот (4, 7, 8 табл. 2.1)	[132-134]
99	Средние соли олова (IV) кислот (4, 7, 9-22, 24-29 табл. 2.1)	[133-137]
100	Продукты окисления олова, полученные в водных средах	[138-141]
101	Продукты окисления оловосодержащих бронз	[79, 80, 82, 83, 142]
102	Продукты окисления меди	[84, 85, 143, 144]
103	Продукты окисления сплавов меди (безоловянных бронз, латуней)	[83]
104	Продукты взаимодействия основного карбоната меди (II) с кислотами	[138]
105	Продукты взаимодействия оксида меди (II) с карбоновыми кислотами	[93, 145]
106	Основной нитрат меди (II)	[89]
107	Основной хлорид меди (II)	[89]
108	4-Октиламинопиридин	[146]

Экспериментальные исследования проводили с использованием аналитической мерной посуды и оборудования, представленного в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Оборудование, использованное при проведении экспериментальных исследований

Наименование	Техническая характеристика	Применение
I	II	III
Реактор: бисерная мельница вертикального типа [41]	Обороты мешалки: 1560-3000 об/мин	Исследование макрокинетики химических гетерогенных процессов
ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS50	4000-400 см ⁻¹ (НПВО, алмазный кристалл)	Идентификация выделенных соединений олова (II) и (IV)
Спектрофотометр UV-1800 (Shimadzu)	190-900 нм	Входной контроль качества органических растворителей
Сканирующий электронный микроскоп JEOL 6610LV	Энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (EDS) для элементного анализа поверхности образца с точностью ±0,1%	Идентификация оловосодержащих соединений

I	II	III
Рентгеновский порошковый дифрактометр GBC ЕММА	$2\theta = 0,5-160$ град., $\pm 0,015$ град.	Анализ поверхностных отложений на металлическом олове, образующихся в водных средах
«АНИОН-4100» (рН-метр)	0-14 рН, $\pm 0,02$ рН	Определение рН водных растворов
Рефрактометр AR2008	1,3000-1,7200 n_D , $\pm 0,0002$ n_D	Входной контроль качества органических растворителей
Весы аналитические «Невские ВСЛ-200/0,1А»	$\pm 0,0002$ г	Определение массы образцов

2.2 Реактор – бисерная мельница вертикального типа: методика выполнения эксперимента

Для исследования макрокинетики химических гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами использовали бисерную мельницу вертикального типа (рис. 2.1) в качестве реактора. Реактор включает стеклянный или пластмассовый корпус (1), лопастную мешалку (2) из инертного износостойчивого пластика со скоростью вращения 1560-3000 об/мин, а также стеклянный бисер диаметром $\sim 1,5$ мм (3) или иной перетирающий агент, измельченный до размеров 3-4 мм.

Корпус реактора имеет входное отверстие 45-60 мм, соотношение высоты к диаметру – 2:2,5. Загрузку перетирающего агента и реакционной смеси проводили в массовом соотношении 1:1 (масса металлического олова в загрузку на процессы с его участием не входит). Ширину лопасти выбирали таким образом, чтобы она была \sim на 2-3 мм меньше диаметра входного отверстия реактора; нижняя кромка лопасти не доходила до днища корпуса \sim на 0,5-1 мм; через отверстие (7) в зону реакции можно подавать воздух.

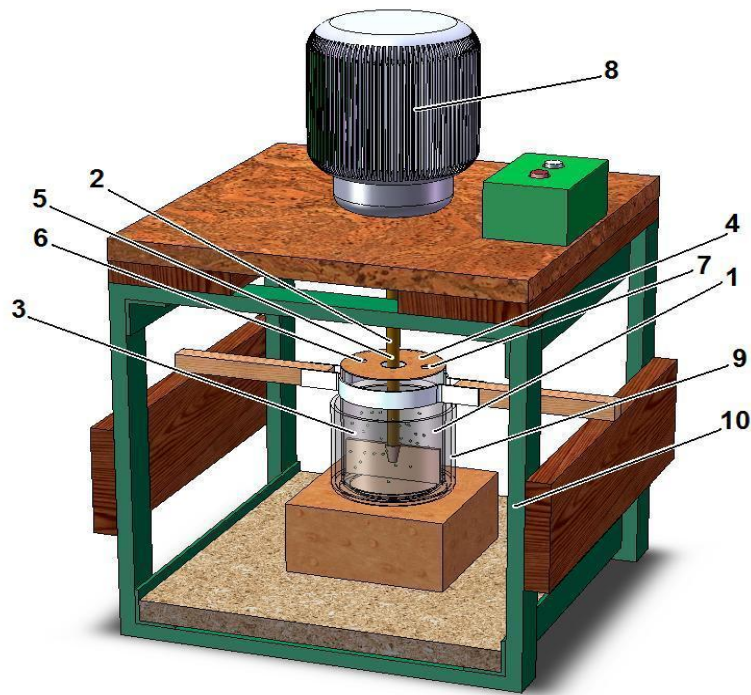


Рисунок 2.1 – Схема бисерной мельницы вертикального типа:

1 – корпус реактора; 2 – лопастная мешалка; 3 – перетирающий агент; 4 – крышка бисерной мельницы; 5 – направляющая вала лопастной мешалки; 6 – гнездо для пробоотборника; 7 – гнездо для измерителя температуры / для подачи воздуха; 8 – электродвигатель; 9 – защитный кожух; 10 – каркасная рама с жестко фиксированным расположением всех элементов установки

Для проведения исследуемого процесса в стеклянный или пластмассовый (при использовании плавиковой кислоты) цилиндрический плоскодонный корпус реактора загружали в определенном порядке заданные количества реагентов и перетирающего агента. Карбоновые кислоты растворяли непосредственно в реакторе, в том числе и с подогревом на водяной бане ~ до 40-70°C при интенсивном механическом перемешивании. После того как вся кислота переходила в раствор, водяную баню убирали и вводили другие реагенты при перемешивании. Раствор минеральной кислоты в соответствующем растворителе готовили как заблаговременно, так и непосредственно в реакторе. В некоторых случаях реагенты в жидкой фазе присутствовали в виде эмульсии.

После загрузки всех реагентов, корпус реактора помещали в гнездо каркасной рамы, соединяли с крышкой, проверяли работоспособность мешалки вручную,

включали механическое перемешивание, и этот момент принимали за начало процесса. Текущий контроль по ходу процесса включал определение накапливаемого (расходуемого) компонента в пробах реакционной смеси (РС), отбираемых через заданные промежутки времени. По достижении расчетного содержания определяемого компонента процесс прерывали.

Суспензию РС отделяли от перетирающего агента и, при необходимости, от непрореагировавшего металлического олова (в случае его использования) на воронке с сеткой с ячейками $0,3 \times 0,3$ мм. Перетирающий агент и металлическое олово возвращали в реактор, добавляли необходимое количество промывного растворителя, включали механическое перемешивание и проводили отмывку от остатков РС. После завершения этой операции перемешивание прекращали и проводили повторное отделение непрореагировавшего олова и перетирающего агента от промывного растворителя, который собирали в отдельную емкость. Перетирающий агент отделяли от олова, сушили, взвешивали и направляли на загрузку повторных процессов. Для повторного использования олова в некоторых случаях его поверхность очищали от черных отложений оксида олова (II), образующихся в водно-солевых средах (глава 3, раздел 3.1). Для этого олово обрабатывали раствором трилона Б с добавкой лимонной кислоты в условиях механического встряхивания.

Суспензию продукта после отделения перетирающего агента и олова фильтровали. Осадок на фильтре обрабатывали промывным растворителем, отжимали, сушили до постоянной массы и идентифицировали.

Фильтрат и промывной растворитель, при необходимости, объединяли и анализировали на содержание реакционных компонентов, а затем направляли на загрузку повторного процесса.

2.3 Пооперационные схемы выполнения эксперимента

Пооперационные схемы выполнения эксперимента для различных процессов, в которых отражена специфика загрузки компонентов реакционной среды,

разделения получаемых РС и выделения целевых продуктов, представлены на рис. 2.2-2.12.

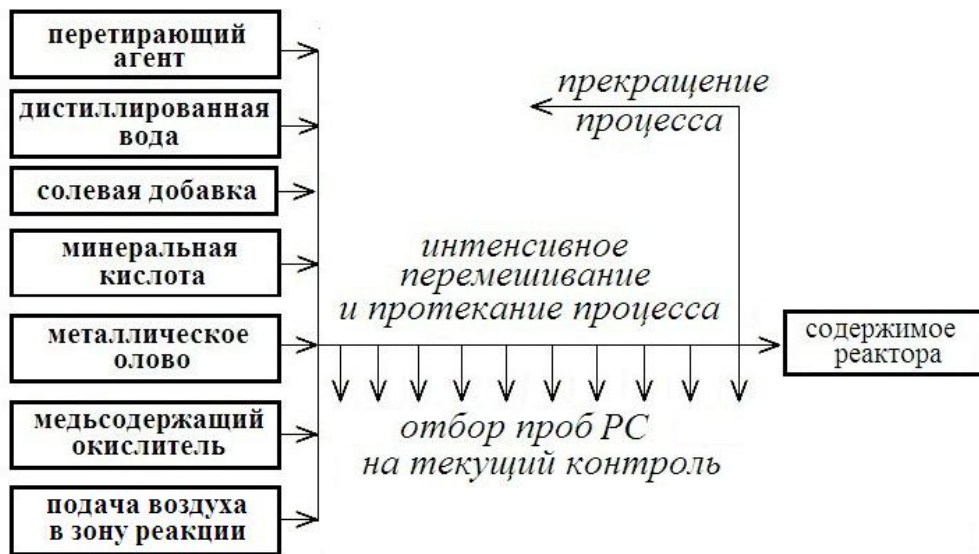


Рисунок 2.2 – Пооперационная схема гетерогенного процесса окисления металлического олова соединениями меди (II) в водно-солевых растворах минеральных кислот

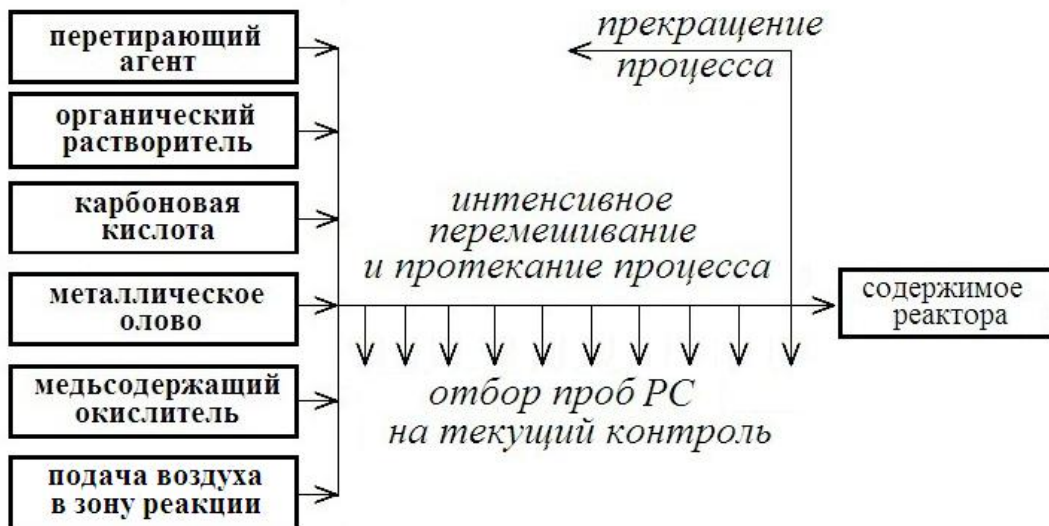


Рисунок 2.3 – Пооперационная схема гетерогенного процесса окисления металлического олова соединениями меди (II) в органической среде в присутствии карбоновой кислоты

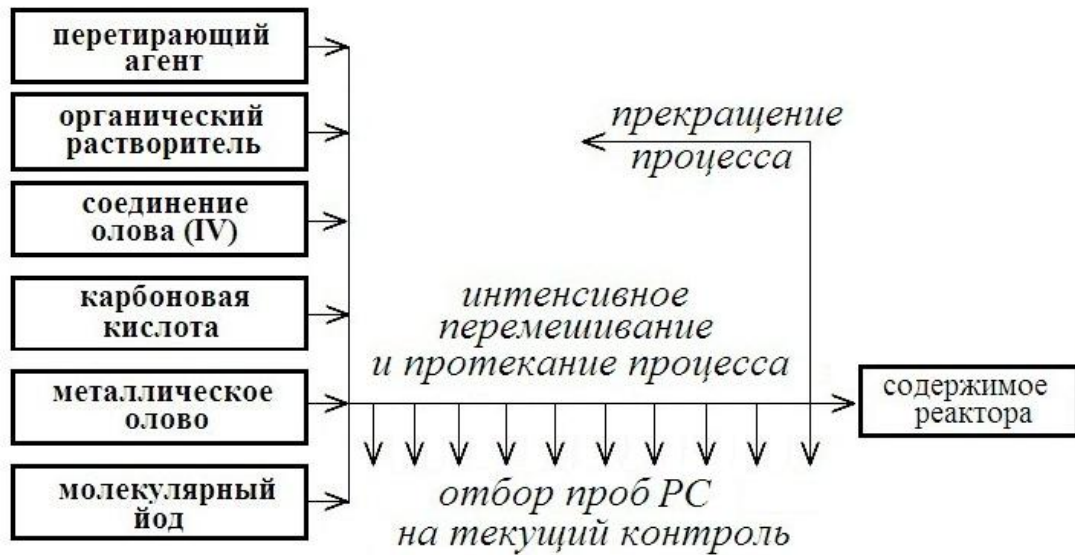


Рисунок 2.4 – Пооперационная схема гетерогенного процесса окисления металлического олова соединениями олова (IV) в органических средах в присутствии молекулярного йода

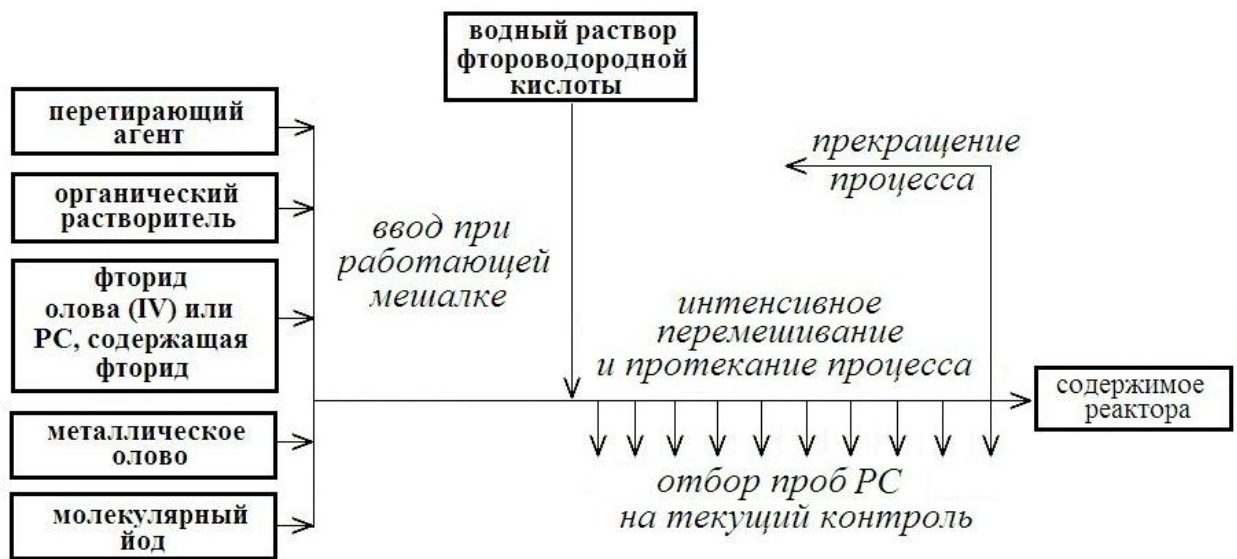


Рисунок 2.5 – Пооперационная схема гетерогенного процесса окисления металлического олова фторидами олова (IV) в органических средах в присутствии молекулярного йода

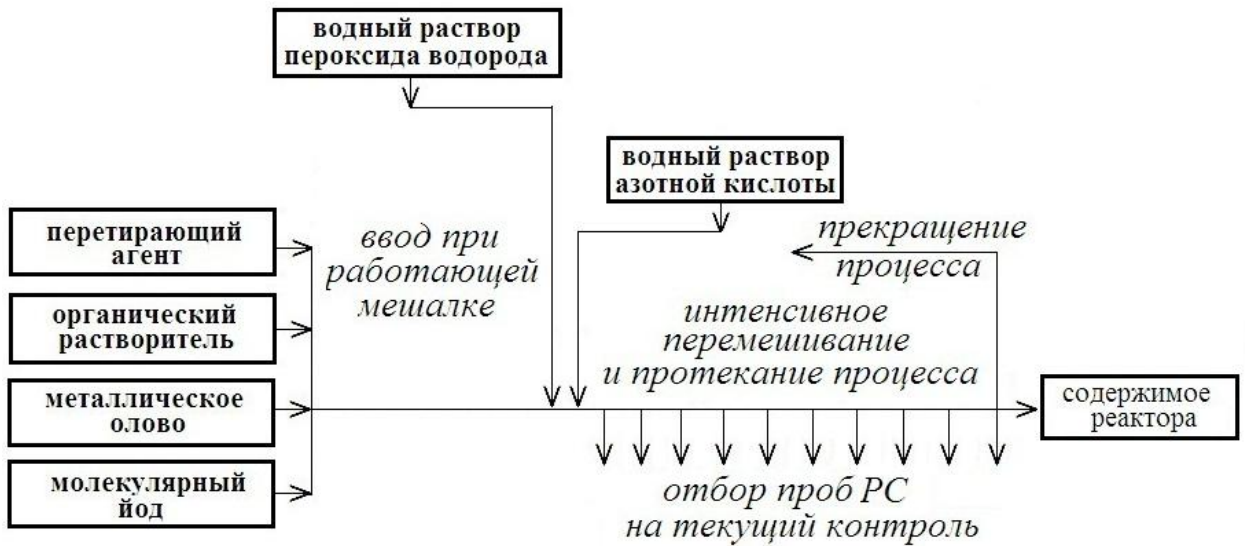


Рисунок 2.6 – Пооперационная схема гетерогенного процесса окисления металлического олова пероксидом водорода в органической среде в присутствии молекулярного йода

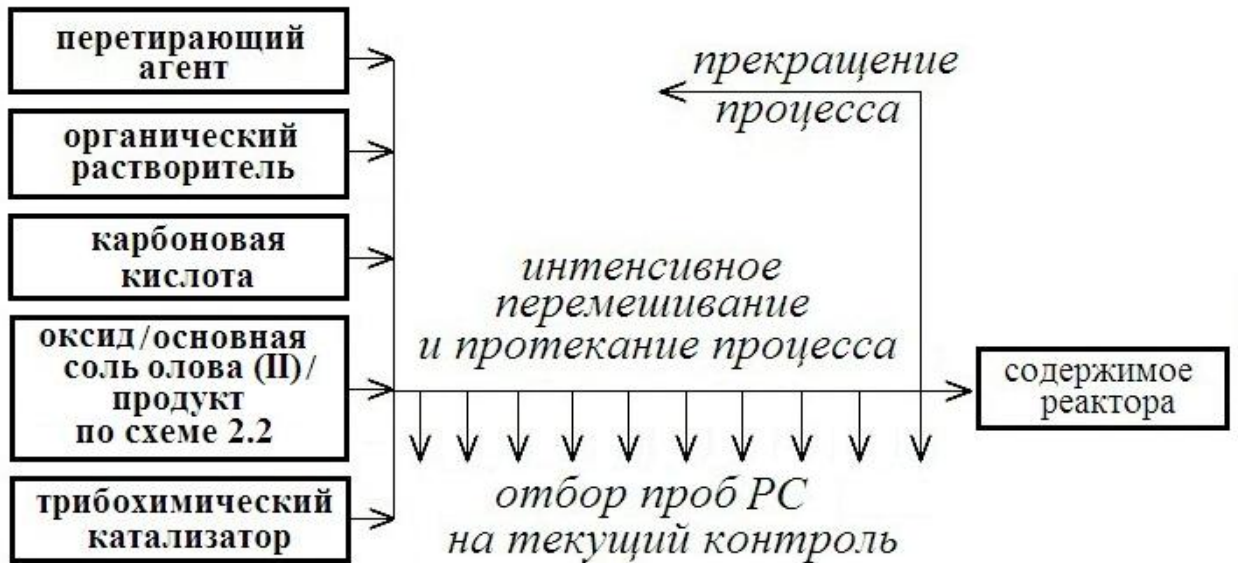


Рисунок 2.7 – Пооперационная схема гетерогенного процесса взаимодействия соединений олова (II) с карбоновыми кислотами в присутствии трибохимического катализатора

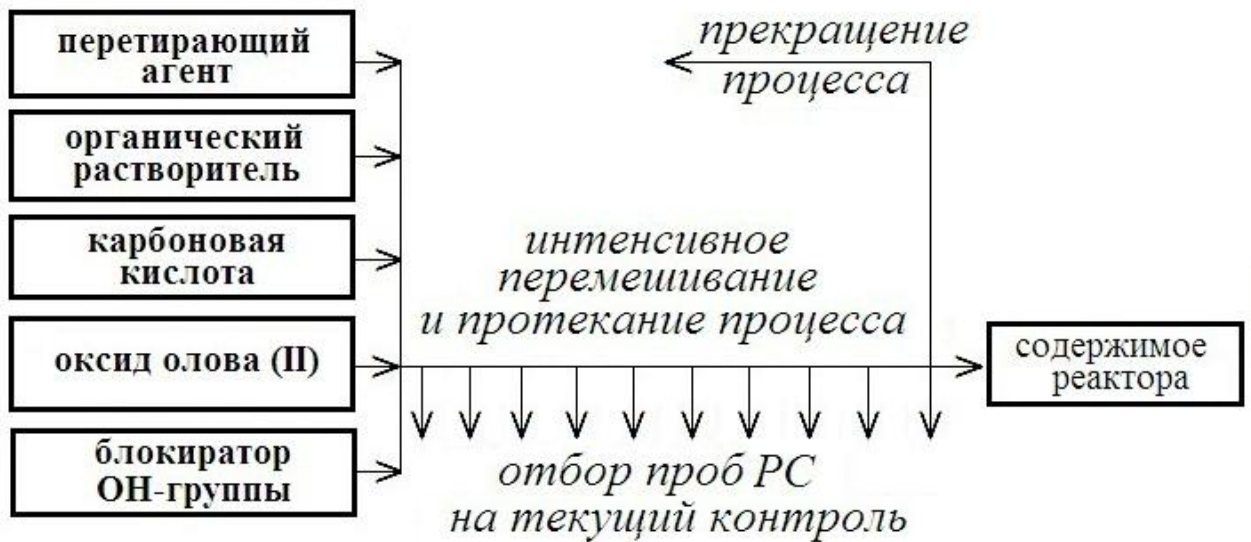


Рисунок 2.8 – Пооперационная схема гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (II) с карбонными кислотами в присутствии блокатора ОН-группы

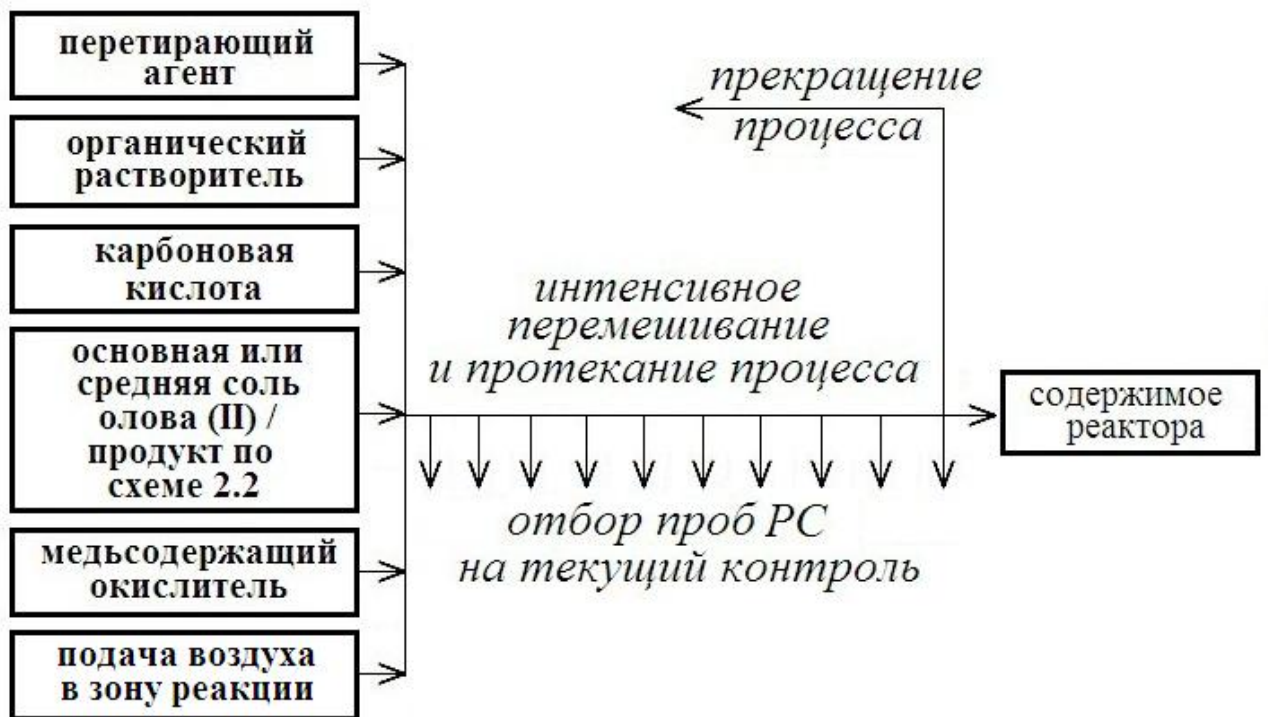


Рисунок 2.9 – Пооперационная схема гетерогенного процесса окисления соединений олова (II) соединениями меди (II) в присутствии карбонных кислот

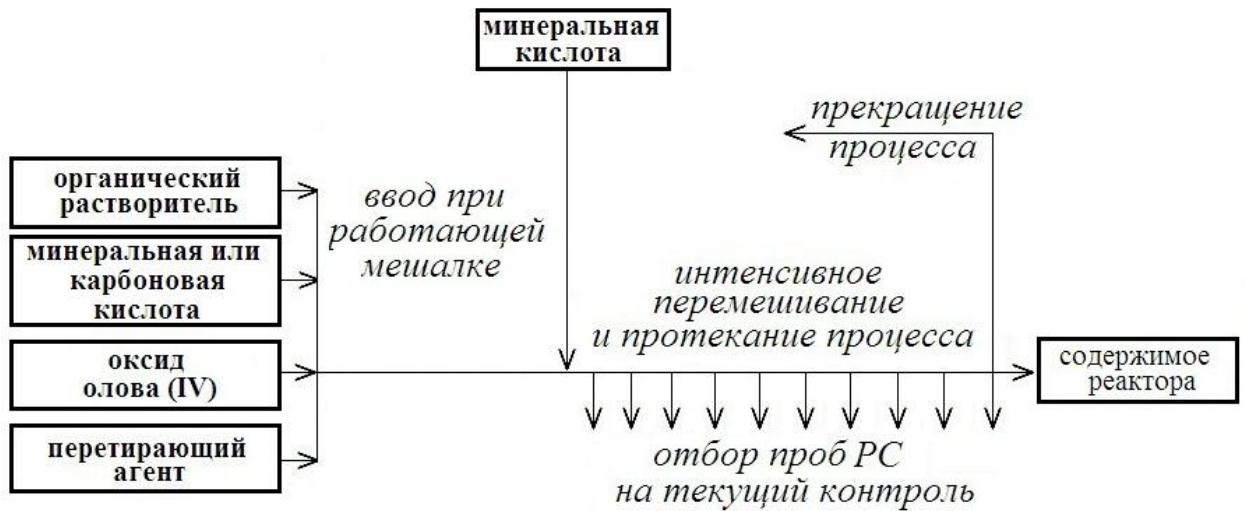


Рисунок 2.10 – Пооперационная схема гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми и минеральными кислотами в органических средах

На рис. 2.11, 2.12 представлены пооперационные схемы разделения РС, образующихся после завершения гетерогенных процессов, проводимых по схемам 2.2-2.10.

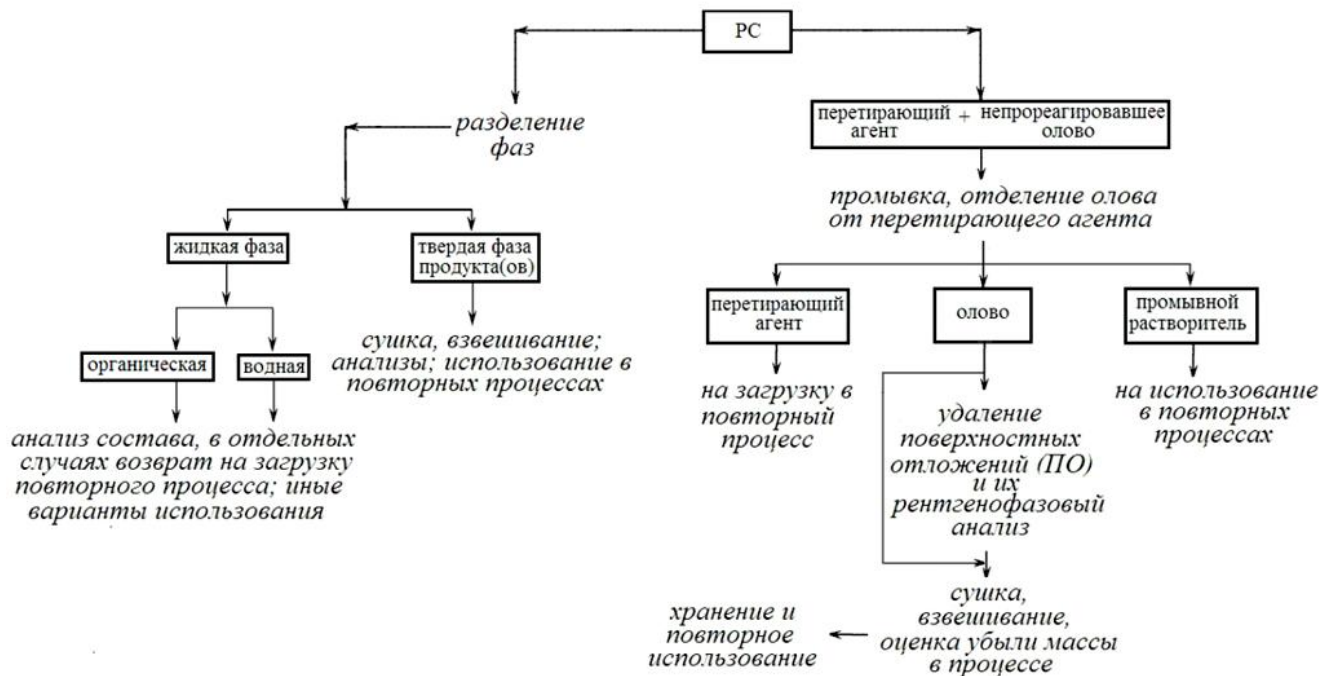


Рисунок 2.11 – Пооперационная схема разделения РС, образующихся после завершения гетерогенных процессов, проводимых по схемам, представленным на рис. 2.2-2.6

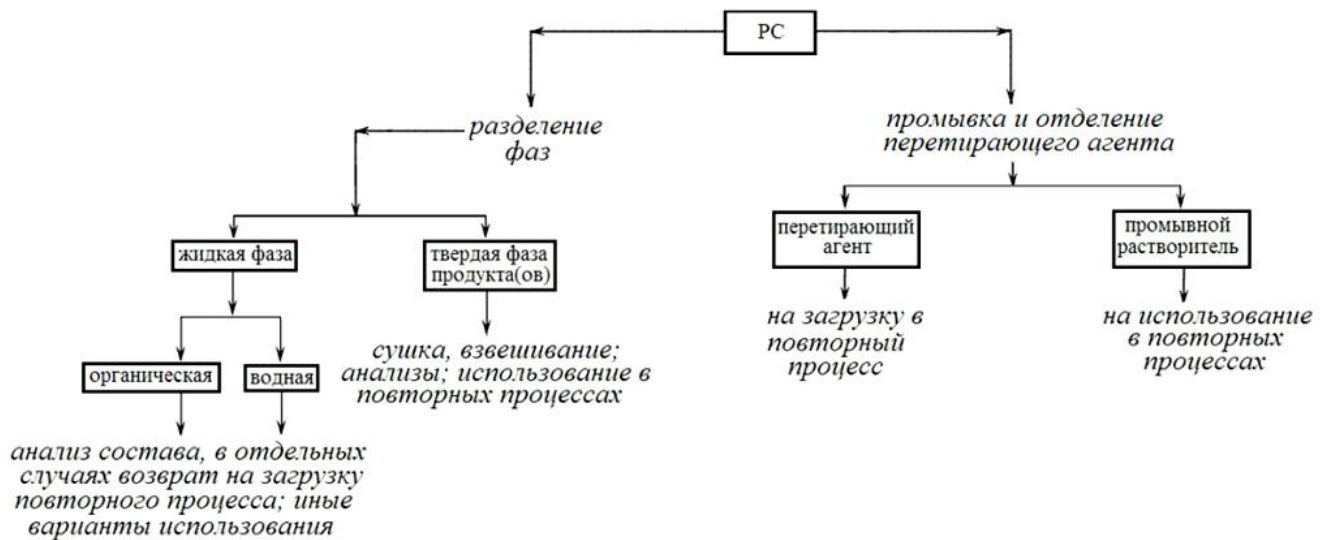


Рисунок 2.12 – Пооперационная схема разделения РС, образующихся после завершения гетерогенных процессов, проводимых по схемам, представленным на рис. 2.7-2.10

2.4 Методы аналитического контроля при проведении эксперимента

При проведении исследований использовали входной, текущий и выходной контроль эксперимента.

Входной контроль включал проверку чистоты используемых реагентов стандартными аналитическими методами, включая рефрактометрию [147], волюмометрию [148], УФ-спектроскопию [149].

Текущий контроль проводился с использованием экспрессных титриметрических методов анализа для определения содержания олова (II) и (IV), меди (I) и (II), минеральной и органической кислоты.

Для этого в ходе процесса отбирали пробы массой 0,2-0,3 г с периодичностью от 3 до 30 минут при перемешивании РС. Отобранную пробу переносили в предварительно взвешенную коническую колбу для определения массы и последующего анализа.

Содержание олова (II) и (IV) определяли перманганатометрически [102], олово (IV) предварительно восстанавливали до олова (II) металлическим свинцом [102].

Содержание кислоты в РС определяли в отобранных пробах прямым титрованием 0,1 Н раствором NaOH с визуальной индикацией точки эквивалентности [150].

Определение медьсодержащих окислителей, йода, йодидов и пероксида водорода проводили йодометрически с использованием 0,1 Н раствора тиосульфата натрия [151].

Выходной контроль включал определение компонентов РС в жидкой и твердой фазе, а также идентификацию целевых продуктов в твердой фазе. Для идентификации целевого продукта определяли его среднюю молекулярную массу, регистрировали и анализировали ИК спектры [152, 153], проводили элементный анализ с использованием рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии [154].

Поверхностные отложения (ПО) на металлическом олове идентифицировали с использованием рентгенофазового анализа [155].

2.5 Статистическая обработка результатов измерений

В ходе исследований проведено множество измерений, по результатам которых составлялись материальные балансы и определялись параметры кинетических кривых, обработка которых методом наименьших квадратов позволяла получить численные значения эффективных констант, характеризующих лимитирующие стадии гетерогенного процесса окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами. Все расчёты выполнялись с использованием компьютерных программ Math CAD и Microsoft Excel. Полученные результаты приведены в ходе представления экспериментального материала.

Статистической обработке подвергались и результаты измерений, которая, согласно [156], включала следующие этапы:

- исключение грубых промахов измерений методом Q-критерия, который является наиболее удобным при небольшом числе параллельных измерений:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{|X_n - X_{n-1}|}{R}, \quad (2.1)$$

где X_n – конечное значение ранжированного ряда (сомнительный результат); X_{n-1} – значение, стоящее рядом с конечным значением; R – размах выборки – разница между наибольшим и наименьшим значением из результатов. Сомнительный результат исключали, если рассчитанная величина $Q_{\text{эксп}}$ больше величины табличного значения $Q_{\text{табл}}$.

- определение среднего значения \bar{X} измеренной величины X_i ;
- расчет среднеквадратичного отклонения:

$$S = \left[\sum_i \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right]^{1/2}, \quad (2.2)$$

где n – число определений, X_i – значение i -ого измерения.

- определение доверительного интервала для величины \bar{X} :

$$\varepsilon = \pm t_{0,95(n)} \cdot S / \sqrt{n} \quad (2.3)$$

где $t_{0,95(n)}$ – коэффициент Стьюдента [157].

2.6 Идентификация оловосодержащих соединений, образующихся в ходе гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами

Окисление олова соединениями меди (II) в водных средах (глава 3, раздел 3.1). На (рис. 2.13) приведена дифрактограмма продуктов черного цвета, образующихся на поверхности олова при окислении основным карбонатом меди (II) в водном растворе азотной кислоты.

Наблюдается полное совпадение рефлексов от образца поверхностных отложений (вверху) и образца реактивного оксида олова (II) (внизу). Следовательно, отложения на поверхности олова представляют собой, главным образом, оксид олова (II). В жидкой фазе в виде суспензии присутствует продукт белого цвета с серым оттенком, в энергодисперсионном спектре которого (рис. 2.14, табл. 2.3) присутствуют элементы: O и Sn в атомном соотношении 2,36. Принимая во внимание, что легкие элементы, в частности, водород, в этом методе не детектируются, можно предположить следующую брутто-формулу продукта окисления олова, который накапливается в жидкой фазе, $\text{SnO} \cdot 1,36\text{H}_2\text{O}$.

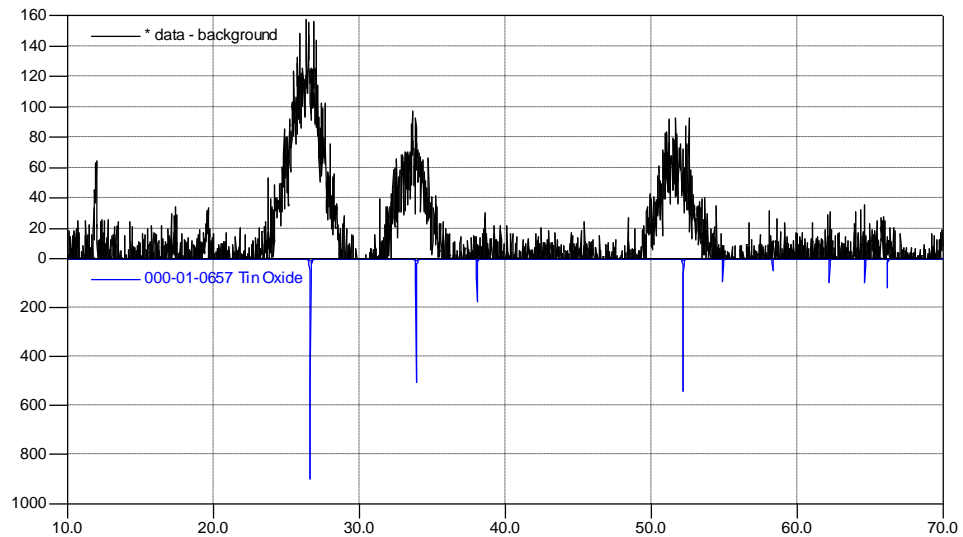


Рисунок 2.13 – Дифрактограмма поверхностных отложений на металлическом олове в интервале $2\theta = 10-70$ град.

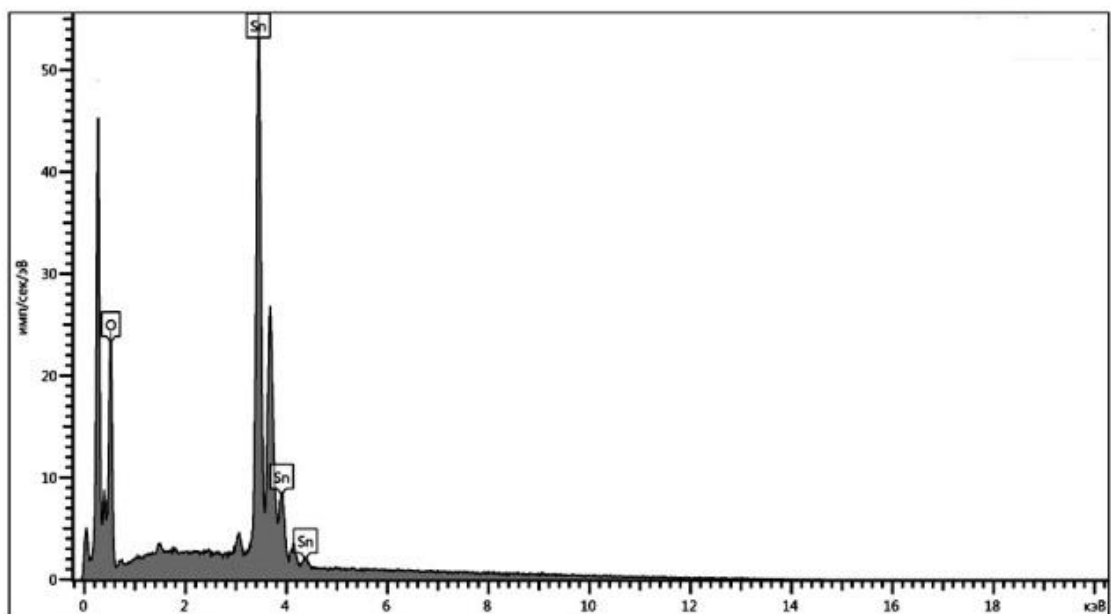


Рисунок 2.14 – Рентгеновский энергодисперсионный спектр твердого продукта, образующегося в жидкой фазе в ходе гетерогенного процесса окисления олова основным карбонатом меди (II) в водном растворе азотной кислоты: $O/Sn = 2,36$

Таблица 2.3 – Содержание химических элементов в твердом продукте, образующемся в жидкой фазе в ходе гетерогенного процесса окисления олова основным карбонатом меди (II) в водном растворе азотной кислоты

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %
O	K серия	24,14	70,26
Sn	L серия	75,86	29,74
Сумма:	-	100,00	100,00

В табл. 2.4 приведен материальный баланс одного из вариантов проведенного эксперимента в предположении о составе твердого продукта, накапливающегося в жидкой фазе, с учетом определенной средней молекулярной массы 157 ± 3 и данных спектроскопии, приведенных выше.

Таблица 2.4 – Материальный баланс по олову гетерогенного процесса окисления олова основным карбонатом меди (II) в водном растворе 0,4 моль/кг азотной кислоты

№	Загружено		Получено	
	Реагенты	Sn, моль	Продукты реакции и остатки олова	Sn, моль
1	Sn	0,1262	Sn	0,0262
2	-	-	Sn(OH) ₂	0,0685
3	-	-	Sn(OH)NO ₃	0,0120
4	-	-	SnO	0,0100
5	-	-	Потери с контрольными пробами РС и при ее разделении	0,0095
	Сумма:	0,1262	Сумма:	0,1262

Таким образом, при окислении олова в водных средах образуется смесь оловосодержащих соединений с преобладанием гидроокиси олова и с примесью оксида и основной соли олова (II), состав которой будет зависеть от условий эксперимента.

Окисление олова солями олова (IV) в присутствии молекулярного йода (глава 3, раздел 3.2.2.2). Экспериментально определена средняя молекулярная масса продуктов окисления олова для соединений, соответствующих формуле основной и средней соли олова (II) по каждой из представленных в табл. 2.5 кислот. Как видно, в пределах погрешности эксперимента расчетные и эксперименталь-

ные данные хорошо согласуются.

Таблица 2.5 – Сопоставление расчетной ($M_{\text{расч.}}$) и экспериментальной ($M_{\text{эксп.}}$; $n=5$, $P=0,95$) средней молекулярной массы солей олова (II) как целевых продуктов окисления металлического олова соединениями олова (IV) в присутствии молекулярного йода

Соль олова (II)	Анион кислоты (НА) соли олова (II)	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{эксп.}}$
SnA ₂	фтороводородной	157	154±3
	азотной	243	239±4
	муравьиной	209	205±4
	уксусной	237	235±3
	пропионовой	265	260±5
	трихлоруксусной	443	436±7
	коричной	413	406±7
	3-метокси-4-гидроксикоричной	505	497±8
	гидрокоричной	417	410±7
	бензойной	361	355±6
	салициловой	393	386±7
	<i>n</i> -оксибензойной	393	387±7
	антраниловой	391	385±6
	<i>n</i> -аминобензойной	391	384±6
	<i>o</i> -хлорбензойной	431	424±6
	<i>m</i> -нитробензойной	451	444±7
	<i>n</i> -нитробензойной	451	443±6
	фенилантраниловой	543	534±8
	5-аминосалициловой	423	416±7
	ацетилсалициловой	477	469±7
галловой	457	449±6	
стеариновой	685	674±9	
Sn(OH)A	бромоводородной	216	212±4
	азотной	198	194±4

В табл. 2.6, в качестве примера, приведен материальный баланс одного из вариантов проведения процесса окисления олова, подтверждающий образование в качестве целевого продукта *n*-нитробензоата олова (II).

Таким образом, в процессе гетерогенного окисления олова солями олова (IV) в присутствии йода в качестве целевых продуктов образуются соли олова (II) с одноименным анионом.

Таблица 2.6 – Материальный баланс одного из вариантов проведения процесса окисления олова по схеме $\text{Sn} + \text{SnA}_4 \rightarrow 2\text{SnA}_2$, где А – анион *n*-нитробензойной кислоты

№	Загружено		Получено	
	Реагенты	Sn, моль	Продукты и остатки реагентов	Sn, моль
1	Sn	0,0503	Sn	0,0300
2	SnA ₄	0,0198	SnA ₄	следы
3	-	-	SnA ₂	0,0363
4	-	-	Потери с контрольными пробами РС и при ее разделении	0,0038
Сумма:		0,0701	Сумма:	0,0701

Взаимодействие соединений олова (II) с карбоновыми кислотами (глава 4, раздел 4.1). Экспериментально определена средняя молекулярная масса продуктов взаимодействия оксида олова (II) с карбоновыми кислотами на примере бензойной, салициловой и 5-аминосалициловой кислоты табл. 2.7. Как видно, в пределах погрешности эксперимента расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются.

Таблица 2.7 – Экспериментальные ($M_{\text{эксп.}}$; $n=5$, $P=0,95$) и расчетные ($M_{\text{расч.}}$) значения средней молекулярной массы целевых продуктов, образующихся в гетерогенном процессе взаимодействия оксида олова (II) с карбоновой кислотой (НА)

Схема процесса	Бензойная		Салициловая		5-Аминосалициловая	
	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{эксп}}$	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{эксп.}}$	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{эксп.}}$
$\text{SnO} + 2\text{HA} \rightarrow \text{SnA}_2 + \text{H}_2\text{O}^{***}$	361	355±6	393	389±6	423	416±6
$\text{SnO} + \text{HA} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{A}^{**}$	257	252±5	273	269±5	288	283±5
$\text{Sn}(\text{OH})\text{A} + \text{HA} \rightarrow \text{SnA}_2 + \text{H}_2\text{O}^*$	361	354±6	393	386±7	423	416±6

Использованы: *, *** – трибохимические катализаторы; ** – блокираторы ОН-группы (глава 4, табл. 4.1).

На рис. 2.15 и 2.16 приведены ИК-Фурье спектры выделенных твердых целевых продуктов, идентифицированных по результатам определения молекулярной массы как основной и средний бензоаты олова (II), а в табл. 2.8 – отнесение наблюдаемых полос поглощения.

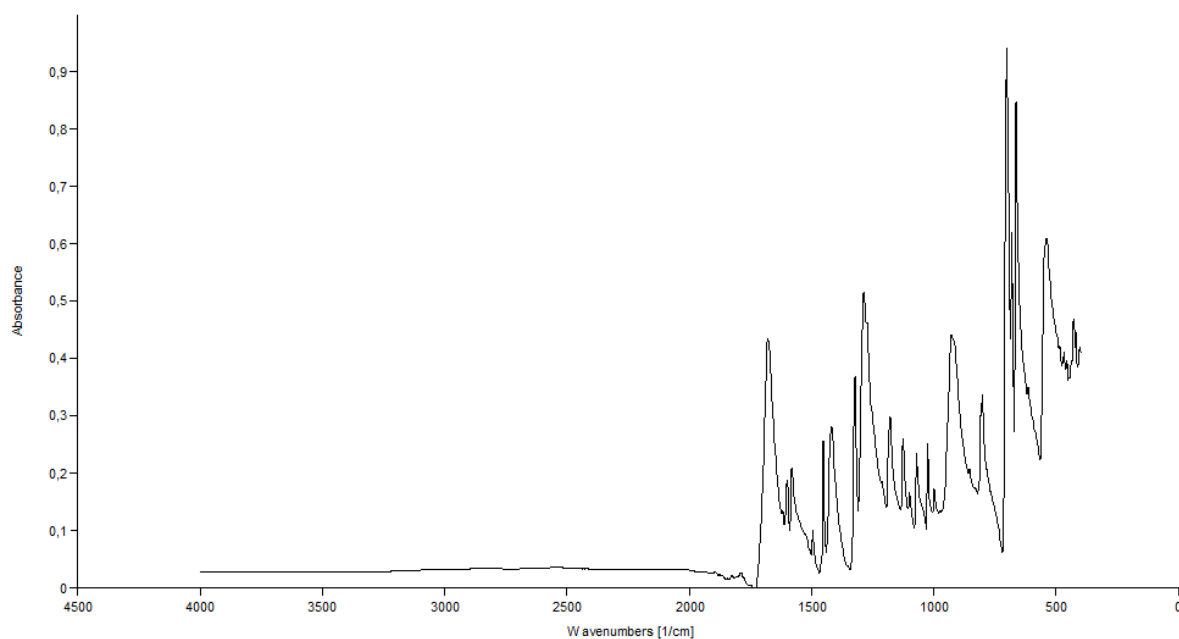


Рисунок 2.15 – ИК-Фурье спектр (НПВО) соли олова (II), идентифицированной как средний бензоат олова (II)

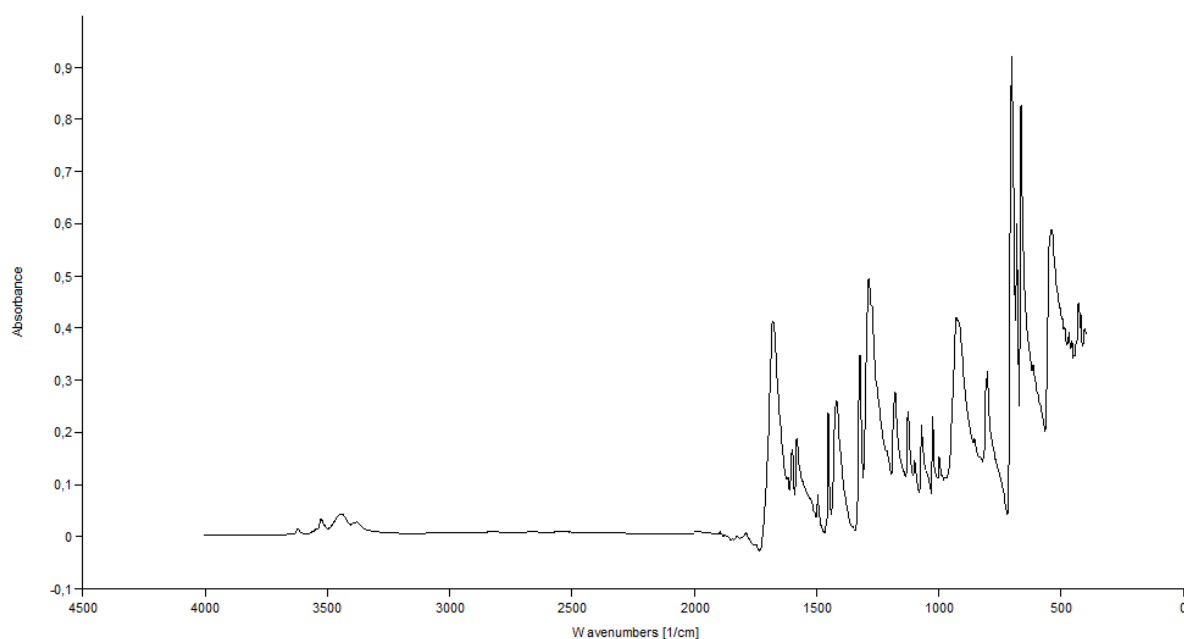


Рисунок 2.16 – ИК-Фурье спектр (НПВО) соли олова (II), идентифицированной как основной бензоат олова (II)

Как видно, в ИК спектрах наблюдается характерный набор полос поглощения бензольного кольца. В ИК спектре основной соли (рис. 2.16) присутствуют полосы колебаний ОН-группы в области $3550-3370\text{ см}^{-1}$, которые, напротив, отсутствуют в ИК спектре средней соли.

Таблица 2.8 – Значения наиболее важных колебательных частот (см^{-1}) в ИК-Фурье спектрах бензоатов олова (II) и их отнесение

Средний бензоат олова (II)	Основной бензоат олова (II)	Отнесение полос
-	3545 _{сл} ; 3525 _{сл} ; 3441 _{сл} ; 3376 _{сл}	$\nu(\text{OH})$
-	-	$\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$
1675 _с 1618 _{ср} 1600 _{ср}	1670 _с 1615 _{ср} 1595 _{ср}	$\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$
1585 _{ср}	1585 _{ср}	$\nu(\text{кольца})$
-	-	$\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$
1418 _с 1352 _{ср}	1420 _с 1350 _{ср}	$\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$
1323 _с	1323 _с	$\nu(\text{C-COO})$
854 _{ср}	850 _{ср}	$\delta_{\text{с}}(\text{COO}^-)$
803 _{ср}	800 _{ср}	$\delta_{\omega}(\text{COO}^-) + \delta_{\gamma}(\text{CH})$
700 _с	703 _с	$\delta_{\gamma\text{с}}(\text{COO}^-)$
681 _с	682 _с	$\delta_{\gamma}(\text{кольца})$
665	660	$\delta_{\text{г}}(\text{COO}^-)$
430	435	$\nu(\text{Sn-O})$

Примечание: ν – валентное колебание, $\nu_{\text{ас}}$ – асимметричное валентное колебание, $\nu_{\text{с}}$ – симметричное валентное колебание, δ – плоское деформационное колебание, $\delta_{\text{с}}$ – ножничное колебание, δ_{γ} – неплоское деформационное колебание, δ_{ω} – веерное колебание, $\delta_{\gamma\text{с}}$ – симметричное неплоское деформационное колебание, $\delta_{\text{г}}$ – маятниковое колебание; с – сильная, ср – средняя по интенсивности полоса

Таким образом, совокупность представленных данных свидетельствует о том, что при взаимодействии оксида олова (II) с карбоновыми кислотами в зависимости от стимулирующей добавки: трибохимического катализатора или блокиратора OH-группы – образуется, соответственно или средняя, или основная соль олова (II). Так как стимулирующая добавка органического вещества вводится в небольших количествах в сравнении с получаемым продуктом, то при идентификации солей она не оказывает влияния на результат определения молекулярной массы и не искажает ИК спектр дополнительными полосами поглощения. Скорее всего, основная масса добавки остается в жидкой фазе и далее удаляется при промывке осадка-продукта органическим растворителем с последующей сушкой.

Окисление основного и среднего бензоата олова (II) соединениями меди (II) (глава 4, раздел 4.2). Экспериментально определена средняя молекуляр-

ная масса продуктов окисления бензоатов олова (II) основным карбонатом меди (II) табл. 2.9. Как видно, в пределах погрешности эксперимента расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются.

Таблица 2.9 – Расчетная ($M_{\text{расч.}}$) и экспериментально определенная ($M_{\text{эксп.}}$; $n=5$, $P=0,95$) молекулярная масса среднего бензоата олова (IV), получаемого в качестве целевого продукта в гетерогенном процессе окисления бензоатов олова (II) основным карбонатом меди (II) в среде уайт-спирита

Схема процесса	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{эксп.}}$
$\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2 \xrightarrow[+\text{Cu}^{2+}]{+2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_4$	603	597±6
$\text{Sn}(\text{OH})\text{OCOC}_6\text{H}_5 \xrightarrow[+\text{Cu}^{2+}]{+3\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_4$		595±6

Таким образом, в гетерогенном процессе окисления бензоатов олова (II), а также продуктов окисления олова в водных средах (по аналогии) основным карбонатом меди (II) в уайт-спирите образуются соли олова (IV).

Взаимодействие оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами (глава 5, раздел 5.1). Экспериментально определена средняя молекулярная масса продуктов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами (табл. 2.10). Как видно, в пределах погрешности эксперимента расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются.

Таблица 2.10 – Сопоставление расчетной ($M_{\text{расч.}}$) и экспериментальной ($M_{\text{эксп.}}$; $n=5$, $P=0,95$) средней молекулярной массы солей олова (IV) как целевых продуктов взаимодействия оксида олова (IV) с соответствующими карбоновыми кислотами в присутствии трибохимического катализатора

Соль олова (IV)	Анион кислоты в составе соли олова (IV)	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{эксп.}}$
I	II	III	IV
SnA_4	Бензойная *	603	595±7
	Бензойная	603	593±8
	Бензойная **	603	592±8
	Антраниловая	663	655±8
	Фенилантраниловая	967	955±9
	Салициловая	667	657±7
	Ацетилсалициловая	835	825±9

I	II	III	IV
SnA ₄	<i>o</i> -Хлорбензойная	743	736±7
	<i>n</i> -Аминобензойная	663	655±5
	<i>n</i> -Оксибензойная	667	658±7
	<i>n</i> -Нитробензойная	783	779±5
	Анисовая (<i>n</i> -метоксибензойная)	723	719±8
	<i>m</i> -Нитробензойная	783	775±7
	5-Аминосалициловая	727	719±8
	Галловая (3,4,5-триоксибензойная)	795	788±8
	Муравьиная	299	291±5
	Уксусная	355	349±4
	Пропионовая	411	405±5
	Трихлоруксусная	767	761±7
	Коричная	707	701±8
	Гидрокоричная	715	708±8
	3-Метокси-4-гидроксикоричная	891	884±9
Стеариновая	1251	1244±10	

Примечание: * – в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола; ** – в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$.

В ИК-Фурье спектре продукта взаимодействия оксида олова (IV) с бензойной (рис. 2.17) и антраниловой кислотами (рис. 2.19) присутствуют полосы колебаний ароматического (бензольного) кольца, и исчезает широкая полоса колебаний в области $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ COOH-группы в свободной кислоте (рис. 2.18). В случае антранилата олова (IV) сохраняются две полосы поглощения аминогруппы 3472 и 3371 см^{-1} (рис. 2.20).

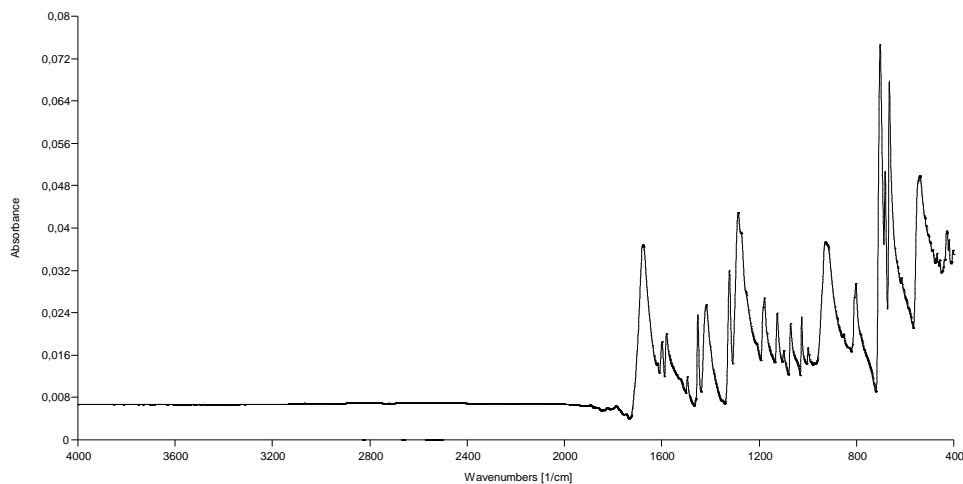


Рисунок 2.17 – ИК-Фурье спектр (НПВО) соли олова (IV), идентифицированной как бензоат олова (IV)

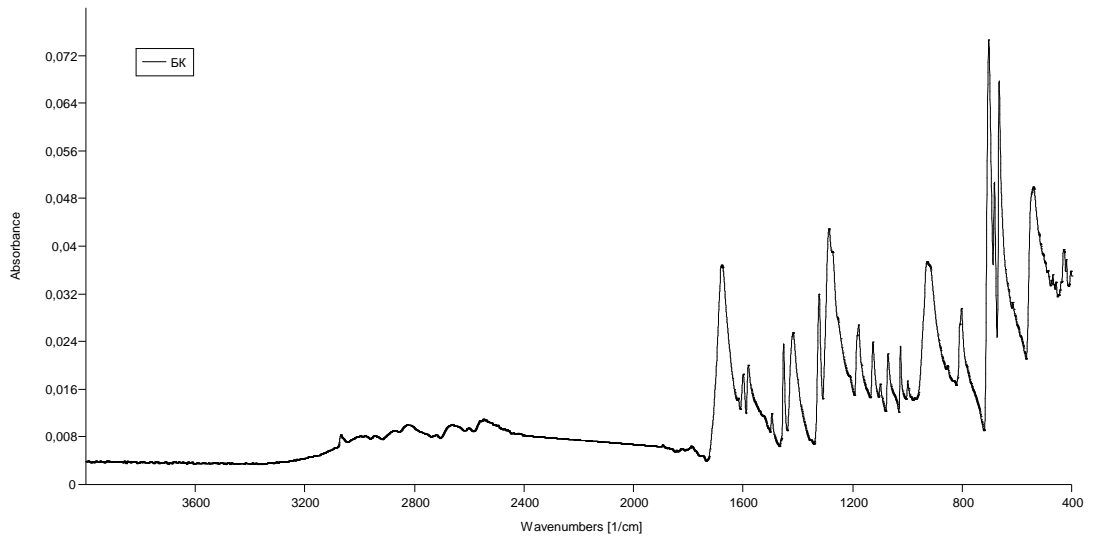


Рисунок 2.18 – ИК-Фурье спектр (НПВО) бензойной кислоты

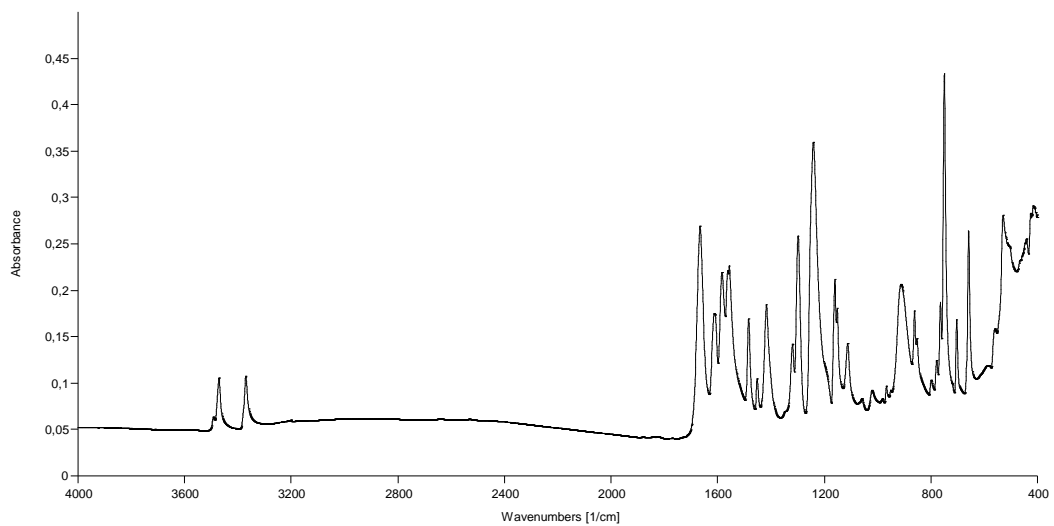


Рисунок 2.19 – ИК-Фурье спектр (НПВО) соли олова (IV), идентифицированной как антринилат олова (IV)

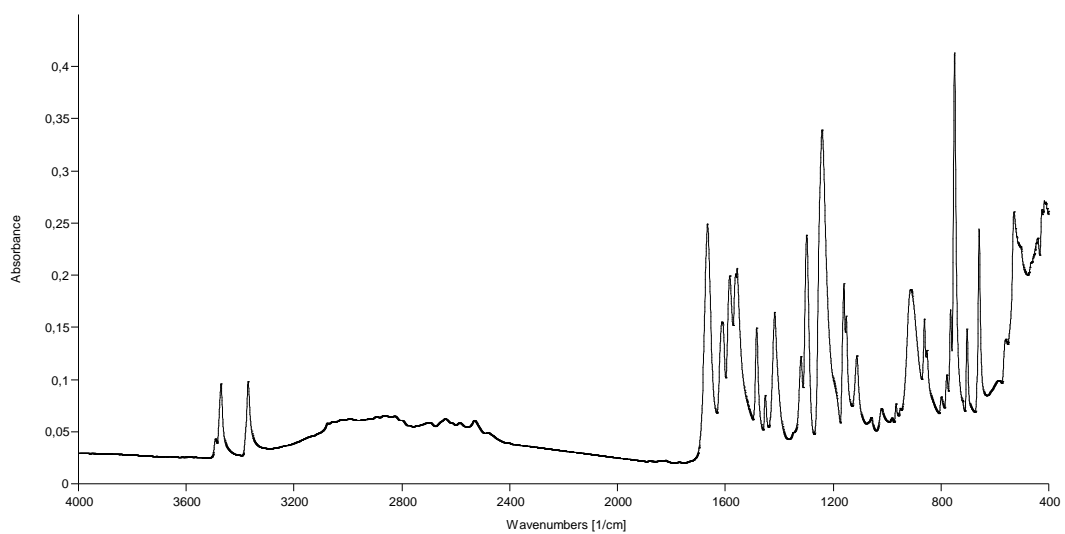


Рисунок 2.20 – ИК-Фурье спектр (НПВО) антраниловой кислоты

Таким образом, совокупность представленных данных свидетельствует о том, что при взаимодействии оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами в уайт-спирите в присутствии трибохимического катализатора образуется средняя соль олова (II). Так как добавка органического вещества вводится в небольших количествах в сравнении с получаемым продуктом, то при идентификации солей она не оказывает влияния на результат определения молекулярной массы и не искажает ИК спектр дополнительными полосами поглощения. Скорее всего, основная масса добавки остается в жидкой фазе и далее удаляется при промывке осадка продукта органическим растворителем с последующей сушкой.

Взаимодействие оксида олова (IV) с минеральными кислотами (глава 5, раздел 5.2). Экспериментально определена средняя молекулярная масса продуктов взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными кислотами (табл. 2.11). Как видно, в пределах погрешности эксперимента расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются.

Таблица 2.11 – Сопоставление расчетной ($M_{\text{расч.}}$) и экспериментальной ($M_{\text{эксп.}}$; $n=5$, $P=0,95$) средней молекулярной массы основных и средних солей олова (IV) как целевых продуктов, получаемых при взаимодействии оксида олова (IV) с минеральными кислотами в присутствии блокиратора ОН-группы или трибохимического катализатора, соответственно

Соль олова (IV)	Минеральная кислота (НА)	$M_{\text{расч.}}$	$M_{\text{эксп.}}$
$\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{A})_2$	Азотная	277	272 ± 6
	Бромоводородная	313	307 ± 7
SnOA_2	Фтороводородная	173	168 ± 4
$\text{Sn}(\text{OH})\text{A}_3$		193	180 ± 7
SnA_4	Азотная	367	358 ± 7
	Бромоводородная	439	430 ± 8
	Фтороводородная	195	188 ± 4

Таким образом, в гетерогенном процессе взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными кислотами в среде этилцеллозоля в зависимости от природы органической добавки образуются или основные, или средние соли олова (IV).

ГЛАВА 3

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОЛОВА В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Из анализа литературных данных следует, что металлы и сплавы на их основе подвержены гетерогенному окислению как в водных, так и в водно-органических и органических средах. Аппаратурное оформление таких процессов может быть одинаковым (чаще всего, это бисерная мельница), но продукты превращения металла в разных средах отличаются по химической природе. В водных средах они представляют собой оксиды с примесями гидроксидов и основных солей, а в органических – средние и основные соли. При окислении в органических средах необходимо тщательно подбирать растворитель для жидкой фазы реакционной смеси в связи с образованием, в отдельных случаях, клее- и резиноподобной массы или аномального (в 1000 и более раз) роста вязкости реакционной смеси по ходу процесса. Водно-органические среды в этом аспекте наименее изучены. Макрокинетические характеристики гетерогенных процессов окисления металлов зависят от их химической природы и физико-химических свойств образующихся при этом соединений. Поэтому для выявления базовых особенностей химического взаимодействия металлов с водными и неводными средами необходимы исследования гетерогенных процессов окисления широкого круга металлов и их сплавов. В настоящей работе в качестве объекта исследования использовано олово.

Полученные результаты и их обсуждение приведены ниже.

3.1 Гетерогенные процессы окисления олова в водных и водно-солевых растворах соединениями меди (II) в присутствии минеральных кислот

Конструкционные материалы, содержащие металлическое олово, могут контактировать с кислыми средами техногенного или природного происхождения [158-161]. Общеизвестно, что этот металл коррозионно-устойчив, что и предо-

пределяет его широкое использование во многих областях человеческой деятельности [162,163]. Однако систематические исследования по гетерогенным процессам взаимодействия олова с кислыми водными и водно-солевыми средами в присутствии окислителей отсутствуют. Представляло интерес выяснить возможность разрушения металлического олова в водных и водно-солевых растворах кислот в отсутствие и в присутствии соединений меди (II) и кислорода воздуха в качестве окислителей.

На рис. 3.1 представлены кинетические кривые накопления соединений олова (II), полученные при взаимодействии олова с растворами азотной кислоты без введения соединений меди (II). Видно, что процесс протекает ступенчато: период интенсивного протекания сменяется периодом полного прекращения. По истечении некоторого периода времени процесс возобновляется, затем тормозится вплоть до прекращения, после чего картина повторяется вновь. Так повторяется несколько раз, причем период каждого следующего прекращения оказывается много больше предыдущего.

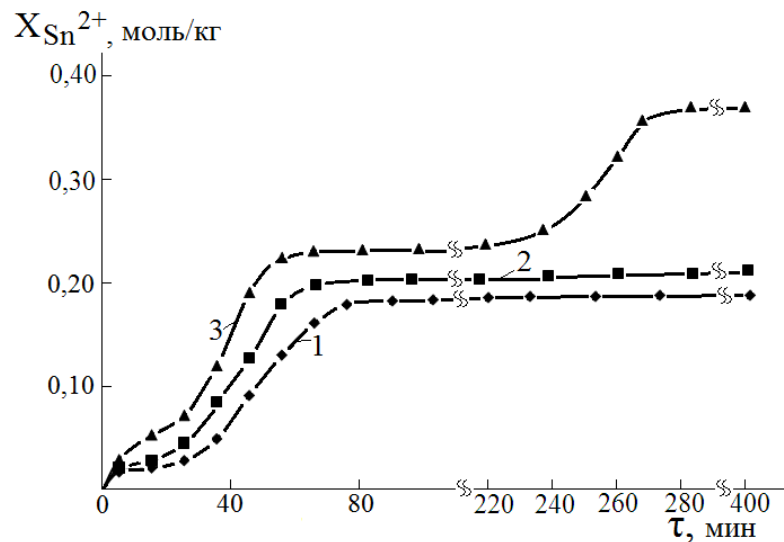


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые накопления соединений олова (II) в гетерогенном процессе взаимодействия олова (2,1 моль/кг) с растворами азотной кислоты при $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$: 1 – 0,3 моль/кг; 2 – 0,4 моль/кг; 3 – 0,6 моль/кг

С ростом концентрации HNO_3 наблюдается небольшое увеличение скорости протекания процесса и степени превращения олова при выходе «на плато». Однако даже при использовании растворов HNO_3 с концентрацией 1,0 моль/кг макси-

мальная степень превращения олова не превышала $20\pm 3\%$. Подобная картина наблюдалась и при взаимодействии олова в растворах соляной, серной и муравьиной кислоты. При этом максимальная степень превращения олова при взаимодействии с кислотами с концентрацией 0,5 моль/кг составила $3,7\pm 0,3$, $2,7\pm 0,3$ и $3,2\pm 0,3\%$ в случае HCl , H_2SO_4 , HCOOH , соответственно. Очевидно, что процесс протекает в диффузионной области, так как природа и исходная концентрация кислоты в жидкой фазе оказывают незначительное влияние на скорость протекания процесса и степень превращения металлического олова. Лимитирующая стадия – отвод продукта реакции с поверхности олова, что объясняет скачкообразное возобновление процесса. Более высокая степень превращения олова при взаимодействии с азотной кислоты обусловлена, скорее всего, ее способностью к окислению металлов даже в разбавленных растворах.

Картина меняется при введении соединений меди (II) (рис. 3.2).

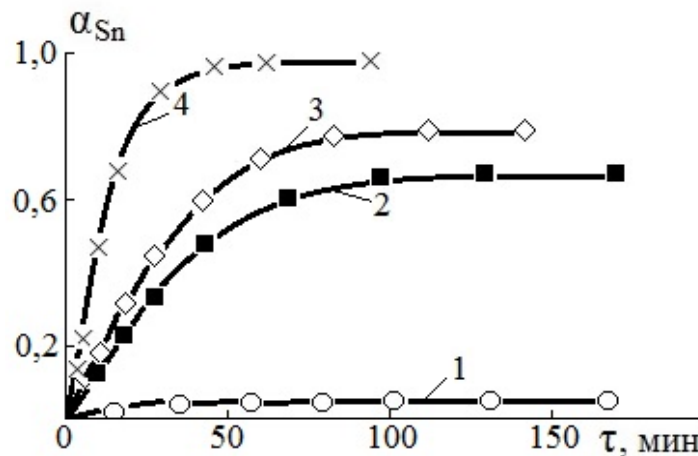


Рисунок 3.2 – Степень превращения олова (1,2 моль/кг) в зависимости от продолжительности гетерогенного процесса окисления олова в растворах азотной кислоты с солевой добавкой NH_4NO_3 (0,15 моль/кг) в присутствии и отсутствии основного карбоната меди (II): 1, 2 – 0,4 моль/кг HNO_3 ; 3, 4 – 3 моль/кг HNO_3 ; 2, 4 – 0,1 моль/кг основного карбоната меди (II), подача воздуха в зону реакции; 1, 3 – без ввода основного карбоната меди (II)

При начальной концентрации азотной кислоты равной 0,4 моль/кг в присутствии медьсодержащего окислителя расходование металлического олова (кривая 2) практически полностью прекращается при степени превращения металла $60\pm 5\%$, что на

порядок больше в сравнении с аналогичным процессом без добавки окислителя (кривая 1). С ростом начальной концентрации кислоты до 3 моль/кг такая тенденция сохраняется, но разница в степени расходования олова заметно меньше (кривые 3 и 4). Возможно, это обусловлено тем, что соединения меди препятствуют блокировке поверхности олова продуктами окисления и, по этой причине, препятствуют и прекращению процесса.

Для определения областей лимитирования получены макрокинетические кривые накопления Sn^{2+} в ходе гетерогенного процесса окисления олова основным карбонатом меди при температуре 20 ± 2 и $40 \pm 4^\circ\text{C}$ (рис. 3.3).

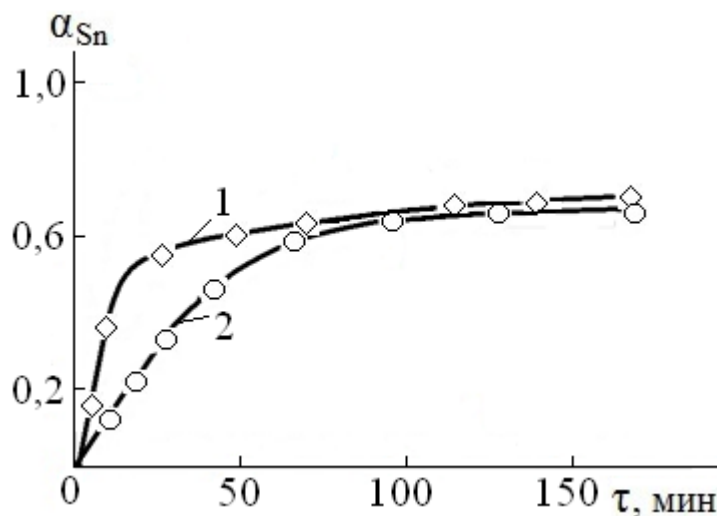


Рисунок 3.3 – Степень превращения олова (1,2 моль/кг) в зависимости от продолжительности гетерогенного процесса окисления олова в 0,4 моль/кг растворах азотной кислоты с солевой добавкой 0,15 моль/кг NH_4NO_3 в присутствии 0,1 моль/кг основного карбоната меди (II) при температуре $40 \pm 4^\circ\text{C}$ (1) и $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (2)

Как видно, с увеличением температуры скорость процесса возрастает и отвечает кинетическому уравнению нулевого порядка: $k_{20} = 0,012$, $k_{40} = 0,044 \text{ мин}^{-1}$. Отношение констант скоростей при этих температурах составило: $k_{40}/k_{20} = 3,7 \pm 0,3$, что заметно больше, чем следует ожидать при лимитировании в диффузионной области. Следовательно, по крайней мере, вначале процесс протекает в кинетической области с переходом в диффузионную область по мере накопления продукта реакции на поверхности олова.

На рис. 3.4 представлены фотографии исходного олова и олова, выделенного из реакционной смеси в ходе гетерогенного процесса окисления олова в присутствии основного карбоната меди. По результатам рентгенофазового анализа (глава 2, раздел 2.6, рис. 2.13) поверхностные отложения на металлическом олове представляют собой оксид олова (II).

На процесс окисления олова переход от водного раствора к водно-солевому раствору кислоты (рис. 3.5; табл. 3.1-3.2) посредством добавки нитрата аммония влияет незначительно и то лишь в ограниченной области содержаний соли ($X_{0\text{NH}_4\text{NO}_3} < 0,5$ моль/кг). Значение pH реакционной смеси на конечной стадии процесса составило $3 \pm 0,5$, а степень удерживания жидкой фазы накапливающейся твердой фазой не более 2. При таком удерживании жидкой фазы аномально сильный рост вязкости реакционной массы обычно не наблюдается. Следовательно, этот фактор в первом приближении из последующего рассмотрения процесса можно исключить.



Рисунок 3.4 – Олово без (слева) и с поверхностными отложениями продуктов взаимодействия металла (справа)

Оксид олова (II) способен реагировать с кислотами, что должно приводить к ослаблению, а при высоких начальных содержаниях кислоты и практически полному устранению (рис. 3.2) блокировки поверхности металла отложениями его оксида (II). Экспериментально установлено, что как только содержание кислоты приближается к уровню $\sim 10^{-3}$ моль/кг, блокировка поверхности оксидом олова (II) становится практически полной. Однако, даже при большом недостатке кислоты в начале процесса, который далее по ходу процесса усиливается, можно подавить блокировку поверхности олова вплоть до полного его расходования, используя

медьсодержащий окислитель при прочих неизменных факторах (табл. 3.1-3.2) [138, 164].

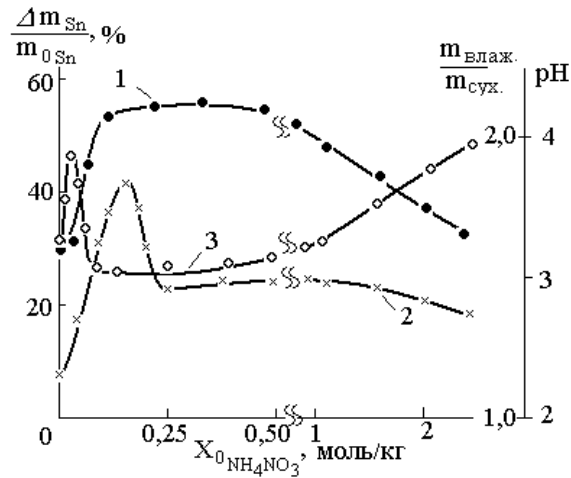


Рисунок 3.5 – Зависимость степени расходуования олова (1), pH реакционной смеси в конце процесса (2) и степени удерживания жидкой фазы твердыми продуктами (3) от начальной дозировки нитрата аммония. Начальная загрузка, моль/кг: основной карбонат меди – 0,1; азотная кислота – 0,4; длительность процесса – 2 часа

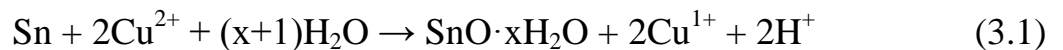
Таблица 3.1 – Результаты эксперимента, характеризующие гетерогенный процесс окисления олова в водно-солевых растворах азотной и соляной кислот в зависимости от природы и содержания соединения меди (II) и солевой добавки с подачей воздуха в зону реакции

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кислота, 0,35 моль/кг	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HCl	HCl	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
Солевая добавка: а – отсут., б – NH ₄ NO ₃ , в – NH ₄ Cl, моль/кг	а	б	б	в	в	б	б	б	б
	0,00	0,15	0,25	0,15	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Медьсодержащий окислитель: г – CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ , д – CuO, е – Cu(OH) ₂ , ж – Cu(OH)NO ₃ , з – Cu(OH)Cl, моль/кг	г					д	е	ж	з
	0,021	0,021	0,121	0,021	0,015	0,022	0,022	0,041	0,005
Олово, моль/кг	1,0	0,75	1,5	1,0	1,0	1,5	2,0	2,0	1,0
k·10 ⁻³ , моль/(кг·мин)	1,7	4,3	21,3	3,8	4,3	9,0	7,5	4,1	7,5
Длительность, мин	250	160	150	210	200	350	350	300	170
α _{Sn} , %	45	92	81	84	73	70	53	49	~ 100

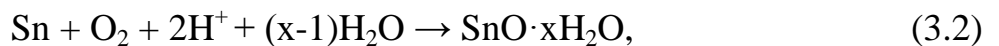
Таблица 3.2 – Результаты эксперимента, характеризующие гетерогенный процесс окисления олова в водно-солевых растворах азотной кислоты в зависимости от природы и происхождения соединений меди (II) с подачей воздуха в зону реакции

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса					
	1	2	3	4	5	6
Содержание HNO ₃ , моль/кг	0,34	0,37	0,37	0,33	0,33	0,33
Солевая добавка NH ₄ NO ₃ , моль/кг	0,25	0,25	0,25	0,17	0,17	0,17
Медьсодержащий окислитель: а – Cu(NO ₃) ₂ , б – CuCl ₂ , в – CuSO ₄ ; продукты окисления: г – меди, д – бронзы, е – латуни, моль/кг	а	б	в	г	д	е
	0,011	0,011	0,011	0,005	0,005	0,005
Олово, моль/кг	1,0	1,0	0,75	1,0	1,0	1,0
k · 10 ⁻³ , моль/(кг·мин)	2,2	3,1	3,0	5,3	4,2	3,6
Длительность, мин	350	300	200	200	200	200
α _{Sn} , %	81	84	64	100	97	93

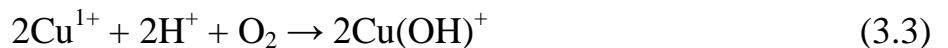
Содержание медьсодержащего окислителя можно варьировать в очень широком интервале: от количества соизмеримого по стехиометрии на прореагировавшее олово до очень малых количеств (табл. 3.1-3.2). Рассматриваемый окислительно-восстановительный процесс может протекать или в соответствии со стехиометрическим уравнением



или уравнением

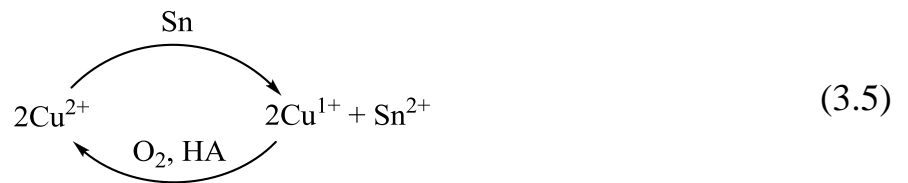


в случае интенсивного контакта реакционной смеси с воздухом. При интенсивном контакте с воздухом можно выделить следующие стадии процесса:



Необходимо принять во внимание, что Cu(OH)⁺ является окислителем олова, причем более сильным, чем средняя соль, и при этом представляет собой промежуточный продукт, образующийся при взаимодействии CuO, Cu(OH)₂, CuCO₃·Cu(OH)₂ и т.д. с кислотами. Суммирование (3.3) и (3.4) приводит к стехиометрическому уравнению (3.2).

Анализируя реакцию (3.3), можно констатировать, что она направлена на регенерацию окислителя реакции (3.4) путем окисления продукта восстановления окислителя реакции (3.3) кислородом воздуха, т.е. другим окислителем, вводимым в систему дополнительно. По-видимому, не каждый окислитель пригоден для этой цели, вероятно, можно использовать и другие в определенном режиме дозировки, но в любом случае требуется экспериментальный подбор. В целом, экспериментальный подбор позволяет перейти от процесса, реализуемого по схеме (3.1), к процессу, реализуемому по схеме (3.2), сократив при этом дозировку соединений меди (II) как окислителя металла в десятки, а в отдельных случаях и в сотни раз без снижения, а часто даже и с повышением эффективности проводимого процесса. Реакции (3.3) и (3.4) по существу составляют макроциклическую стадию процесса (3.2), которая полностью отсутствует в процессе (3.1). Ее можно представить схемой



где HA – кислота в составе реакционной смеси.

В обоих случаях соединения меди (I) являются продуктом превращения медьсодержащего окислителя. Пример изменения содержания таких соединений по ходу процесса приведен на рис. 3.6. При свободном доступе воздуха в зону реакции $X_{\text{Cu}^{1+}}$ достигает определенной величины: $X_{\text{Cu}^{1+}} \leq X_{0_{\text{Cu}^{2+}}}$. Возможен вариант, когда соединения меди (I) все время накапливаются, приближаясь, в пределе, к загруженной концентрации $X_{0_{\text{Cu}^{2+}}}$, если она близка к стехиометрической. Для достижения этого может потребоваться продолжительный период времени (500-1000 мин и более), так как процесс протекает с прекращением и не одним. К этому следует добавить, что ни в одном изученном случае не наблюдали высаживание металлической меди на поверхности олова или появление диспергированной меди в жидкой фазе.

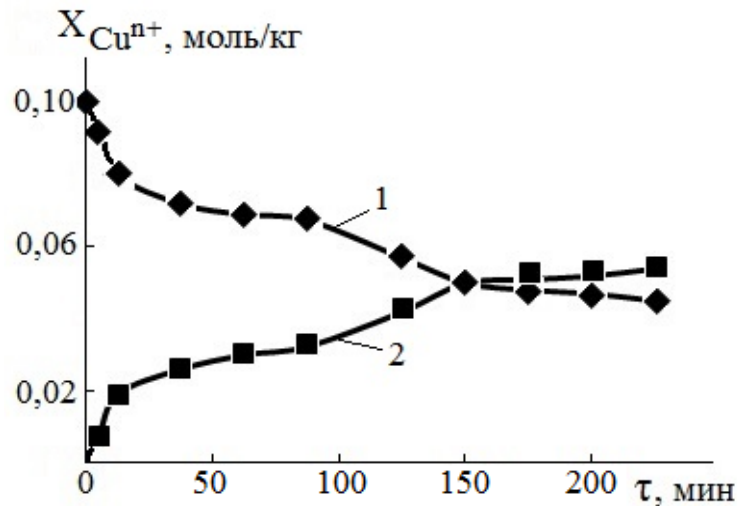


Рисунок 3.6 – Кинетические кривые: 1 – расходования меди (II), 2 – накопления меди (I) в процессе окисления олова основным карбонатом меди (II). Условия указаны в подписи к рис. 3.2

Экспериментально показано, что оптимальная дозировка окислителя, например основного карбоната меди (II), лежит в диапазоне $0,1 \pm 0,02$ моль/кг. При более высоких дозировках часть загружаемой в реактор кислоты расходуется на взаимодействие с основным карбонатом меди (II), что с точки зрения расходования олова является неблагоприятным фактором, особенно при большом недостатке от стехиометрии. Как показано экспериментально, влияние этого фактора, в определенной степени, можно снизить, если одновременно увеличивать синхронно дозировку окислителя и кислоты [138], хотя с практической точки зрения особой надобности в этом нет.

Из результатов материального баланса по металлическому олову и определения средней молекулярной массы следует, что в получаемых продуктах окисления доминирует гидроксид $SnO \cdot xH_2O$ ($x=0-2$) с небольшими примесями оксида и основной соли олова (II). Средняя молекулярная масса продукта составила 157 ± 3 . Пример материального баланса одного из опытов приведен в (главе 2, разделе 2.6, табл. 2.4).

Продукты процесса окисления олова накапливаются практически полностью в виде суспензии в жидкой фазе. Как уже отмечалось, способность суспензии к удерживанию жидкой фазы относительно небольшая. Она варьируется как по ходу

процесса (кривая 3, рис. 3.5), так и в зависимости от соотношения компонентов в исходной загрузке реактора [138].

Из сказанного выше следует:

1. Гетерогенные процессы окисления металлического олова в водной среде в присутствии кислот, медьсодержащих окислителей протекают с высокой скоростью с реализацией макроциклической стадии при подаче воздуха в зону реакции. Лимитирующей стадией вначале процесса является скорость химической реакции, затем реализуется диффузионный режим, обусловленный скоростью отвода продуктов реакции.

2. Доминирующим продуктом процесса окисления олова в водных средах, независимо от природы кислоты и медьсодержащего окислителя, является $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-2$) с примесями основной соли и оксида олова (II). В случае низких содержаний окислителя необходим интенсивный контакт реакционной смеси с воздухом, поставляющим кислород для макроциклической стадии, в которой происходит регенерация медьсодержащего окислителя. Последний процесс имеет явные преимущества как в плане расхода кислорода воздуха, являющегося природным сырьем (в отличие от соединений меди (II), которые нужно специально получать), так и с точки зрения макрокинетических характеристик, включая отсутствие необходимости очистки оловосодержащих продуктов от медьсодержащих.

3. При окислении металлического олова соединениями меди (II) в качестве окислителя можно использовать оксид, гидроксид, основной карбонат, основные и средние соли минеральных кислот, а также продукты окисления вторичного сырья: меди, бронзы и латуни. В последнем случае содержание окислителя можно снизить до очень малых величин (в 500-1000 раз меньше стехиометрических количеств) без увеличения продолжительности процесса и снижения степени превращения олова.

4. Продукты окисления олова плохо растворимы в водной и водно-солевой среде, практически полностью локализуются в жидкой фазе в виде суспензии и легко отделяются фильтрованием.

3.2 Гетерогенные процессы окисления олова в органических и водно-органических средах

3.2.1 Окисление олова соединениями меди (II) в присутствии кислоты

Как уже отмечалось в разделе 3.1, окисление металлического олова соединениями меди (II) в водных и водно-солевых средах приводит к образованию доминирующего продукта $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-2$) с примесями основной соли и оксида олова (II). Представляло интерес выяснить, как замена водной среды на органическую повлияет на макрокинетические характеристики, прежде всего, на области лимитирования гетерогенного процесса окисления олова соединениями меди.

Для определения областей лимитирования получены макрокинетические кривые расходования олова в ходе гетерогенного процесса окисления основным карбонатом меди в среде уайт-спирита (рис. 3.7) в присутствии бензойной кислоты при температуре 20 ± 2 и $40 \pm 4^\circ\text{C}$. Как видно, с увеличением температуры скорость процесса возрастает и отвечает кинетическому уравнению нулевого порядка: $k_{20} = 0,004$, $k_{40} = 0,015 \text{ мин}^{-1}$. Отношение констант скоростей при этих температурах составило: $k_{40}/k_{20} = 3,75 \pm 0,35$, что заметно больше, чем следует ожидать при лимитировании в диффузионной области. Следовательно, по крайней мере, вначале процесс протекает в кинетической области с переходом в диффузионную область по мере накопления продукта реакции на поверхности олова.

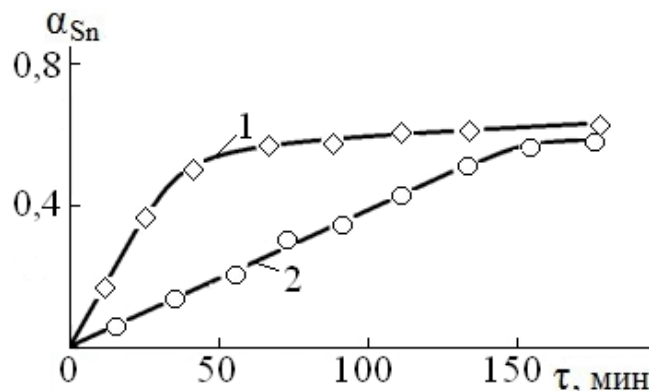


Рисунок 3.7 – Степень превращения олова (0,25 моль/кг) в гетерогенном процессе окисления металла $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (0,12 моль/кг) в среде уайт-спирита в присутствии бензойной кислоты (1,05 моль/кг) и подаче воздуха в зону реакции при температуре $40 \pm 4^\circ\text{C}$ (1) и $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (2)

На рис. 3.8 (2-4) представлены макрокинетические кривые расходования металлического олова при его окислении соединениями меди (II) в среде уайт-спирита в присутствии бензойной кислоты в сравнении с аналогичной макрокинетической кривой (1) окисления олова в водно-солевой среде в присутствии азотной кислоты.

Из анализа приведенных на рис. 3.8 кинетических кривых следует, во-первых, расходование металла, как в водной, так и в органической среде протекает с высокой степенью превращения, причем с сопоставимыми средними скоростями.

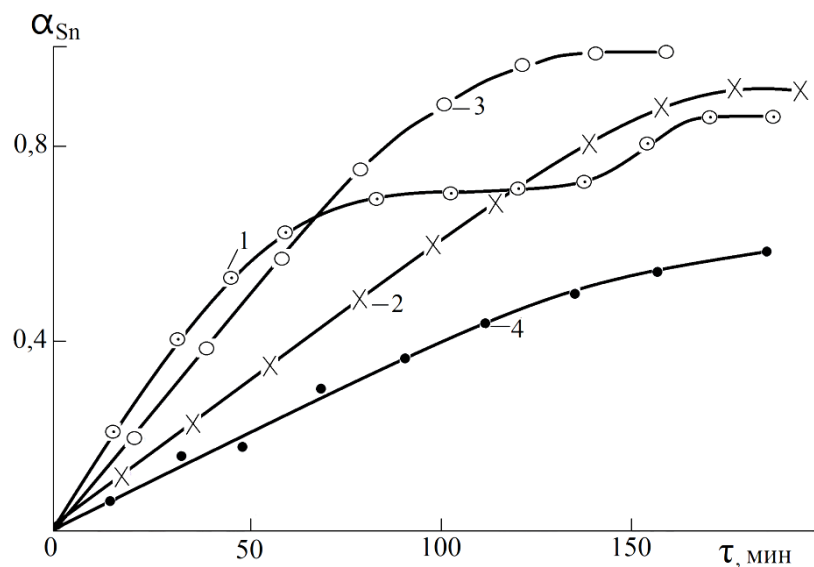


Рисунок 3.8 – Степень превращения олова в гетерогенном процессе окисления металла соединениями меди (II) в водно-солевом растворе 0,5 моль/кг нитрата аммония (1) и в уайт-спирите (2-4) в присутствии кислот: 1 – азотной (0,4 моль/кг), 2-4 – бензойной (1,05 моль/кг), а также $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг бензолсульфамида (2-3) в качестве стимулирующей добавки. Начальное содержание олова 0,25 моль/кг; окислитель: $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (1; 4); $CuCl_2$ (2) и $Cu(OH)NO_3$ (3) в количестве 0,12 (1; 4) и 0,24 (2; 3) моль/кг; температура $20 \pm 2^\circ C$, подача воздуха в зону реакции

Во-вторых, замена сильной азотной кислоты на бензойную, более слабую, при одновременной замене водной среды на органическую, не ухудшает, напротив, в ряде случаев заметно улучшает, в целом, макрокинетические характери-

ки процесса окисления металла [165].

В-третьих, во всех приведенных случаях продукты окисления разные: в водной среде доминирует $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-2$) с небольшими примесями основной соли $\text{Sn}(\text{OH})\text{NO}_3$ и оксида олова (II).

В случае процесса, описываемого кривой 2, доминирует средняя соль олова (II) с выходом 95% и более. Для процесса, описываемого кривой 3, избирательность по средней соли олова (II) приближается к 100%, в то время как для процесса, описываемого кривой 4, характерна смесь средних солей олова (IV) и олова (II) в соотношении примерно 1:5.

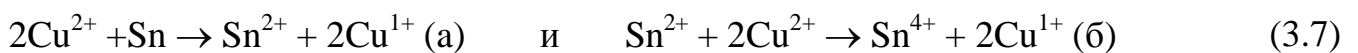
Следовательно, в отличие от водной среды, где состав продуктов мало зависит от природы, как кислоты, так и окислителя – соединения меди (II), в органической среде такая зависимость, напротив, сильная. Это позволяет подбором медьсодержащего окислителя достигать высокой селективности по отдельным целевым продуктам.

Есть еще одно важное обстоятельство: количество прореагировавшего металла, приходящееся на моль загруженного окислителя, всегда больше стехиометрического из расчета на реакцию вытеснения меди оловом из ее солей, стоящим в ряду напряжений левее водорода



Практически полное отсутствие металлической меди в зоне реакции свидетельствует о том, что реакция (3.6) в этих условиях не протекает.

Следовательно, возможно протекание следующих реакций:



Свидетельство тому, скорость окисления металла и соединений Sn^{2+} соединениями меди (II) соизмеримы, а в отдельные периоды и близки по величине (рис. 3.8, 3.9).

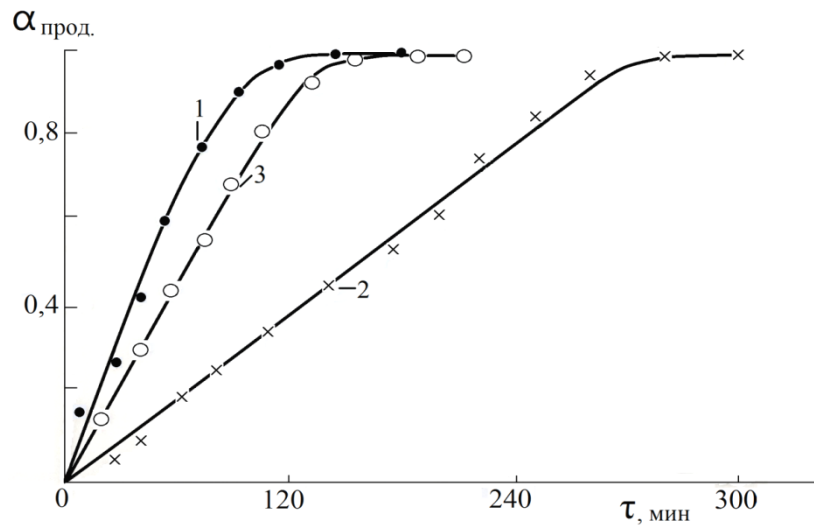


Рисунок 3.9 – Степень превращения основного (1) и среднего (2) бензоата олова (II), а также продуктов окисления олова в водно-солевых растворах (3) в среднюю соль олова (IV) в процессе окисления хлоридом меди (II): растворитель – уайт-спирит, температура $22 \pm 2^\circ\text{C}$, $X_{0\text{CuCl}_2} = 0,22$ моль /кг

Кроме того, соединения меди (I) в продуктах реакции присутствуют (рис. 3.10), но их содержание гораздо меньше, чем можно ожидать в соответствии с реакциями (3.7) и (3.8).

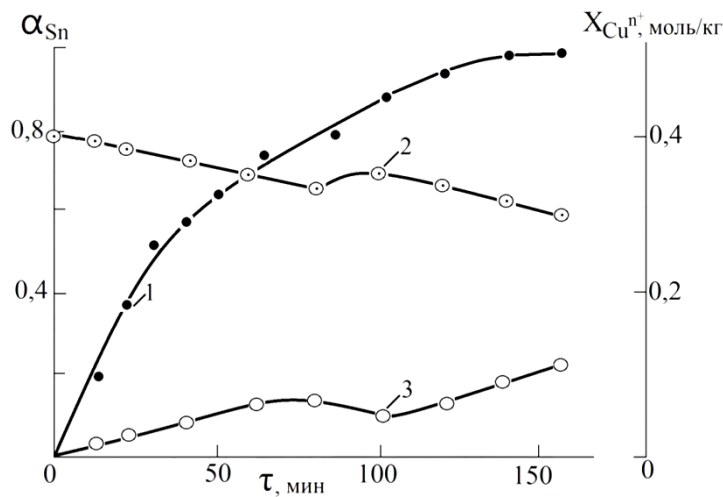


Рисунок 3.10 – Степень превращения олова (0,25 моль/кг), а также кинетические кривые накопления соединений меди (II) (2) и меди (I) (3) в ходе гетерогенного процесса окисления олова в среде уайт-спирита основным нитратом меди (II) ($X_0=0,40$ моль/кг) в присутствии бензойной кислоты (0,55 моль/кг). Температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$; подача воздуха в зону реакции

Выполненные исследования показали, что скорость и степень расходования

металла в рассматриваемом процессе существенно зависят от эффективности контакта реакционной смеси с воздухом, что обусловлено участием кислорода воздуха в качестве окислителя. Экспериментально подтверждено, что непосредственное окисление соединений олова (II) в соединения олова (IV) кислородом воздуха в выбранных условиях не происходит, в то время как возможно окисление соединения меди (I) в соединения меди (II), отмеченное ранее в литературе [34, 166]. В нашем же случае это равноценно регенерации окислителя олова, расходующегося по реакциям типа (3.7) и (3.8) (НА – кислота)



В совокупности взаимодействия (3.7) и (3.8), с одной стороны, и (3.9) – с другой, составляют аналогичную макроциклическую стадию, описанную, в частности, для меди и цинка [81, 82, 167], в которой расходуется металл и регенерируется окислитель металла.



С учетом этого стехиометрические уравнения образования обозначенных выше продуктов приобретают вид:



В уравнения (3.11)-(3.14) соединения меди (II), как непосредственные окислители олова, не входят. Поэтому, формально, их количество для образования того или иного продукта принципиального значения не имеет. При условии, конечно, что обратная стадия макроциклической схемы (3.10) не является лимитирующей для процесса в целом.

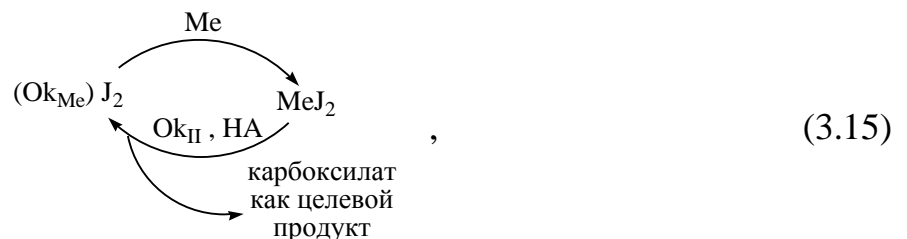
Продукты окисления олова, как в водных, так и в органических средах, малорастворимы, поэтому их можно отделить фильтрованием. Дополнительной промывкой соответствующим растворителем можно легко удалить и остатки

кислоты.

Экспериментально подтверждено также, что полнота растворения вводимой кислоты к обязательным требованиям не относится, хотя растворение определенной доли кислоты все же необходимо. В отдельных случаях это достигается: 1 – подогревом начальной реакционной смеси до 40-50⁰С с падением температуры до комнатной по ходу процесса; 2 – подбором соответствующего растворителя (вместо уайт-спирита использовали толуол, ксилолы, этилбензол, хлорбензол, бутиловый и амиловый спирты, этилцеллозольв, бутилацетат, диметилформамид и др.), 3 – дробным вводом кислоты по определенным программам непосредственно или в разных сочетаниях совместно с п.п. 1 и 2. Тем самым ассортимент используемых кислот удастся существенно расширить. Все эти рекомендации учтены в предлагаемых нами способах получения целевых продуктов с использованием гетерогенных процессов окисления олова [168, 169].

3.2.2 Окисление олова в присутствии йода

В работах [4,5,7,16,41,42] показано, что в присутствии молекулярного йода возможны процессы окисления многих металлов, где в качестве окислителя используется оксид или соль металла в более высокой степени окисления по сравнению со степенью окисления металла в получаемых продуктах, а также пероксид водорода и кислород воздуха. В основе таких процессов лежит следующая макроциклическая стадия (НА – карбоновая кислота) [34,41,42,35,36,49]:

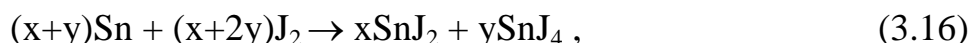


Представляло интерес выяснить, насколько применима эта схема к процессам окисления олова.

3.2.2.1 Специфика макроциклической стадии окисления олова йодом

Известно [16,28], что при гетерогенном процессе окисления олова йодом в продуктах присутствуют два йодида с разной степенью окисления металла: Sn (II,

IV). Соответствующее стехиометрическое уравнение может быть записано в виде:



где x и y – переменные, зависящие от условий проведения процесса. Прежде всего, необходимо выяснить, как это обстоятельство отражается на функционировании макроциклической стадии (3.15), определяющей в целом макроциклическую характеристику процессов окисления олова в присутствии йода.

На рис. 3.11 приведены данные по кинетике расходования йода в процессе окисления олова по стехиометрическому уравнению (3.16) в отсутствие (1, 2) при температуре 20°C (1) и 40°C (2) и в присутствии (3) бензойной кислоты.

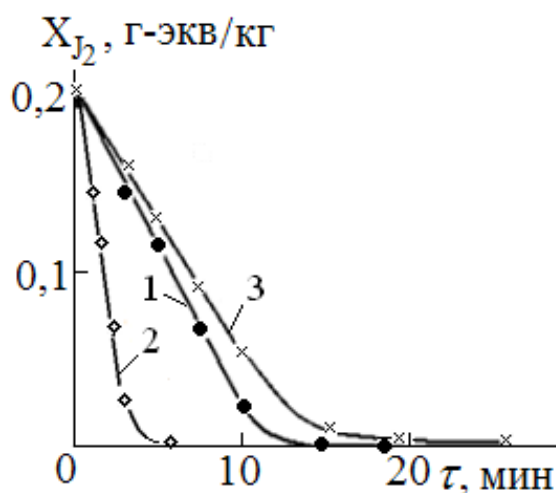


Рисунок 3.11 – Макрокинетические кривые расходования йода при взаимодействии с 0,1 моль/кг олова в отсутствие (1, 2) и в присутствии 0,25 моль/кг бензойной кислоты (3); жидкая фаза – уайт-спирит; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (1,3), $40 \pm 4^\circ\text{C}$ (2)

По виду они мало отличаются друг от друга и от аналогичных кривых, полученных в системах $\text{J}_2\text{-Mn}$ и $\text{J}_2\text{-Fe}$ [20,56]. Но по длительности процесса различия значительны. Так, состояние реакционной смеси, приближающееся к нулевому содержанию йода, достигается в случае марганца за 1-1,5 мин, железа – 2-3 мин. Напротив, в случае олова требуется уже более 15 мин, а в присутствии бензойной кислоты – более 25 мин. При этом мольное соотношение металла, прореагировавшего к указанному моменту, к введенному йоду ($\Delta n_{\text{Me}}/n_{0\text{J}_2}$) для марганца и железа близко к 1, для олова приближается к 0,85. Все это указывает на реализа-

цию макроциклической стадии типа (3.15) с участием SnJ_2 и SnJ_4 , в которой лимитирующей стадией является химическая реакция окисления олова йодом. Это следует из того, что с увеличением температуры (кривая 2) скорость процесса резко возрастает: $k_{40} = 0,074 \pm 0,001$, $k_{20} = 0,020 \pm 0,001$ г-экв/(кг·мин); $k_{40}/k_{20} = 3,7 \pm 0,3$.

На рис. 3.12 и 3.13 представлена кинетика расходования йода и накопления SnJ_2 и SnJ_4 в присутствии начальной добавки малорастворимого йодида олова (II) в исходной загрузке и от величины этой добавки.

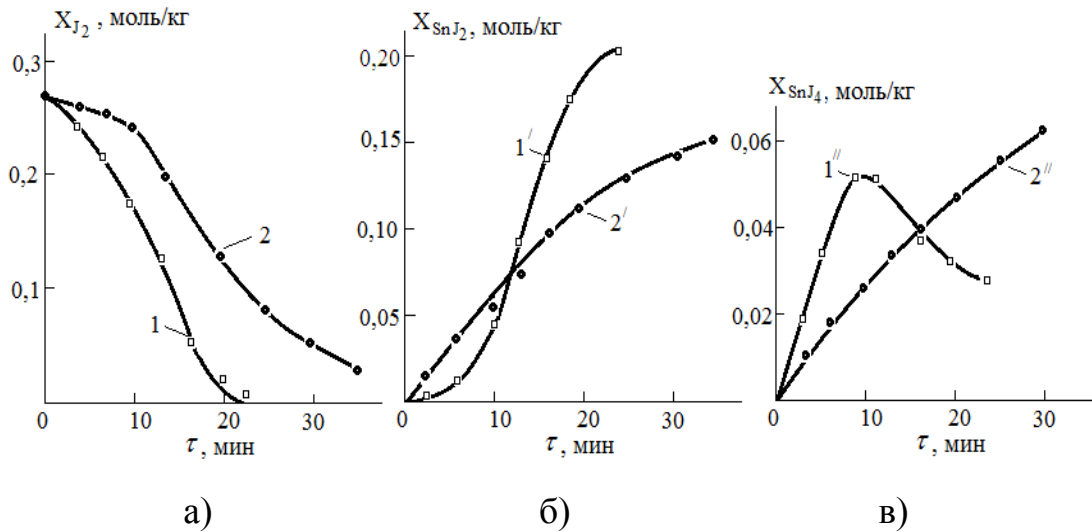


Рисунок 3.12 – Макрокинетические кривые расходования йода (а) при взаимодействии с оловом (взято в избытке) в присутствии бензойной кислоты (0,05 моль/кг) в уайт-спирите в отсутствие (1) и в присутствии (2) 0,05 моль/кг SnJ_2 , а также кинетические кривые накопления SnJ_2 (б) и SnJ_4 (в)

Как видно (рис. 3.12 б, в), присутствие SnJ_2 в исходной реакционной смеси не только замедляет процесс окисления металла йодом, но и существенно сказывается на кинетике накопления йодидов. В отсутствие добавки вначале доминирует накопление SnJ_4 , проходящее через максимум. В присутствии добавки SnJ_2 начального роста накопления SnJ_4 уже нет, хотя при полном расходовании йода его накапливается все-таки больше. В целом, приведенные на рис. 3.13 зависимости носят экспериментальный характер, что свидетельствует о влиянии на процесс окисления многих факторов.

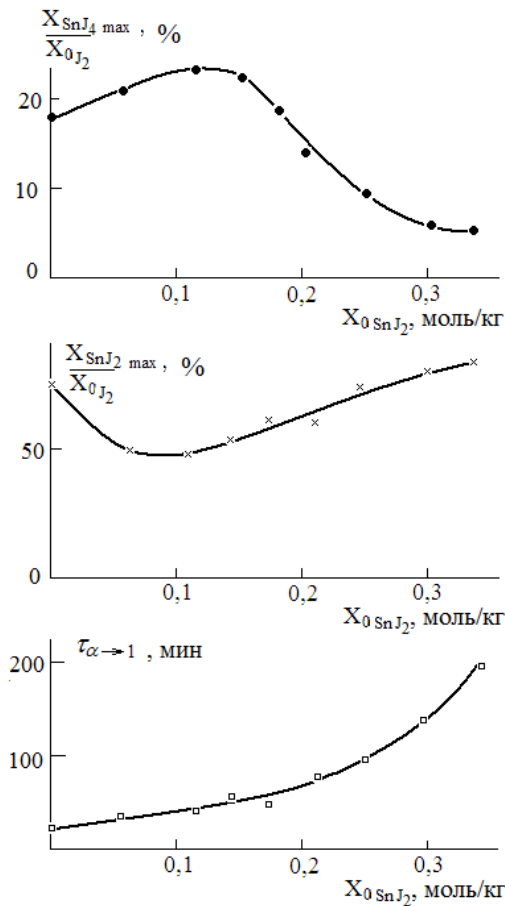


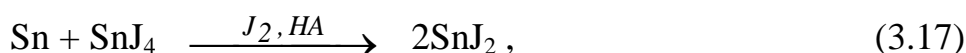
Рисунок 3.13 – Функции
 $X_{SnJ4max} / X_{0J2} = \chi(X_{0SnJ2})$,
 $X_{SnJ2max} / X_{0J2} = \varphi(X_{0SnJ2})$ и
 $\tau_{\alpha J_2 \rightarrow 1} = f(X_{0SnJ2})$
 при проведении процесса окисления
 олова в условиях в подписи к рис. 3.12

Не менее сложные зависимости установлены при оценке влияния на процесс окисления природы используемой жидкой среды и стимулирующих добавок, количества перетирающего агента, интенсивности механического перемешивания и других факторов [170]. При этом одновременно воздействует ряд факторов, которые очень трудно выделить и идентифицировать.

В частности, необходимо принять во внимание, что SnJ_2 в уайт-спирите и других углеводородных средах растворим намного хуже SnJ_4 [99], поэтому присутствует либо в приграничном слое поверхностных отложений на металле, либо в виде суспензии. Вводимый в начале процесса йодид олова (II) будет находиться преимущественно в виде суспензии и может адсорбировать J_2 на своей поверхности. Можно предположить, что SnJ_4 образуется в приповерхностном слое отложений SnJ_2 на металле между SnJ_2 в момент образования и адсорбированном на металле йодом. По мере накопления поверхностных отложений SnJ_2 адсорбция J_2 на них в сравнении с адсорбцией на металле становится доминирующей, скорость

образования SnJ_4 существенно снижается, и SnJ_4 перестает быть доминирующим продуктом.

В протекающем по схеме (3.15) комбинированном процессе с регенерацией йода как непосредственного окислителя металла расходуются и SnJ_2 , и SnJ_4 , а взаимодействие металла с J_2 в присутствии обязательной стимулирующей добавки кислоты (НА) в таких условиях протекает медленнее, чем при ее отсутствии. Образующийся по (3.16) SnJ_4 может перерабатываться по реакции:



но при обязательном присутствии в реакционной смеси молекулярного йода и стимулирующей добавки НА [171, 172].

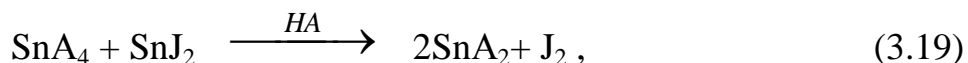
Из выше приведенного следует, что переменные «х» и «у» в уравнении (3.16) зависят от природы жидкой фазы, от условий механического воздействия на реакционную смесь и многих других факторов.

Представляло интерес выяснить, возможен ли окислительный процесс по следующей схеме:



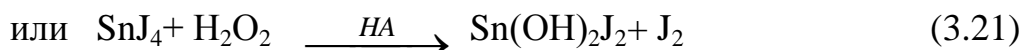
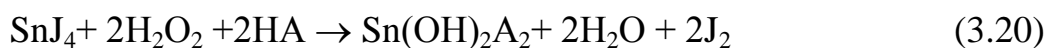
без ввода в начальную реакционную смесь молекулярного йода, а с использованием для этих целей эквивалентных количеств SnJ_2 или SnJ_4 . Полученные результаты представлены на рис. 3.14.

Как оказалось, в случае SnJ_2 достаточно в систему Sn и SnA_4 ввести SnJ_2 для запуска взаимодействия:



для которого, как будет показано ниже, пригоден широкий ассортимент изученных SnA_4 с разными по природе анионами. Нет каких-либо жестких требований и к природе стимулирующей добавки кислоты.

Аналогичный подход предпринят и в отношении SnJ_4 , однако здесь потребовался более сильный Oк_{II} для образования йода из SnJ_4 , например, H_2O_2



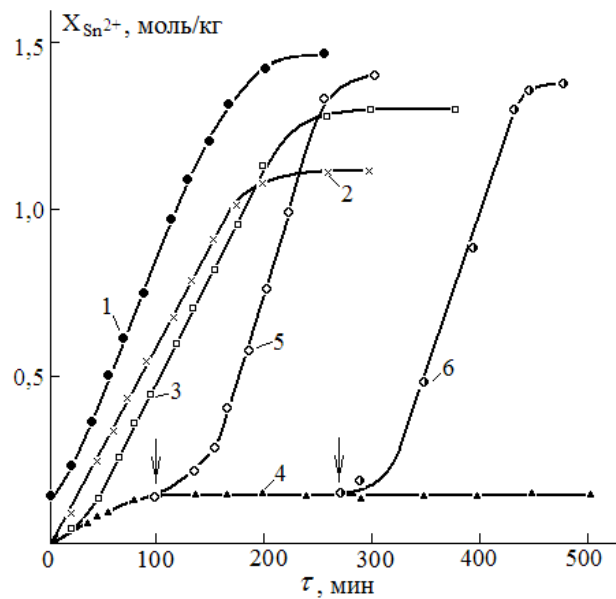


Рисунок 3.14 – Макрокинетика накопления соединений олова (II) в системе ($X_{\text{Sn}} = 1,26$ моль/кг, $X_{0_{\text{SnA}_4}} = 0,75$ моль/кг; $X_{0_{\text{HA}}} = 0,05$ моль/кг):

1. $\text{Sn} + \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 + \text{SnJ}_2 \rightarrow$
2. $\text{Sn} + \text{SnJ}_4 + \text{HBr} + \text{J}_2 \rightarrow$
3. $\text{Sn} + \text{SnJ}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
4. $\text{Sn} + \text{SnJ}_4 + \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \rightarrow$
5. Система п.4 + HBr (по стрелке) \rightarrow
6. Система п.4 + HNO_3 (по стрелке) \rightarrow

По эффективности окислитель может занимать и промежуточное положение между H_2O_2 и SnA_4 , например, это может быть основная соль $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{A}_2$ (вариант 4-6 рис. 3.14). Но в этом случае необходима более сильная кислота, например, HBr или HNO_3 .

Появление и накопление J_2 за счет окисления аниона соли SnJ_4 , а также замена карбоновой кислоты на HBr или HNO_3 способствуют протеканию реакции (3.17).

Как видно на рис. 3.14, на значительных по протяженности участках своего развития гетерогенные процессы окисления олова отвечают кинетике необратимых реакций нулевого порядка.

Что же касается реакций типа (3.20-3.21), то в ходе их протекания образуются вязкие реакционные смеси твердой фазы в виде суспензии с большим со-

держанием в ней йодида олова (II), склонные к удерживанию растворителя жидкой фазы. Разбавление таких смесей растворителем по ходу процесса позволяет довести его в более благоприятных условиях практически до полного расходования реагента, взятого в недостатке [170].

Из сказанного выше следует, что реализация макроциклической стадии (3.15) с образованием SnJ_4 не приводит к сколь-либо существенной потере селективности базового процесса (3.18) по основному продукту SnA_2 . Однако эта стадия может существенно замедлить протекание процесса за счет замедления оборота йода:

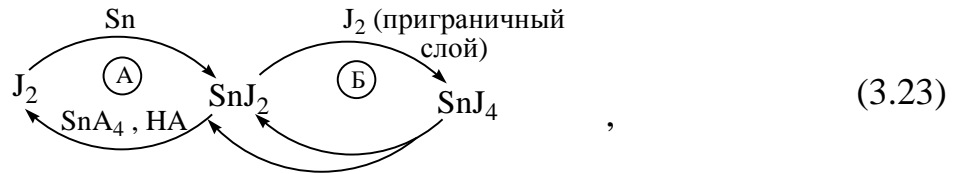


либо по реакциям (3.20) или (3.21), требующих более сильных окислителей и подкисления более сильной кислотой, либо по реакциям (3.18) и (3.19), как более длинному пути с учетом плохой растворимости SnJ_2 в реакционной смеси. Тем не менее, продолжительность процесса обычно не превышает технологически приемлемого времени для завершения процесса.

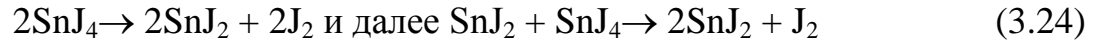
Поэтому развитие процесса (3.18) через промежуточную стадию (3.17) не является непреодолимым препятствием для достижения приемлемых с точки зрения технологических показателей окислительного процесса в целом. Тем более, что непрореагировавший металл и жидкая фаза, содержащая остаточные йодиды, кислоту, растворенный продукт и Ox_{II} могут возвращаться на загрузку повторных процессов, а сам процесс допускает прерывание на длительный период с последующим возобновлением и доведением до практически количественного расходования реагента, взятого в недостатке, без ухудшения технологических характеристик.

Следует также отметить, что SnJ_2 , SnJ_4 и $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{A}_2$, как окислители металла, являются очень слабыми окислителями в сравнении с молекулярным йодом, поэтому самостоятельно реализовывать процесс не могут. Хотя именно они входят в стехиометрическое уравнение (3.18) или (3.20) рассматриваемого процесса.

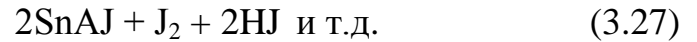
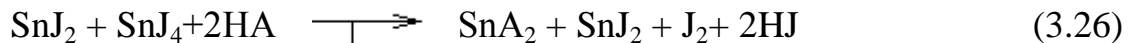
Из рассмотренного следует, что в случае олова реализуется макроциклическая стадия (3.15) в усложненном виде:



где йод регенерируется в ходе реакций с участием SnJ_4



Присутствие кислоты в зоне реакции может нарушить ход и стехиометрию реакций (3.24) и (3.25). Например,



и тем самым понизить долю законсервированного в SnJ_4 йода. В итоге могут появиться дополнительные продукты, содержащие одновременно и J^- и A^- , которые будут иметь иную растворимость, иные свойства, включая и способность выделять йод под действием окислителей. Тем не менее, ясно, что в присутствии кислоты при взаимодействии продуктов SnJ_4 и SnJ_2 друг с другом йода выделяется больше. Больше прореагирует и металла, что и наблюдается на практике.

Наличие звена «Б» в макроциклической стадии (3.23) приводит к дополнительному расходованию олова, с одной стороны, и накоплению дополнительных количеств SnJ_2 (продукта реакции 3.24), что способствует замедлению окисления металла йодом (рис. 3.13). Представляло интерес выяснить, насколько возможно преодоление замедления процесса за счет ввода в систему дополнительных окислителей йодида олова (II), в частности оксида олова (IV), а также его солей с анионами органических и минеральных кислот.

3.2.2.2 Влияние природы расходуемого окислителя на процесс окисления олова

На рис. 3.15 представлены данные, характеризующие развитие процесса окисления олова в системе $\text{Sn-SnO}_2\text{-J}_2$. Как видно из кинетических кривых (1, 1'), процесс характеризуется высокой начальной скоростью накопления продукта $k_{\text{эф}} = (1,3-1,5) \cdot 10^{-3}$ моль/(кг·мин), которая затем быстро снижается до величины $k_{\text{эф}} = (1,6-3,0) \cdot 10^{-4}$ моль/(кг·мин), стабилизируется на этом уровне и остается такой

в течение длительного времени.

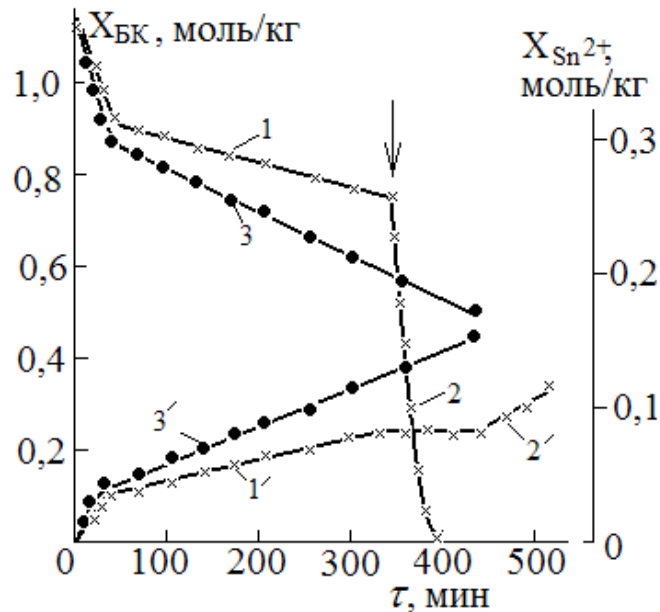


Рисунок 3.15 – Макрокинетические кривые расходования бензойной кислоты (1-3) и накопления соединений олова (II) (1'-3') в ходе гетерогенного процесса окисления металлического олова: 1 – 0,25 моль/кг Sn; 1,05 моль/кг $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; 0,25 моль/кг SnO_2 ; 0,02 моль/кг J_2 ; 2 – реакционная смесь (1) после ввода $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг n -аминоазобензола (отмечено стрелкой); 3 – загрузка (1) с удвоенным количеством металла; $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Увеличение начальной дозировки металла (кривые 3, 3') повышает скорость как вначале, так и после стабилизации торможения, но в целом характер кинетики процесса не меняет. Ввод в заторможенный процесс n -аминоазобензола приводит к быстрому превращению оксида олова (IV) в среднюю соль, что коррелирует с расходом бензойной кислоты (кривая (1) после стрелки). Однако это практически никак не отражается на кинетике накопления соли олова (II) в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Следовательно, в выбранных условиях проведения процесса или SnA_4 является слабым окислителем SnJ_2 , или имеет место другая причина наступления прогрессирующего торможения (рис. 3.15).

Для выяснения причины торможения проведена замена окислителя SnO_2 на SnA_4 , $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{A}_2$ в аналогичных условиях проведения процесса. Полученные

результаты приведены на рис. 3.16.

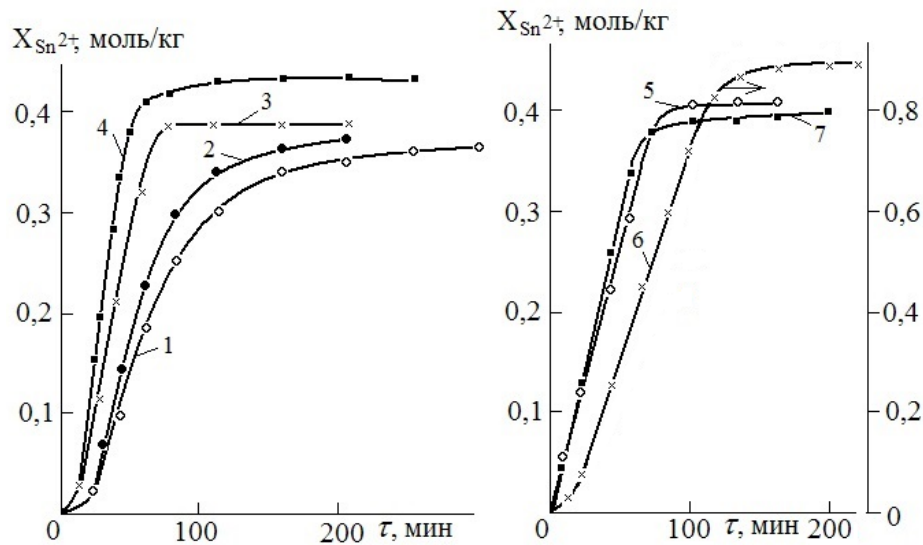


Рисунок 3.16 – Макрокинетические кривые накопления соединений олова (II) в процессе окисления металлического олова формиатом (1), пропионатом (2), галлатом (3), солью 3-окси-4-метоксикоричной кислоты (4), основным нитратом (5), нитратом (6), бензоатом (7) при двукратном мольном избытке металла в исходной загрузке

Из них следует, что независимо от природы соли олова (IV) окисление олова протекает вплоть до полного расходования реагента, взятого в недостатке, хотя и с разными, но соизмеримыми скоростями. При этом селективность по солям олова (II) во всех изученных случаях приближалась к 100%. Таким образом, замена SnO_2 на средние и основные соли олова (IV) показывает, что причина наблюдаемого на рис. 3.15 торможения не обусловлена природой оловосодержащего окислителя.

Следовательно, действует другой фактор, который и определяет тип кривой 1' или 3' на рис. 3.15. Как оказалось, этот фактор связан с начальными дозировками йода (рис. 3.17).

Из кинетических кривых видно, что при малых дозировках йода (0,01 моль/кг) процесс начинается, но быстро замедляется с выходом на близкую к постоянной, но весьма малую скорость ($k_{\text{эф}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/(кг·мин)) в течение длительного периода времени. При более высоких начальных дозировках йода (0,05

моль/кг) замедление отсутствует: кинетическая кривая накопления соли олова (II), как конечного продукта, принимает вид S-образной кривой с близким к 100% расходом соли олова (IV).

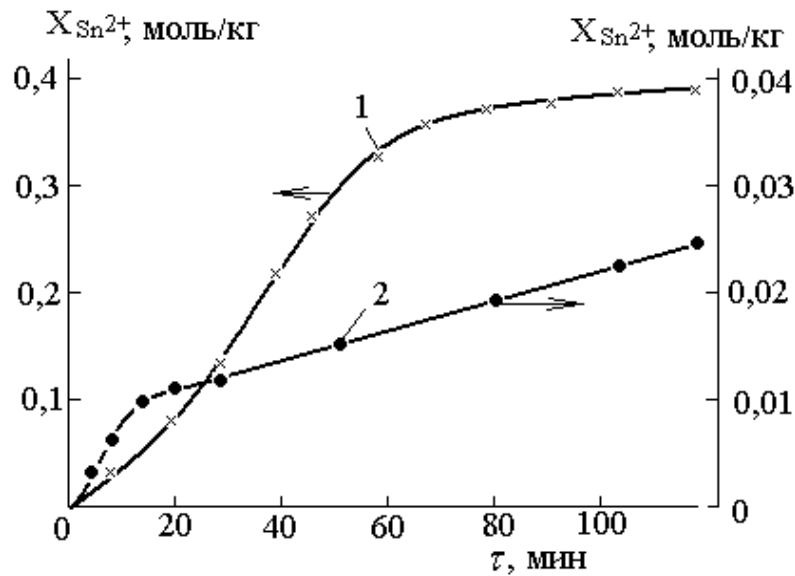


Рисунок 3.17 – Макрокинетические кривые накопления 5-аминосалицилата олова (II) в процессе окисления олова (0,63 моль/кг) солью олова (IV) (0,2 моль/кг) в присутствии 0,05 моль/кг 5-аминосалициловой кислоты в зависимости от начальной дозировки йода: 1 – 0,05; 2 – 0,01 моль/кг; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Если кинетические кривые $X_{Sn^{2+}} = f(\tau)$ типа 1 (рис. 3.16) при разных начальных загрузках йода представить в виде функций $\chi = X_{SnA_2}/X_{O_{J_2}} = f(\tau)$ в диапазоне вплоть до практически полного превращения соли олова (IV), взятой по отношению к металлу в стехиометрическом недостатке, то можно получить серию кривых типа 2 рис. 3.18. Она отражает динамику роста числа циклов макроциклической стадии типа (3.15) в зависимости от начальной дозировки йода при достижении степени расходования окислителя $\alpha_{SnA_4} \rightarrow 1$.

Видно (рис. 3.18), что кривая 2 – ниспадающая кривая с крутой ветвью в области малых значений $X_{O_{J_2}}$ и пологой в области повышенных значений $X_{O_{J_2}}$. Возможно, область сшивки этих ветвей и будет соответствовать оптимальному концентрационному диапазону стимулирующей добавки йода (0,03-0,05 моль/кг в рассматриваемом случае), что соотносится с положением максимума на зависи-

мости $\chi/\tau_{SnA_4 \rightarrow 1} = \varphi(X_{0J_2})$ (кривая 3 рис. 3.18). В таком случае средняя длительность цикла макроциклической стадии (3.15) минимальна.

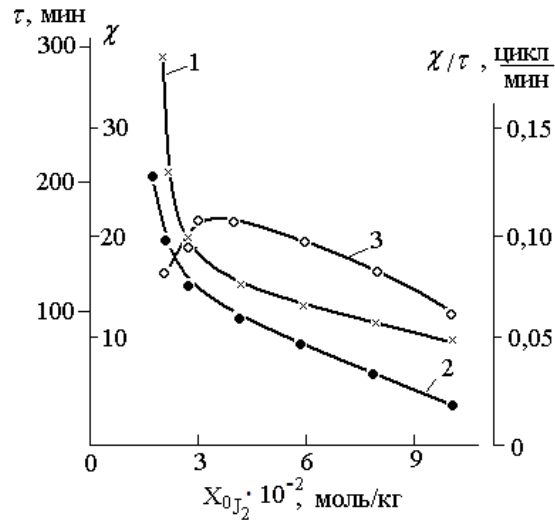


Рисунок 3.18 – Продолжительность (1) процесса окисления олова со степенью расходования 5-аминосалицилата олова (IV) близкой к 1, количество циклов (2) макроциклической стадии при $\alpha_{SnA_4} \rightarrow 1$, а также количество циклов за единицу времени (3) в зависимости от начального содержания молекулярного йода (условия эксперимента приведены в подписи к рис. 3.17)

На рис. 3.19 приведена зависимость количества реализующихся макроциклов от длительности процесса окисления олова бензоатом олова (IV) в области оптимального диапазона содержания стимулирующей добавки йода. По достижении полного расходования реагента (окислителя) эта зависимость выходит «на плато».

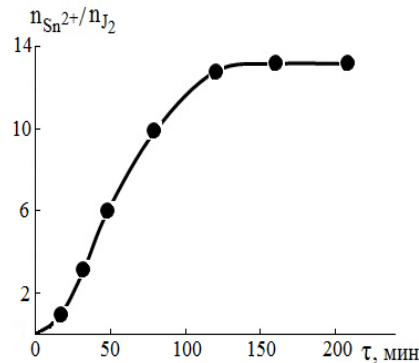


Рисунок 3.19 – Количество макроциклов, реализующихся в процессе окисления 0,4 моль/кг олова 0,2 моль/кг бензоатом олова (IV) в присутствии 0,03 моль/кг йода

Таким образом, по ходу процесса окисления олова с использованием SnO_2 содержание работоспособного в плане макроциклической стадии йода и йодидов олова по отношению к исходной загрузке в значительной степени снижается. Часть йода по ходу процесса консервируется в виде SnJ_4 , который в отсутствие йода и при его малом содержании будет очень медленно возвращать йод в процесс посредством реакций (3.17, 3.28).

Не исключено и образование соединений, содержащих в своем составе один анион J^- , например SnAJ , $\text{Sn}(\text{OH})\text{J}$, $\text{OSn}(\text{OH})\text{J}$, OSnAJ и других, из которых выделять йод сложнее, чем из SnJ_2 и SnJ_4 . В подтверждение можно привести тот факт, что при окислении олова в присутствии йода и азотной кислоты другими, более сильными, чем SnO_2 окислителями макрокинетика накопления соединений Sn^{2+} (рис. 3.20) в качественном плане аналогична рис. 3.15, где окислитель SnO_2 .

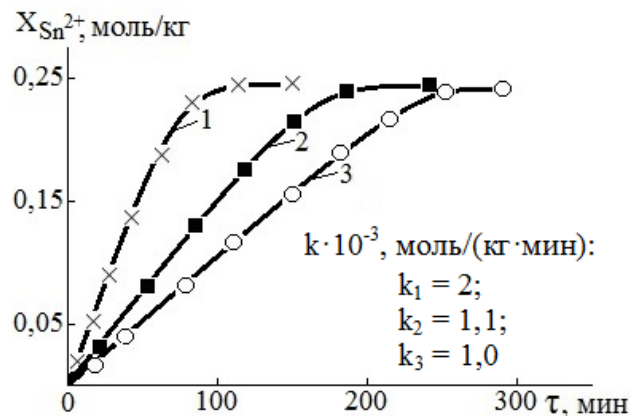
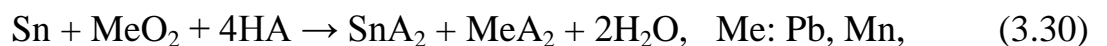


Рисунок 3.20 – Макрокинетические кривые окисления олова в системе $\text{Sn}-\text{J}_2-\text{Oк}_{\text{II}}$ в присутствии азотной кислоты: 1 – H_2O_2 ; 2 – PbO_2 ; 3 – MnO_2 . Условия: Sn (0,4 моль/кг); Oк_{II} (0,25 моль/кг); J_2 (0,05 моль/кг); HNO_3 : (0,52 моль/кг) – в случае H_2O_2 ; (1,05 моль/кг) – в случае PbO_2 и MnO_2

Наиболее быстро процесс окисления олова протекает при участии пероксида водорода:



а медленнее всего – при использовании диоксида олова (рис. 3.15). В ходе процесса происходит накопление сопутствующих продуктов (кроме диоксида олова):



что нежелательно с точки зрения выделения солей олова в качестве целевых про-

дуктов.

Как уже отмечалось (кривая 1 рис. 3.17), кинетическая кривая накопления продукта SnA_2 представляет собой S-образную кривую, включающую индукционный период и растянутый во времени период приближения $\alpha_{\text{SnA}_4} \rightarrow 1$. Представляло интерес оценить, как в таких условиях природа аниона влияет на процесс окисления олова. Полученные результаты представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Влияние природы кислоты (НА) с одноименным анионом окислителя SnA_4 , $\text{Sn(OH)}_2\text{A}_2$ на гетерогенный процесс окисления олова в присутствии йода в качестве стимулирующей добавки

Кислота с одноименным анионом соли олова (IV)	Продолжительность процесса окисления олова в диапазоне степеней превращения соли олова (IV), мин					
	0 – 0,05	0,06 – т.п.*	от начала до т.п.	т.п. – 0,70	0,71–0,90	0,90–0,99
Муравьиная	26	34	60	32	38	120
Уксусная	30	32	62	34	47	137
Пропионовая	31	33	64	35	53	145
Трихлоруксусная	10	32	42	13	16	63
Стеариновая	14	31	45	22	21	64
Гидрокоричная	10	31	41	11	18	51
Коричная	13	32	45	18	23	67
Феруловая	12	30	42	13	13	45
Бензойная	10	30	40	15	15	30
Салициловая	13	28	41	19	30	60
<i>n</i> -Оксибензойная	13	31	44	13	23	30
Галловая	14	30	44	16	27	23
Антралиловая	12	28	40	30	45	60
<i>n</i> -Аминобензойная	13	31	44	11	25	30
<i>o</i> -Хлорбензойная	13	29	42	14	29	45
<i>n</i> -Нитробензойная	12	29	41	17	32	50
<i>m</i> -Нитробензойная	15	29	44	16	40	55
5-Аминосалициловая	12	30	42	14	29	45
Ацетилсалициловая	13	29	42	18	23	33
Фенилантралиловая	8	30	38	16	20	26
Фтороводородная	24	34	58	27	37	93
Азотная	8	32	40	17	24	36
Основная соль: $\text{Sn(OH)}_2(\text{NO}_3)_2$	12	30	42	33	20	30

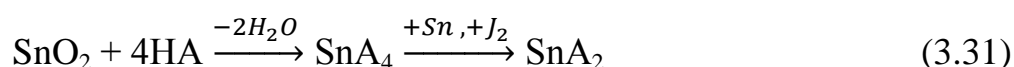
* т.п. – Точка перегиба на кинетической кривой расходования SnA_4 или накопления SnA_2 по схеме $\text{Sn} + \text{SnA}_4 \rightarrow 2\text{SnA}_2$.

Экспериментально подтверждено, что точка перегиба лежит в интервале $51 \pm 2\%$ степени превращения соли олова (IV). Следовательно, в этом интервале любая макрокинетическая кривая, независимо от природы окислителя (табл. 3.3,

столбец 2), может быть совмещена с одной произвольно выбранной кривой перемещением по оси абсцисс на разницу во времени достижения 50% степени превращения. Из данных табл. 3.3 (столбец 4-6) также следует, что для большинства солей олова (IV), использованных в качестве окислителя, такое совмещение можно распространить и на степень превращения 65-70% и более.

Таким образом, для интервала основного расходования окислителя, отвечающие ему участки макрокинетических кривых разных солей олова, используемых в качестве окислителей, могут быть совмещены друг с другом перемещением по оси абсцисс на разницу в длительности индукционного периода. Этот экспериментально установленный факт свидетельствует о том, что природа аниона соли олова (IV) и обусловленная этим разница в физических свойствах окислителя (растворимость, сорбционная активность и др.) практически не оказывают влияния на макрокинетические закономерности процесса окисления металлического олова. Следовательно, использование соли олова (IV) в качестве окислителя не определяет лимитирующую стадию макроцикла (3.15). Это еще раз подтверждает, что лимитирующей стадией рассматриваемых процессов является окисление олова молекулярным йодом [173].

Так как в системе Sn-SnO₂-J₂ имеет место торможение процесса окисления олова, которое не устраняется переводом непрореагировавшего SnO₂ в SnA₄ (рис. 3.15), испытан вариант перевода SnO₂ в среднюю соль до ввода металла и J₂ по схеме:



в отсутствие и в присутствии трибохимического катализатора *n*-аминоазобензола без выделения из реакционной смеси соли SnA₄ (рис. 3.21, табл. 3.4-3.5).

Как уже отмечалось, в такой реакционной смеси окисление олова и в качественном, и в количественном отношении мало чем отличается от вариантов, представленных на рис. 3.16. Ни на начальной, ни на промежуточной стадии не наблюдается торможение процесса. Напротив, в ряде случаев имеет место заметное ускорение, завершающееся на начальном этапе с переходом на макрокинетический режим, приближенный по структуре уравнения к необратимой реакции

нулевого порядка. Имеют место и процессы с более длительным периодом ускорения с расположением точки перегиба при степени превращения реагента, взятого в недостатке, в диапазоне 50-55%.

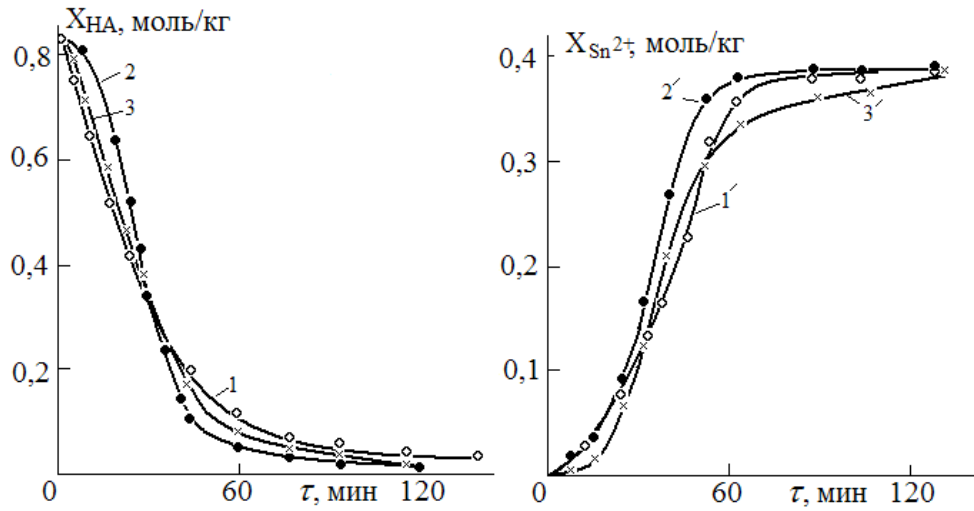


Рисунок 3.21 – Макрокинетические кривые расходования бензойной (1), трихлоруксусной (2) и гидрокоричной (3) кислоты (НА) в мольном отношении с диоксидом олова 4,1:1 в отсутствии (1) и в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола (2,3) с вводом в зону реакции олова и 0,05 моль/кг йода с последующим расходованием образующейся средней соли олова (IV) и накоплением соединений олова (II) – кривые (1'-3'). Температура $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, реактор – бисерная мельница с высокооборотной (3000 об/мин) лопастной мешалкой

Таблица 3.4 – Макрокинетические характеристики гетерогенного процесса окисления олова после перевода окислителя SnO_2 в среднюю соль с последующим добавлением олова и йода (0,05 моль/кг) без ввода *n*-аминоазобензола

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса						
	1	2	3	4	5	6	7
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Кислота (НА), 1,68 моль/кг	<i>n</i> -оксибензойная	антраниловая	<i>n</i> -аминобензойная	<i>o</i> -хлорбензойная	<i>m</i> -нитробензойная	5-аминосалициловая	галловая
Жидкая фаза	хлорбензол	уайт-спирит	керосин	<i>o</i> -ксилол	уайт-спирит	<i>o</i> -ксилол	
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{\text{НА}} = f(\tau)$, моль/кг							
τ (мин) = 25	1,56	1,46	1,50	1,49	1,58	1,48	1,54
50	1,37	1,15	1,31	1,21	1,45	1,20	1,38
75	1,23	0,88	1,17	0,95	1,30	0,94	1,19

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
100	1,06	0,62	1,01	0,68	1,17	0,67	1,02
150	0,74	0,09	0,68	0,15	0,90	0,13	0,70
200	0,45	0,08	0,39	0,08	0,63	0,08	0,55
300	0,08	-	0,08	-	0,11	-	0,15
Ввод, мин							
Sn	302	202	302	202	402	202	402
J ₂	305	205	305	205	405	205	405
$X_{\text{Sn}^{2+}} = f(\tau)$, моль/кг							
τ (мин) = 30	0,20	0,20	0,16	0,19	0,19	0,22	0,21
60	0,41	0,40	0,34	0,38	0,32	0,45	0,42
90	0,64	0,60	0,52	0,56	0,48	0,67	0,65
120	0,79	0,79	0,75	0,78	0,64	0,78	0,78
150	0,80	0,80	0,80	0,80	0,76	0,80	0,80
Общая длительность процесса, мин	470	370	470	370	620	370	570
Выход продукта, %	95,1	95,8	97,0	95,0	96,4	96,3	96,7

Таблица 3.5 – Макрокинетические характеристики гетерогенного процесса окисления олова после перевода окислителя SnO₂ в среднюю соль с последующим добавлением олова, йода (0,05 моль/кг) и *n*-аминоазобензола ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса						
	1	2	3	4	5	6	7
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Кислота (НА), 1,68 моль/кг	уксусная	пропионовая	трихлоруксусная	гидроокричная	антралиловая	<i>n</i> -нитробензойная	анисовая
Жидкая фаза	уайт-спирит	<i>o</i> -ксилол		керосин	<i>o</i> -ксилол	хлорбензол	
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{\text{НА}} = f(\tau)$, моль/кг							
τ (мин) = 30	1,50	1,48	1,50	1,25	1,25	1,45	1,47
60	1,32	1,27	1,05	0,80	0,85	1,19	1,25
90	1,13	1,06	0,49	0,37	0,39	0,91	0,99
120	0,85	0,93	0,15	0,22	0,11	0,65	0,74
150	0,73	0,64	0,10	0,15	0,08	0,39	0,50
200	0,40	0,28	0,08	0,08	-	0,08	0,11
250	0,14	0,08	-	-	-	-	0,08
300	0,08	-	-	-	-	-	-
Ввод, мин							
Sn	302	252	202	202	152	202	252
J ₂	305	255	205	205	155	205	255
$X_{\text{Sn}^{2+}} = f(\tau)$, моль/кг							
τ (мин) = 30	0,07	0,09	0,15	0,11	0,10	0,07	0,09
60	0,17	0,21	0,50	0,35	0,22	0,16	0,18
90	0,30	0,39	0,71	0,56	0,33	0,29	0,25
120	0,51	0,61	0,78	0,69	0,46	0,37	0,34

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
150	0,61	0,73	0,79	0,75	0,57	0,48	0,43
200	0,73	0,78	0,80	0,78	0,74	0,63	0,44
250	0,76	0,79	-	0,79	0,79	0,79	0,75
300	0,78	0,80	-	0,80	0,80	0,80	0,79
400	0,80	-	-	-	-	-	0,80
Общая длительность процесса, мин	720	570	420	520	470	520	670
Выход продукта, %	94,8	95,1	95,0	95,4	95,1	94,9	95,2

Ниже приведены временные параметры длительности гетерогенных процессов окисления металлического олова солями олова (IV) различной природы в зависимости от соотношения реагентов и стимулирующих добавок (табл. 3.6, 3.7), обеспечивающих высокий выход целевого продукта.

Таблица 3.6 – Временные параметры длительности гетерогенных процессов окисления металлического олова (0,50 моль/кг) солями олова (IV) (0,25 моль/кг) в среде уайт-спирита в присутствии стимулирующих добавок молекулярного йода (0,05 моль/кг) и кислоты (0,05 моль/кг) с анионом, аналогичным аниону в составе соли олова (IV), при которых достигается высокий выход целевого продукта

Временные характеристики проводимого процесса, τ, мин	Варианты проведения процесса															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Соль олова (IV) в качестве окислителя, 0,25 моль/кг															
	формиат	пропионат	антранилат	салицилат	5-аминосалицилат	<i>n</i> -аминобензоат	<i>n</i> -оксibenзоат	<i>n</i> -нитробензоат	фенилантранилат	галлат	3-метокси-4-гидроксикоричной кислоты	гидрокоричной кислоты	<i>m</i> -нитробензойной кислоты	ацетилсалициловой кислоты	<i>o</i> -хлорбензойной кислоты	стеарат
	Содержание соединений Sn ²⁺ в реакционной смеси, моль/кг															
	$X_{Sn^{2+}} = f(\tau)$															
20	0,04	0,03	0,07	0,07	0,08	0,06	0,10	0,10	0,12	0,10	0,11	0,04	0,07	0,09	0,09	0,07
40	0,11	0,11	0,23	0,23	0,25	0,20	0,24	0,25	0,28	0,24	0,26	0,25	0,22	0,24	0,25	0,20
60	0,25	0,23	0,32	0,36	0,37	0,30	0,38	0,34	0,38	0,37	0,40	0,37	0,35	0,37	0,37	0,32
80	0,34	0,30	0,38	0,41	0,44	0,34	0,43	0,43	0,48	0,41	0,47	0,43	0,41	0,43	0,43	0,41
100	0,42	0,37	0,43	0,44	0,48	0,39	0,49	0,47	0,50	0,48	0,50	0,46	0,45	0,48	0,48	0,47
150	0,48	0,43	0,48	0,48	0,50	0,45	0,49	0,50	-	0,49	0,50	0,48	0,49	0,50	0,50	0,50
200	0,49	0,48	0,50	0,50	-	0,49	0,50	-	-	0,50	-	0,49	0,50	-	-	-
250	0,50	0,49	-	-	-	0,50	-	-	-	-	-	0,49	-	-	-	-
	Выход целевого карбоксилата, %															
	95,2	95,0	96,3	96,5	96,8	96,2	96,9	97,2	97,4	97,1	96,7	96,3	97,0	97,3	97,2	97,4

Таблица 3.7 – Временные параметры длительности гетерогенных процессов окисления металлического олова бензоатом олова (IV) в среде уайт-спирита в зависимости от соотношения реагентов и стимулирующих добавок молекулярного йода и кислоты с анионом, аналогичным и отличным от аниона в составе соли олова (IV), при которых достигается высокий выход целевого продукта

Загрузка и условия проведения процесса	Варианты проведения процесса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Начальная загрузка окислителя, моль/кг	0,15	0,35	0,50	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Мольное соотношение окислитель : металл	1:2	1:1,7	1:1,4	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
Начальное содержание молекулярного йода, моль/кг	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Добавка кислоты, моль/кг	бензойная								муравьиная	коричневая
	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01	0,02	0,03	0,05	0,05
Олово, % от массы реакционной смеси	3,56	7,06	8,31	5,94	5,94	5,94	5,94	5,94	5,94	5,94
Содержание соединений Sn^{2+} в реакционной смеси, моль/кг $X_{\text{Sn}^{2+}} = f(\tau)$										
τ (мин) = 20	0,13	0,20	0,22	0,18	0,13	0,09	0,12	0,14	0,07	0,11
40	0,26	0,37	0,45	0,33	0,24	0,18	0,25	0,29	0,15	0,23
60	0,29	0,54	0,67	0,43	0,35	0,28	0,35	0,43	0,23	0,31
80	0,30	0,63	0,85	0,46	0,41	0,36	0,43	0,45	0,30	0,40
100	-	0,67	0,92	0,48	0,45	0,40	0,46	0,47	0,37	0,43
150	-	0,69	0,97	0,49	0,47	0,43	0,48	0,49	0,42	0,47
200	-	0,69	0,98	0,49	0,48	0,46	0,50	0,50	0,45	0,50
250	-	-	0,98	0,50	0,49	0,48	0,50	-	0,49	0,50
300	-	-	0,99	-	0,50	0,49	-	-	0,49	-
Выход целевого карбоксилата, %	93,8	93,1	97,1	95,2	95,4	95,1	94,9	95,5	94,9	93,8

Непрореагировавшее олово, жидкие фазы, отделяемые при разделении реакционных смесей и выделении продукта (варианты табл. 3.6-3.7), возвращали на загрузку без какой-либо дополнительной очистки и концентрирования для повторного процесса. При этом фильтрат и промывной растворитель объединяли, анализировали на содержание кислоты и соединений йода, что, несомненно, повысит эффективность соответствующих технологических процессов, разрабатываемых на основе изученных макрокинетических закономерностей гетерогенных

процессов окисления олова [174].

Целевой продукт, получаемый при проведении гетерогенного процесса окисления олова по вариантам табл. 3.6, 3.7 представляет собой соль олова (II). Это следует из материального баланса по металлическому олову и результатов определения молекулярной массы методом перманганатометрии (глава 2, раздел 2.6, табл. 2,5,2.6).

Так, средняя молекулярная масса продукта, получаемая по вариантам табл. 3.7, определенная по результатам перманганатометрии, составила 357 ± 5 (рассчитанная – 361).

Гетерогенный процесс окисления олова солями олова (IV) в присутствии йода в меньшей степени зависит от природы аниона в составе соли в сравнении со способом получения самого окислителя (табл. 3.8-3.9).

Таблица 3.8 – Влияние природы оловосодержащего окислителя на гетерогенный процесс получения солей олова (II) окислением олова солями олова (IV) (0,25 моль/кг) в присутствии 0,05 моль/кг йода и 0,05 моль/кг одноименной кислоты. Окислитель получен заблаговременно, очищен от трибохимических катализаторов, высушен и идентифицирован: растворитель уайт-спирит, температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Оловосодержащий окислитель	Длительность достижения степени превращения окислителя α , мин			
	0,20	0,50	0,75	$\geq 0,98$
I	II	III	IV	V
<i>Средняя соль SnA₄ кислоты:</i>				
фтороводородной	35	63	98	180
азотной	22	43	64	105
муравьиной	40	68	100	250
пропионовой	43	77	115	310
трихлоруксусной	23	44	75	130
коричной	24	46	83	150
3-окси-4-метокси-коричной	18	38	60	105
гидрокоричной	20	41	63	115
бензойной	18	40	57	100
салициловой	24	41	67	160
<i>n</i> -оксибензойной	18	38	60	110
антраниловой	25	43	77	150

I	II	III	IV	V
<i>n</i> -аминобензойной	26	46	91	220
<i>o</i> -хлорбензойной	20	40	63	140
<i>m</i> -нитробензойной	24	43	65	160
<i>n</i> -нитробензойной	23	41	65	140
фенилантраниловой	23	44	68	160
5-аминосалициловой	23	42	63	115
ацетилсалициловой	22	42	63	110
галловой	20	40	65	110
<i>Основная соль Sn(OH)₂A₂ кислоты:</i>				
бромоводородной	20	37	58	71
азотной	23	50	74	105

Таблица 3.9 – Влияние природы оловосодержащего окислителя на гетерогенный процесс получения солей олова (II) окислением олова солями олова (IV) (0,25 моль/кг) в присутствии 0,05 моль/кг йода и 0,05 моль/кг одноименной кислоты. Окислитель – реакционная смесь первой стадии комбинированного процесса без удаления трибохимического катализатора, выделения, очистки и сушки; растворитель уайт-спирит, температура 20±2°C

Оловосодержащий окислитель	Длительность достижения степени превращения окислителя α , мин			
	0,20	0,50	0,75	≥0,98
<i>Средняя соль SnA₄ кислоты:</i>				
трихлоруксусной	20	40	58	90
гидрокориичной	21	43	65	150
стеариновой	25	46	73	130
бензойной	15	36	49	85
салициловой	19	38	64	135
фенилантраниловой	17	37	58	100
<i>Основная соль Sn(OH)₂A₂ кислоты:</i>				
бромоводородной	18	54	90	140
азотной	19	39	57	85
<i>Основная соль SnOA₂ кислоты:</i>				
фтороводородной	20*	-	-	-
<i>Основная соль Sn(OH)₂A₃ кислоты:</i>				
фтороводородной	21	30	40	90

*процесс практически прекратился при $\alpha = 0,08$

Стадия получения окислителя прямым взаимодействием оксида олова (IV) с

кислотой существенно ускоряется при введении трибохимического катализатора (глава 5). При выделении индивидуального карбоксилата олова (IV) катализатор отделяется при фильтровании суспендированной соли и промывке осадка на фильтре. Если процесс проводят по схеме (3.31), то трибохимический катализатор полностью остается в зоне реакции.

В целом, как правило, применение трибохимического катализатора не оказывает заметного влияния на длительность второй стадии схемы (3.31). Процессы, когда последняя возрастает, в 1,5-2 раза наблюдаются редко [134]. Но и тогда снижение скорости процесса, меньше, чем при использовании в качестве окислителя SnO_2 (рис. 3.15).

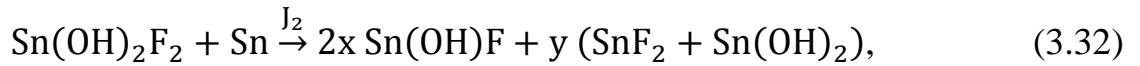
Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные показывают, что перевод неизрасходованного SnO_2 в соль добавкой трибохимического катализатора не обеспечивает дальнейший рост скорости гетерогенного процесса окисления олова.

3.2.2.3 Фториды олова (IV) как расходуемые окислители олова

Как показано выше (рис. 3.16, 3.21; табл. 3.3-3.5), использование вместо SnO_2 средних и основных солей олова (IV) в качестве расходуемого окислителя улучшает макрокинетические характеристики гетерогенного процесса окисления олова с практической точки зрения, причем основные соли чаще всего являются более эффективными окислителями.

Олово в степени окисления (4+) образует с фтороводородной кислотой 4 типа основных солей: $\text{HO}(\text{F})\text{SnO}$, $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2$, SnOF_2 и $\text{Sn}(\text{OH})\text{F}_3$, три из которых, а также средняя соль SnF_4 , выделены и идентифицированы. Представляло интерес оценить их эффективность в качестве расходуемого окислителя олова в сравнении со SnF_4 . Полученные результаты представлены на рис. 3.22.

Как видно (рис. 3.22), процессы количественного расходования окислителя протекают с соизмеримой скоростью и с сопоставимой длительностью лишь в случае SnF_4 и $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2$, взятых в недостатке. Для них можно записать следующие стехиометрические уравнения (3.32) и (3.33):



где x и y зависят от условий проведения процесса и $x + y = 1$.



Фториды олова (IV), как и SnO_2 , в отсутствие добавок молекулярного йода расходуемыми окислителями олова не являются, независимо от того, присутствует ли в реакционной смеси HF .

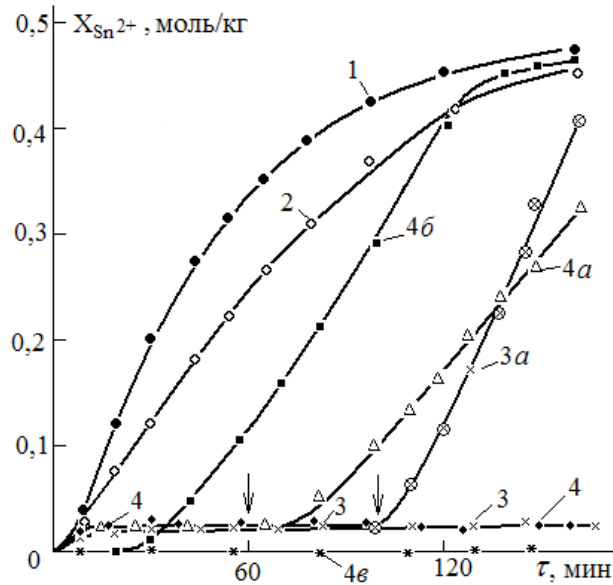
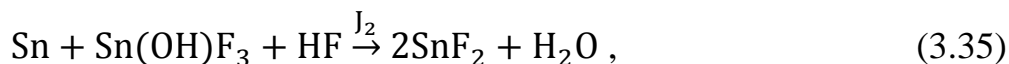
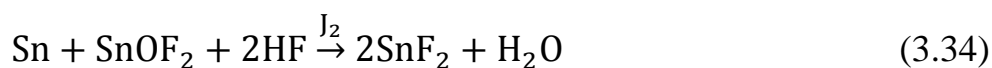


Рисунок 3.22 — Макрокинетические кривые накопления соединений олова (II) в гетерогенном процессе окисления олова фторидами олова (IV) в присутствии стимулирующих добавок йода и фтороводородной кислоты в количестве 0,05 и 0,04 моль/кг, соответственно: 1 — SnF_4 ; 2 — $\text{Sn(OH)}_2\text{F}_2$; 3, 3а — Sn(OH)F_3 ; 4, 4а, 4б и 4в — SnOF_2 ; 5а — SnO_2 ; «а» и «б» — HF введена в стехиометрическом количестве, момент ввода кислоты в дробном варианте отмечен стрелкой; «в» — HF не вводилась

В присутствии малых добавок HF и 0,05 моль/кг йода процесс окисления олова соединениями SnOF_2 и Sn(OH)F_3 начинается, но быстро тормозится и прекращается (рис. 3.22, кривые 3, 4).

Без кислоты процесс вообще не начинается (рис. 3.22, кривая 4в). Если же в реакционную смесь прекратившихся и не начавшихся из-за отсутствия HF процессов добавить кислоту в соответствии со стехиометрией уравнений



то процессы после небольшого индукционного периода выходят на стационарный режим и протекают вплоть до количественного расходования фторида олова (IV) (рис. 3.22, кривые 3а, 4а, 4б).

Как показано выше (рис. 3.22, кривая 5а), можно провести процесс со SnO_2 в качестве исходного окислителя



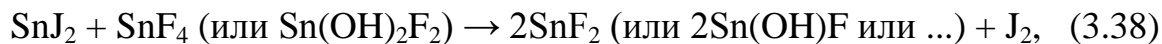
Однако макрокинетика расходования HF здесь более сложная. Имеют место стадии промежуточного торможения процесса, которые, на ранних стадиях, быстро преодолеваются, в других (на завершающих стадиях) – преодоление не наступает в течение длительного времени.

Из сказанного выше следует, что в ряду $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2 \rightarrow \text{SnOF}_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{F}_3 \rightarrow \text{SnF}_4$ наиболее высокой эффективностью окислителей йодида олова (II) (формально металла) являются $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2$ и SnF_4 , близко к ним можно отнести и SnO_2 , но лишь на начальном этапе развития окислительного процесса. Затем окислительная способность SnO_2 резко падает и такой может оставаться длительное время. При этом фтороводородная кислота для практически полного превращения SnO_2 в SnF_4 в реакционной смеси есть, что подтверждено прямым экспериментом (вводом *n*-аминоазобензола в заторможенный процесс) [133]. При отсутствии фтороводородной кислоты наблюдаемое торможение можно было бы объяснить накоплением SnOF_2 и $\text{Sn}(\text{OH})\text{F}_3$, так как они наименее эффективные окислители в рассматриваемом ряду фторидов олова (IV). Однако отсутствие заметного ускорения даже при вводе трибохимического катализатора позволяет это предположение отклонить. Для объяснения наблюдаемого феномена необходимо вновь рассмотреть реакции регенерации J_2 как непосредственного окислителя металла с участием в них йодидов олова (II) и (IV).

Ранее уже отмечалось, что реакция



реализуется только в присутствии йода. Если его мало, то и скорость процесса окисления незначительна, что ведет к консервации йода в виде SnJ_4 , который представляет собой слабый окислитель олова. Поставщиками регенерированного J_2 являются реакции



реализуя обратную ветвь макроциклической стадии (3.23)



Экспериментально подтверждено, что в условиях, приведенных на рис. 3.22 (кривые 1 и 2), число циклов стадии (3.39) составляет 13-20. Здесь многое зависит от кинетики накопления SnJ_4 , который возвращает затраченный на его образование йод не непосредственно при взаимодействии с фторидами олова (IV), а посредством протекания реакции (3.37), что, по существу, ослабляет стадию (3.39), а, следовательно, способствует замедлению процесса окисления олова.

Не исключено, что причина того, что фториды и другие соли олова (IV) представляют собой более эффективные окислители, чем SnO_2 , обусловлена местом протекания той или иной окислительно-восстановительной стадии. Это может быть поверхность металла или его приповерхностный слой (слой поверхностных отложений), поверхность твердого SnO_2 или его приповерхностный слой, а также раствор жидкой фазы. Абсолютно крайних вариантов, скорее всего, быть не может, но могут сложиться условия, когда доминирует один из них.

Так, в системе $\text{Sn-SnO}_2\text{-HA-J}_2$, по крайней мере, в начале процесса нет оловосодержащего окислителя, который способен адсорбироваться на поверхности олова: диоксид олова практически нерастворим, а образование и накопление соли требует определенного времени. Следовательно, образование йодидов олова (II) и (IV) будет протекать на поверхности металла, а регенерация йода – на поверхности и в приповерхностном слое SnO_2 . Схематически это представлено на рис. 3.23.

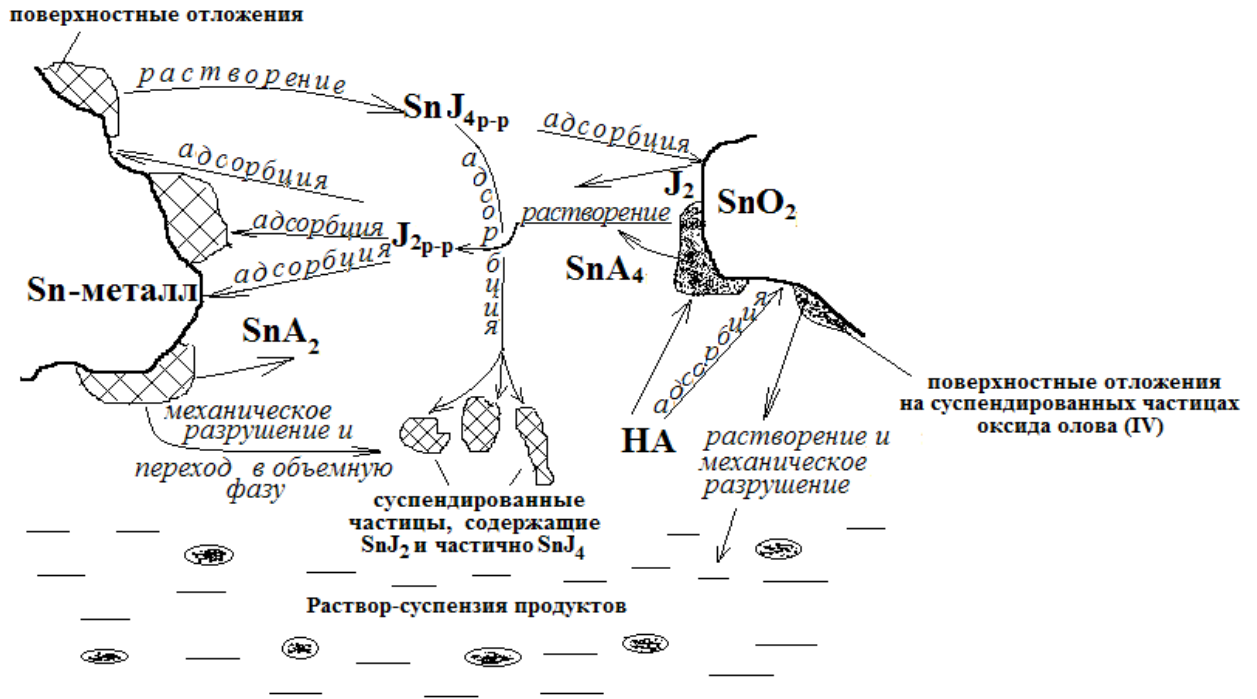


Рисунок 3.23 – Направления возможного перемещения материальных потоков в ходе гетерогенного процесса окисления олова SnO₂ в присутствии стимулирующей добавки йода

Блокировка поверхности SnO₂ отложениями продуктов его взаимодействия со SnJ₂ и кислотами, возможно, и является основной причиной сильного торможения процесса (рис. 3.15). Для разблокировки необходимо внешнее воздействие. В частности, добавка *n*-аминоазобензола в качестве трибохимического катализатора деблокирует процесс превращения SnO₂ в SnA₄, но не приводит к резкому увеличению скорости расходования металла.

Следует также иметь в виду, что процессы растворения некоторых промежуточных продуктов при малых значениях движущих сил, как следствие малой и очень малой их растворимости, не могут быть быстрыми. С учетом диффузионного характера протекания процессов, в которых стадия растворения может оказаться лимитирующей, ясно, что скорость такого варианта процесса невелика.

Таким образом, установленные экспериментально макрокинетические закономерности гетерогенного окисления олова в органических средах в присутствии йода позволяют определить условия практически количественного превращения оловосодержащего окислителя, взятого в виде средних и основных солей

олова (IV), в том числе без их выделения из реакционной массы, в целевые продукты солей олова (II).

3.3 Выводы и рекомендации по главе 3

1. Гетерогенные процессы окисления металлического олова в водной, водно-органической и в органической среде в присутствии кислот, медьсодержащих и других окислителей протекают с высокой скоростью с реализацией макроциклической стадии при добавке йода или подаче воздуха в зону реакции.

2. Лимитирующей стадией вначале процесса является скорость химической реакции, затем реализуется диффузионный режим, обусловленный скоростью отвода продуктов реакции.

3. Доминирующим продуктом процесса окисления олова в водных средах, независимо от природы кислоты и медьсодержащего окислителя, является $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-2$) с примесями основной соли и оксида олова (II), в органических средах – средняя соль олова (II).

4. Содержание медьсодержащего окислителя в водных средах можно варьировать в широком интервале: от соизмеримого со стехиометрией на прореагировавший металл до очень небольших количеств.

5. В случае низких содержаний медьсодержащего окислителя необходим интенсивный контакт реакционной смеси с воздухом, поставляющим кислород для макроциклической стадии, в которой происходит регенерация медьсодержащего окислителя. Получаемые таким образом продукты можно перевести с высокой селективностью в средние соли олова (II) взаимодействием с кислотой в присутствии соответствующего трибохимического катализатора или в средние соли олова (IV) окислением соединениями меди (II).

6. Добавка молекулярного йода в качестве регенерируемого окислителя олова обеспечивает быстрое протекание процесса с практически количественным восстановлением расходуемого оловосодержащего окислителя с образованием солей олова (II). В отличие от SnO_2 , использование средних и основных солей олова (IV) наиболее эффективно.

ГЛАВА 4

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА И СОЛЕЙ ОЛОВА (II)
С КИСЛОТАМИ И СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ (II)**

Как показано ранее (глава 3, раздел 3.1), в процессе гетерогенного окисления металлического олова в водных и водно-солевых средах, независимо от природы кислоты и медьсодержащего окислителя, доминирует $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-2$) с примесями основной соли и оксида олова (II), который в качестве целевого химического продукта большой ценности не представляет. С практической точки зрения более предпочтительны основные и средние карбоксилаты олова (II). В связи с этим необходимо изучение макрокинетических закономерностей гетерогенных процессов взаимодействия оксида и солей олова (II) с кислотами и соединениями меди (II) в качестве окислителя с целью переработки продуктов окисления металлического олова в основные и средние карбоксилаты олова (II, IV).

4.1 Взаимодействие соединений олова (II) с карбоновыми кислотами

Возможна реализация двух избирательных гетерогенных процессов получения основного и среднего бензоата олова (II) в присутствии трибохимического катализатора (или блокиратора OH-группы в случае основной соли), подбираемого экспериментально:



Как следует из общей химической практики, последовательность превращений соли по схеме:



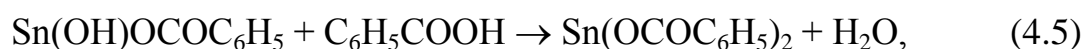
как правило, более предпочтительна в сравнении с обратной последовательностью по схеме (НА-кислота):



Из особенностей таких процессов можно отметить следующее. При движе-

нии слева направо растворимость образующихся продуктов по схеме (4.3) уменьшается, а по схеме (4.4), напротив, увеличивается. В первом случае это препятствует расходованию основной соли, а во втором – способствует. Кроме того, кислота, особенно сильная минеральная, как реагент для умеренно и малорастворимой основной соли, в особенности, более эффективна по сравнению с водой. Концентрация воды, особенно в водных и водно-органических средах, может превышать концентрацию кислоты в 50-100 раз. Естественно, в каждом конкретном случае действуют и другие специфические факторы, которые необходимо учитывать.

В подтверждении сказанному на рис. 4.1 показаны экспериментальные макрокинетические кривые расходования кислоты в ходе избирательных превращений SnO в основной и средний бензоат олова (II) по схемам (4.1) и (4.2), а также основного бензоата олова (II) в средний (4.5). Видно, что процесс образования основного бензоата олова (II) (кривая 2) протекает значительно медленнее в сравнении с процессом взаимодействия основного бензоата с бензойной кислотой с образованием средней соли (кривая 3):



и суммарным процессом превращения оксида олова (II) в средний бензоат олова (II).

Гетерогенный процесс взаимодействия оксида олова (II) с бензойной кислотой протекает в диффузионном режиме с накоплением продукта взаимодействия в виде суспензии в жидкой фазе. В начале процесса лимитирующей стадией является доставка кислоты к месту реакции, протекающей на поверхности твердого реагента, за счет адсорбции кислоты из жидкой фазы реакционной смеси:

$$W_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} F_p (X_{\text{НА}} - X_{\text{НА}}^*), \quad (4.6)$$

где $W_{\text{адс}}$ – скорость адсорбции с коэффициентом $K_{\text{адс}}$, протекающей на рабочей поверхности F_p , незанятой поверхностными отложениями продукта; $X_{\text{НА}}$ – концентрация адсорбирующейся бензойной кислоты в жидкой фазе, а $X_{\text{НА}}^*$ – концентрация бензойной кислоты в жидкой фазе, равновесная с ее поверхностной концентрацией на рабочей поверхности F_p . При быстром протекании химической реакции поверхностная концентрация бензойной кислоты будет близка к нулю:

$X_{\text{HA}}^* = 0$, тогда

$$W_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} F_p X_{\text{HA}} \quad (4.7)$$

При $K_{\text{адс}} F_p \approx \text{const}$ имеет место имитация кинетики необратимой реакции первого порядка:

$$W = k_{\text{эф}} X_{\text{HA}} \quad (4.8)$$

По мере уменьшения рабочей поверхности процесс лимитирует отвод продукта реакции с поверхности реагента.

В подтверждении на рис. 4.2 приведены анаморфозы, полученные при обработке макрокинетических кривых, представленных на рис. 4.1, из которых следует, что представленные гетерогенные процессы описываются уравнением по структуре аналогичным кинетическому уравнению первого порядка с эффективными константами скоростей, мин^{-1} : 0,0107 (кривая 2); 0,041 (3) и 0,045 для суммарного процесса (1).

Из рассмотрения соотношения полученных выше эффективных констант скоростей отдельных стадий и объединенного процесса во всем диапазоне степеней расходования оловосодержащих реагентов следует, что избирательное получение основного бензоата олова (II) невозможно. Тем не менее, экспериментально показано, что основной бензоат олова (II) можно получить практически со 100%-ной избирательностью и 100%-ным превращением оксида олова (II) в присутствии блокиратора ОН-группы (табл. 4.1). Это дает основание рассматривать реакцию (4.1) не как стадию процесса (4.2), а как полностью автономный процесс. При этом автономность такого процесса обусловлена, скорее всего, блокировкой гидроксильной группы основной соли. Аналогичный вывод следует и по отношению к процессу (4.2), который катализируется своей группой трибохимических катализаторов, обеспечивающих более высокие скорости процесса как по реакции (4.1), так и по реакции (4.5) в условиях предварительной разблокировки гидроксильной группы с помощью тех же самых трибохимических катализаторов (кривая 3 рис. 4.1-4.2). Экспериментальный подбор трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы оказывает значительное влияние на скорость и полноту протекания таких процессов (табл. 4.1).

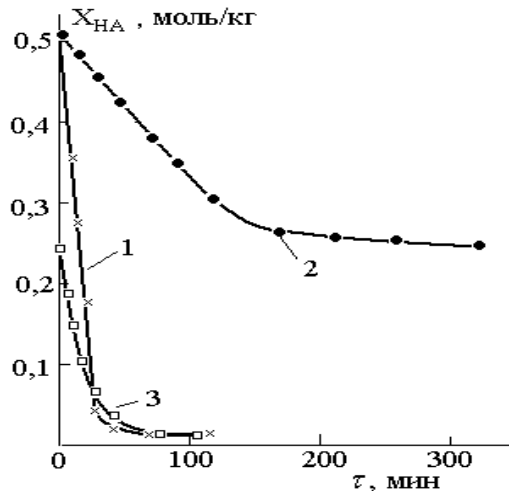


Рисунок 4.1 – Макрокинетические кривые расходования бензойной кислоты на избирательное превращение оксида олова (II) в среднюю (1) и в основную соль (2), а также основной соли в среднюю (3). Условия: $X_{0_{\text{SnO}}} = 0,25$ моль/кг; трибохимический катализатор, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг: *n*-аминоазобензол (1,3); блокиратор ОН-группы, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг: мочеви́на (2); перетирающий агент – стеклянный бисер; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

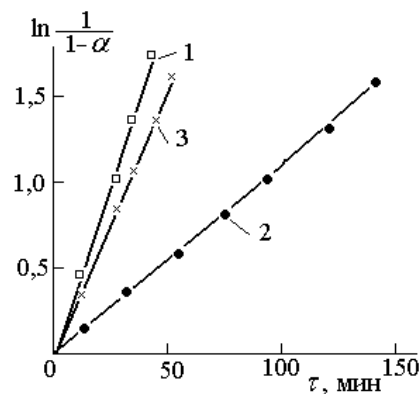


Рисунок 4.2 – Анаморфозы, полученные при обработке кинетических кривых, представленных на рис. 4.1

Из табл. 4.1 видно, что для избирательного получения основных и средних карбоксилатов олова (II) необходимо использовать различные по природе добавки органических веществ. В случае средних карбоксилатов, это амины, в случае основных – амиды кислот. При этом различие в каталитической активности амидов заметно меньше, чем для аминов. В отсутствие трибохимического катализатора процесс расходования SnO протекает с торможением и прекращением при $\alpha_{\text{SnO}} = 0,35 \div 0,53$. На достигаемую при этом степень превращения оказывают

влияние различные факторы: природа и количество перетирающего агента, интенсивность перемешивания, тип и размеры реактора и т.д. [165, 175].

Таблица 4.1 – Влияние природы трибохимического катализатора и блокиратора ОН-группы на скорость и полноту протекания селективных гетерогенных процессов получения средней и основной соли из оксида олова (II) ($\alpha_{k=const}$ – степень превращения оловосодержащего реагента в процессах, протекающих по реакциям (4.1) и (4.2) на участке с константой скорости $k_{эф}$)

Трибохимический катализатор, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг	Бензойная кислота		Салициловая кислота		5-Аминсалициловая кислота	
	$k_{эф}$, мин ⁻¹	$\alpha_{k=const}$	$k_{эф}$, мин ⁻¹	$\alpha_{k=const}$	$k_{эф}$, мин ⁻¹	$\alpha_{k=const}$
<i>n</i> -Аминоазобензол	0,045	0,82	0,038	0,85	0,035	0,79
Бензидин	0,033	0,74	0,032	0,69	0,029	0,70
1-Нафтиламин	0,024	0,78	0,028	0,81	0,024	0,68
<i>n</i> -Аминофенол	0,035	0,60	0,022	0,65	0,030	0,67
2-Аминопиридин	0,017	0,65	0,026	0,77	0,022	0,63
4-Аминопиридин	0,019	0,70	0,021	0,75	0,018	0,62
4-Октиламинопиридин	0,025	0,75	0,024	0,74	0,023	0,70
4-Амино-1,2,4-триазол	0,027	0,73	0,018	0,55	0,023	0,66
<i>o</i> -Аминофенол	0,035	0,80	0,021	0,56	0,024	0,68
2,4-Динитроанилин	0,025	0,79	0,018	0,63	0,019	0,59
Блокиратор ОН-группы, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг						
Мочевина	0,0107	0,50	0,0123	0,70	0,0117	0,67
Тиомочевина	0,0105	0,69	0,0113	0,63	0,0107	0,61
N-фенилтиомочевина	0,0114	0,71	0,0107	0,67	0,0090	0,60
Бензолсульфамид	0,0113	0,65	0,0119	0,72	0,0115	0,68
Амидсалициловой кислоты	0,0105	0,63	0,0080	0,62	0,0100	0,65
Диметилформамид	0,0100	0,62	0,0106	0,61	0,0112	0,70
Дициандиамид	0,0096	0,59	0,0085	0,63	0,0096	0,64

На рис. 4.3 представлена область варьирования концентрации трибохимического катализатора и блокиратора ОН-группы на примере *n*-аминоазобензола и тиомочевины соответственно, где избирательность, гарантировано, стремится к 1, как по средней, так и по основной соли олова (II). В отличие от *n*-аминоазобензола область варьирования концентрации тиомочевины на два порядка меньше даже при более высокой ее концентрации.

При более низких значениях трибохимического катализатора и блокиратора ОН-группы, чем это показано на рис. 4.3, расходование SnO и селективность образования солей олова (II) становится меньше 1.

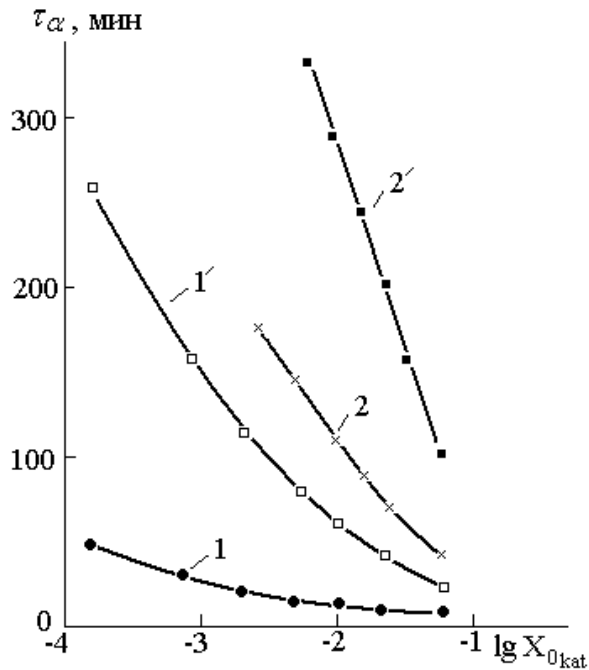


Рисунок 4.3 – Время достижения степени превращения $\alpha_{SnO} = 0,5$ и $\alpha_{SnO} \rightarrow 1$ (со штрихами) в зависимости от концентрации *n*-аминоазобензола (1) и тиомочевина (2); 0,33 моль/кг SnO, $X_{0_{BK}}/X_{0_{SnO}} = 2,2$

Для отдельных представителей органических веществ функция $\tau_\alpha = f(X_{0_{kat}})$ в области более высоких значений $X_{0_{kat}}$ проходит через минимум. Так, например, диметилформамид в малых количествах представляет собой блокиратор ОН-группы средней силы, но полностью теряет эти свойства при использовании в качестве объемной жидкой фазы [175].

Так как представленные выше процессы являются гетерогенными, то скорость химического процесса на поверхности оловосодержащего реагента во многом определяется растворимостью реагентов и продуктов реакции в жидкой фазе. Исходный SnO нерастворим в уайт-спирите. В табл. 4.2 приведены экспериментально полученные оценочные значения растворимости основного и среднего бензоата олова (II) в уайт-спирите в сравнении с рядом других растворителей.

Растворимость бензойной и ряда замещенных бензойных кислот, полученная экспериментально, представлена в табл. 4.3. Как видно из табл. 4.3, растворимость бензойной кислоты намного выше других замещенных бензойных кислот, чем и обусловлен ее выбор в качестве базовой кислоты для проведения эксперимента.

Таблица 4.2 – Растворимость ($X \cdot 10^{-4}$, моль/кг, оценочные значения) среднего ($\text{Sn}(\text{БК})_2$) и основного ($\text{Sn}(\text{ОН})\text{БК}$) бензоата олова (II) в органических растворителях при температуре 20 ± 2 (t_{20}) и 60 ± 2 (t_{60}), $^{\circ}\text{C}$

Растворитель	$\text{Sn}(\text{БК})_2$		$\text{Sn}(\text{ОН})\text{БК}$		Растворитель	$\text{Sn}(\text{БК})_2$		$\text{Sn}(\text{ОН})\text{БК}$	
	t_{20}	t_{60}	t_{20}	t_{60}		t_{20}	t_{60}	t_{20}	t_{60}
Гептан	21	25	2	3	Пропанол	420	550	11	23
Уайт-спирит	8,3	90	1	1	Бутанол	380	450	18	21
Толуол	10	25	2	3	Диметилформамид	132	253	10	15
<i>o</i> -Ксилол	25	50	2	3	Этилцеллозольв	5	5	4	4
Этилбензол	10	25	1	1					

Таблица 4.3 – Растворимость ($X \cdot 10^{-4}$, моль/кг, оценочные значения) бензойной и некоторых других замещенных бензойных кислот в уайт-спирите при температуре 20 ± 2 (t_{20}) и 60 ± 2 (t_{60}), $^{\circ}\text{C}$

Кислота	t_{20}	t_{60}	Кислота	t_{20}	t_{60}
Бензойная	510	1700	<i>n</i> -Оксибензойная	23	56
Антралиловая	21	53	<i>n</i> -Нитробензойная	18	39
Фенилантралиловая	120	350	Анисовая (<i>n</i> -метоксибензойная)	25	63
Салициловая	70	180	<i>m</i> -Нитробензойная	20	42
Ацетилсалициловая	91	221	5-Аминосалициловая	11	29
<i>o</i> -Хлорбензойная	17	32	Галловая (3,4,5- триоксибензойная)	19	51
<i>n</i> -Аминобензойная	15	29			

Очевидно, что поступающим из жидкой фазы реагентом является кислота, которая адсорбируется поверхностью оловосодержащего реагента. За счет адсорбции на поверхность оловосодержащего реагента поступает трибохимический катализатор и блокиратор ОН-группы, препятствующий превращению основной соли на поверхности оксида олова (II) в среднюю соль, усиливающий блокировку поверхности оксида олова, снижая, таким образом, скорость его расходования. Напротив, трибохимический катализатор способствует ускоренному превращению основной соли в среднюю, снижая степень блокировки поверхности оксида олова (II) и увеличивая скорость его расходования.

Блокировка ОН-группы основной соли может происходить не только на стадии нахождения продукта в поверхностных отложениях SnO , но и в стадии нахождения ее в жидкой фазе в виде суспензии. Аналогичный процесс наблюдали в жидкой фазе при взаимодействии основных солей меди и хлоро-, бромоводород-

ной и азотной кислот [176].

На рис. 4.4-4.6 приведены зависимости, отражающие макрокинетические закономерности, полученные при взаимодействии оксида олова (II) с бензойной кислотой.

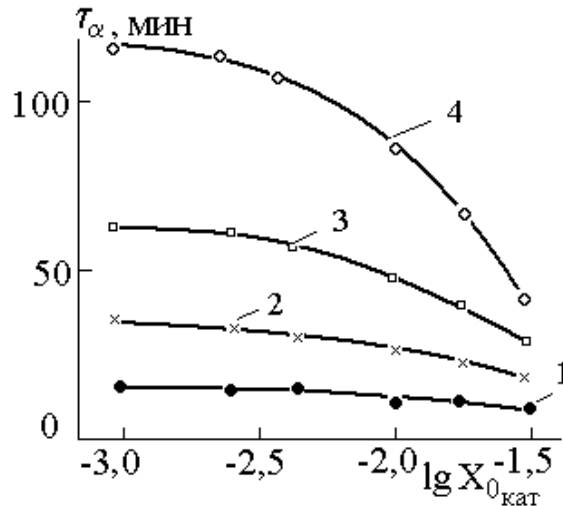


Рисунок 4.4 – Продолжительность достижения 0,25 (1), 0,5 (2), 0,75 (3) и ~1(4) степени превращения оксида олова (II) (0,33 моль/кг) при взаимодействии с бензойной кислотой с образованием среднего бензоата олова (II) в зависимости от начальной концентрации *n*-аминоазобензола. Условия: $X_{0_{\text{БК}}}/X_{0_{\text{SnO}}} = 2,1$ растворитель – уайт-спирит; перетирающий агент – стеклянный бисер; температура $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$

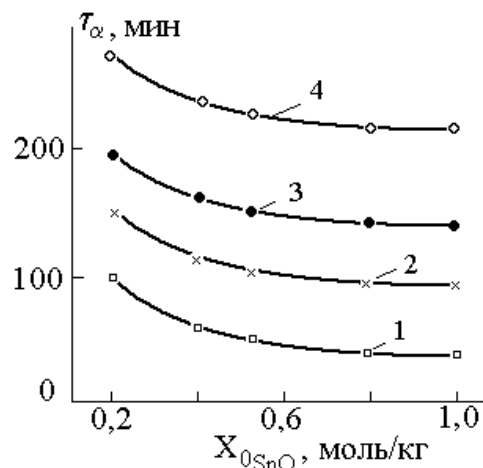


Рисунок 4.5 – Продолжительность достижения 0,25 (1), 0,5 (2), 0,75 (3) и ~1(4) степени превращения оксида олова (II) при взаимодействии с бензойной кислотой в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола в зависимости от начального содержания SnO в загрузке. Условия указаны в подписи к рис. 4.4

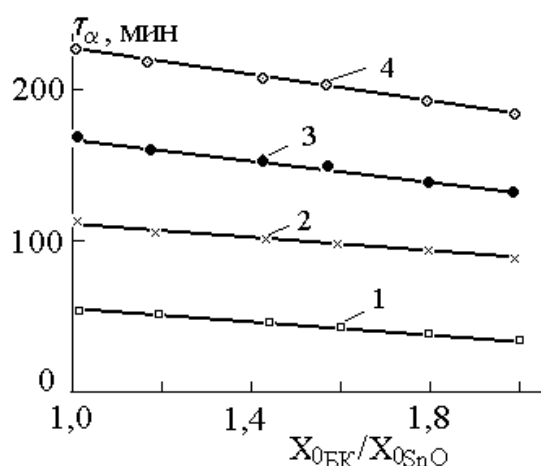


Рисунок 4.6 – Продолжительность достижения 0,25 (1), 0,5 (2), 0,75 (3) и ~1(4) степени превращения оксида олова (II) (0,45 моль/кг) при взаимодействии с бензойной кислотой в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола в зависимости от избытка кислоты в начальной реакционной смеси. Условия указаны в подписи к рис. 4.4

Как видно (рис. 4.4), с ростом степени превращения оксида замедление расходования реагентов при малых концентрациях трибохимического катализатора выражено сильнее. Возможно, это связано с адсорбцией части катализатора накапливающейся твердой фазой продукта превращения. В этом случае снижается концентрация трибохимического катализатора в объемной жидкой фазе, особенно при малых дозировках катализатора.

Такая же тенденция прослеживается и на зависимостях, представленных на рис. 4.5 и 4.6. При этом рост начального содержания оксида олова (II) в количественном плане ее не меняет, а рост избытка кислоты даже несколько уменьшает расходование реагентов, что, скорее всего, связано с действием конкурирующих факторов.

Следует отметить также, что с увеличением $X_{O_{SnO}}$ вплоть до 1 моль/кг наблюдается более быстрое расходование реагентов по сравнению с увеличением избытка кислоты. Однако в обоих случаях эта тенденция выражена слабее в сравнении с ростом $X_{O_{kat}}$.

Для процессов $S_{Sn(OH)BK} \rightarrow 1$ наблюдается более медленное расходование реагентов, чем для процессов $S_{Sn(BK)_2} \rightarrow 1$ (табл. 4.4).

Таблица 4.4 – Макрокинетические и балансовые характеристики гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (II) с бензойной кислотой (БК) в среде уайт-спирита; перетирающий агент – стеклянный бисер; (Kat) – трибохимический катализатор (Sn(БК)₂) или блокиратор ОН-группы (Sn(ОН)БК)

$X_{0\text{SnO}}$, МОЛЬ КГ	$X_{0\text{БК}}$, МОЛЬ КГ	Катализатор (Kat)	$X_{0\text{Kat}} \cdot 10^{-2}$, МОЛЬ/КГ	τ_{α} , МИН для степени превращения α				Достигнутая селективность (S)				
				0,25	0,50	0,75	→1	Sn(ОН)БК	SnБК ₂			
0,25	0,26	Тиомочевина	1,1	92	164	208	362	S→1	S→0			
	0,28			87	158	196	344					
	0,30			80	145	190	305					
	0,35			50	100	144	222					
	0,40			42	90	125	178					
	0,60			40	78	116	163					
	0,75			58	105	157	243					
1,25	44		88	138	232							
0,25	0,54		Тиомочевина	0,6	75	150	190	285	S→1	S→0		
				1,0	75	140	185	270				
		5,0		14	30	56	129					
0,24	0,52	Мочевина		1,0	24	56	103	157			S→1	S→0
		Фенилтиомочевина			27	55	96	135				
		Бензолсульфамид			32	58	94	156				
		Амид салициловой кислоты			25	60	110	186				
		Дициандиамид			41	82	135	325				
0,16	0,33	<i>n</i> -Аминоазобензол		1,0	11	18	43	89			S→0	S→1
0,25	0,55				9	18	50	117				
0,48	1,02		14		33	59	106					
0,70	4,45		26		49	75	116					
1,11	2,27		39		72	115	187					
0,24	0,51	Отсутствует	0,00	87	252 ($\alpha=0,4$)	нет	нет	S<1	S<1			
		<i>n</i> -Аминоазобензол	0,08	18	35	66	132	S→0	S→1			
			0,6	8	19	64	114					
			1,0	6	14	22	51					
			3,5	5	11	17	33					
0,25	0,55	4-Амино-1,2,4-триазол	0,9	6	22	48	144	S→0	S→1			
		<i>n</i> -Аминофенол		5	18	47	164					
		Нафтиламин		10	24	39	73					
		Бензидин		9	19	36	98					
		2-Аминопиридин		17	34	49	166					

При экспериментальном подборе трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы с целью получения только основной или только средней соли олова (II) не все варианты оказывались удачными. Имели место реакционные

смеси, содержащие основную и среднюю соли, а также непрореагировавший оксид олова (II). Такие смеси удавалось перерабатывать путем ввода подходящего трибохимического катализатора, иногда, даже, непосредственно в реакционную смесь прекратившегося процесса с неблагоприятным исходным катализатором (рис. 4.7). Подтверждена также возможность возврата фильтратов на загрузку повторных процессов [130, 131].

Состав получаемых продуктов при взаимодействии оксида олова (II), а также основного бензоата олова (II) с бензойной кислотой в присутствии соответствующего трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы подтверждается результатами определения средней молекулярной массы продукта, а также данными ИК-Фурье спектроскопии (глава 2, раздел 2.6).

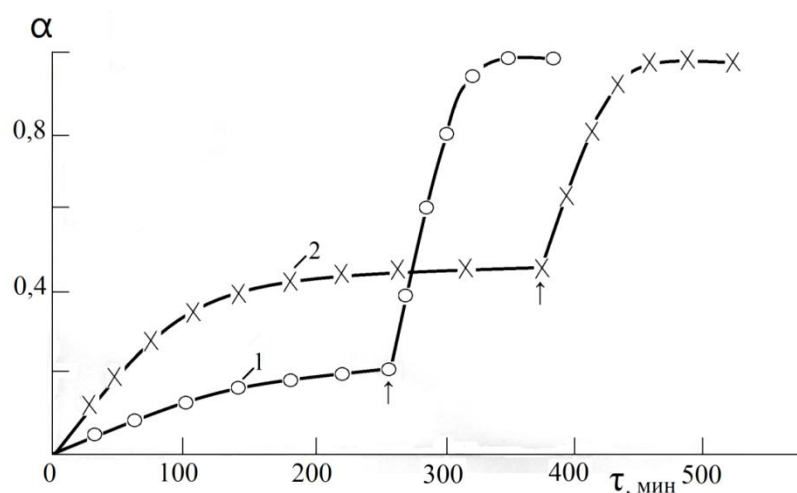


Рисунок 4.7 – Зависимость степени превращения оксида олова (II) (0,33 моль/кг) от длительности процесса взаимодействия с бензойной кислотой (0,80 моль/кг) в среде уайт-спирита. Условия: трибохимический катализатор, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг: (1) – *n*-аминобензойная кислота, (2) – солянокислый бензидин; дополнительно введено $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/кг *n*-аминоазобензола, момент ввода (отмечен стрелкой)

В табл. 4.5-4.7 представлены результаты эксперимента, характеризующие процессы получения основного и среднего бензоата олова (II) по приведенным выше схемам (4.1-4.2, 4.5), в зависимости от природы и концентрации трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы.

Таблица 4.5 – Выход основного бензоата олова (II) в процессе взаимодействия оксида олова (II) (0,50 моль/кг) с бензойной кислотой (0,55 моль/кг) в среде уайт-спирита в зависимости от длительности процесса, природы и концентрации блокиратора ОН-группы (перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Блокиратор ОН-группы (блок.)	Тиомочевина			Мочевина	Фенилтиомочевина	Дициандиамид	Бензолсульфамид	Амид салициловой кислоты
$X_{\text{блок.}} \cdot 10^{-3}$, моль/кг	5	9	50	25				
Φ , %	Время достижения выхода продукта (Φ), мин							
0,25	80	75	13	25	27	40	30	26
0,50	155	135	27	58	56	80	56	60
0,75	200	184	60	105	98	130	90	107
> 98	300	267	140	155	140	315	150	180
Выход основного бензоата олова (II) с учетом потерь при выделении, %								
	94	95	95	97	95	93	97	95

Таблица 4.6 – Выход бензоата олова (II) в процессе взаимодействия оксида олова (II) (0,25 моль/кг) с бензойной кислотой (0,55 моль/кг) в среде уайт-спирита в зависимости от длительности процесса и содержания *n*-аминоазобензола в качестве трибохимического катализатора (перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса			
	1	2	3	4
Содержание <i>n</i> -аминоазобензола в реакционной смеси ($X \cdot 10^{-3}$), моль/кг	Отсутствие	1	10	25
Φ , %	Время достижения выхода продукта (Φ), мин			
0,25	77	14	7	4
0,50	240*	30	16	12
0,75	-	62	26	22
> 0,98	-	120	53	35
Выход бензоата олова (II) с учетом потерь при выделении, %				
	*	96	97	97

*максимально достигнутая степень превращения реагента (SnO), взятого в недостатке; продукты представляют собой смесь основной и средней соли в мольном соотношении 1:1,8.

Таблица 4.7 – Выход бензоата олова (II) в процессе взаимодействия оксида олова (II) (0,25 моль/кг) с бензойной кислотой (0,55 моль/кг) в среде уайт-спирита в зависимости от длительности процесса и природы трибохимического катализатора (перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса				
	1	2	3	4	5
Трибохимический катализатор, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг	Бензидин	Нафтиламин	<i>n</i> -Амино-фенол	2-Амино-пиридин	4-Амино-1,2,4-триазол
Ф, %	Время достижения выхода (Ф) продукта, мин				
0,25	9	9	7	19	7
0,50	19	20	20	32	20
0,75	35	37	37	48	46
> 98	93	70	128	152	145
Выход бензоата олова (II) с учетом потерь при выделении, %					
	95	95	96	95	95

Из приведенных данных следует, что достигаемая селективность по средней и основной соли олова (II), приближенная к 1, обусловлена, прежде всего, природой трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы и, только во вторую очередь, его содержанием. На примере бензоатов олова (II) экспериментально подтверждено, что процесс образования средней соли в соответствии со стехиометрическим уравнением (4.2) катализируется теми же самыми соединениями, что и процесс превращения по уравнению (4.5) основной соли в среднюю (рис. 4.1).

Таким образом, для достижения высокой избирательности по основной соли нужен блокиратор ОН-группы, препятствующий превращению основной соли в среднюю. Так как процессы с высокой селективностью по основной соли протекают медленно, то выбор такого катализатора является определяющим.

Экспериментально установлено, что получаемые в твердой фазе продукты не обладают склонностью к удерживанию жидкой фазы в значительном объеме. Поэтому аномальный рост вязкости суспензии реакционной смеси в ходе процесса вряд ли возможен, что позволяет существенно расширить диапазон начальной загрузки SnO.

Так, по данным приведенным на рис. 4.8 видно, что в случае средней соли олова (II) функция $\tau_\alpha = f(X_{0_{\text{SnO}}})$ возрастает, проходя через минимум, а в случае основной соли – убывает. Возможно, это обусловлено тем, что возникающий в какой-то момент локальный «избыток» кислоты более значим для процесса получения основной соли, так как процесс получения средней соли, в целом, протекает значительно быстрее. Сравнивая эти процессы, избыток кислоты необходимо относить к единице стехиометрического коэффициента (в первом случае это будет 1,1, а во втором – 1,3). Так как при больших загрузках SnO кислота загружалась сразу и расходовалась примерно в 2 раза медленнее, то при получении основной соли избыток кислоты в начале процесса значительно превышал расчетную среднюю величину. Все вышесказанное можно использовать для управления процессами получения солей олова (II) в ходе прямого взаимодействия оксида олова (II) с бензойной кислотой в условиях механической активации процесса.

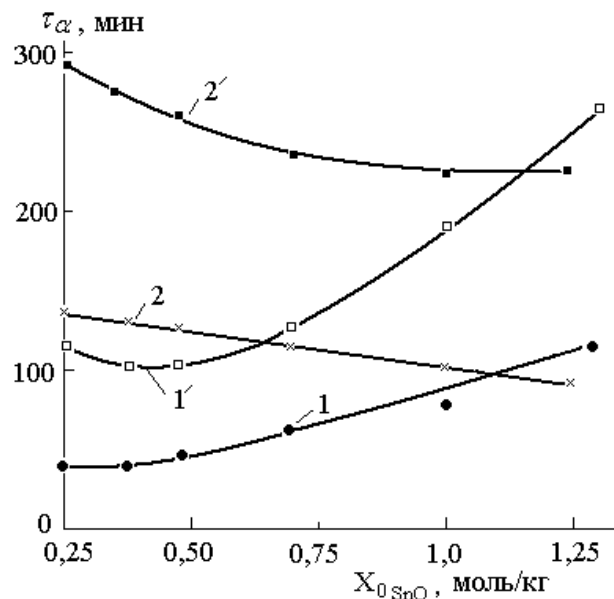


Рисунок 4.8 – Влияние начальной загрузки оксида олова (II) на процесс его взаимодействия с бензойной кислотой в присутствии (1) *n*-аминоазобензола ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) и (2) тиомочевины ($1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) при $X_{0_{\text{БК}}}/X_{0_{\text{SnO}}} = 2,2$ (1) и 1,3 (2); $\alpha_{\text{SnO}} \rightarrow 0,5$ (1 и 2); $\alpha_{\text{SnO}} \rightarrow 1$ (1' и 2')

В табл. 4.8, 4.9 представлены результаты эксперимента, характеризующие процессы получения основного и среднего бензоата олова (II) при взаимодействии оксида олова (II) с бензойной кислотой в зависимости от начальных концен-

траций оксида олова (II) и бензойной кислоты.

Таблица 4.8 – Выход основного бензоата олова (II) при взаимодействии оксида олова (II) с бензойной кислотой в среде уайт-спирита в присутствии тиомочевинны ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) в зависимости от длительности процесса и начальной концентрации оксида олова (II) и бензойной кислоты (перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Загрузка и условия проведения процесса	Варианты проведения процесса						
	1	2	3	4	5	6	7
X_{0SnO} , моль/кг	0,25	0,75	1,00	0,25	0,25	0,25	0,25
$X_{0C_6H_5COOH}/X_{0SnO}$	1,10	1,10	1,10	1,05	1,45	1,82	2,20
Φ , %	Время достижения выхода продукта (Φ), мин						
0,25	80	58	40	88	50	44	45
0,50	145	105	85	160	100	92	80
0,75	190	155	135	200	140	128	120
> 98	305	240	220	350	215	178	165
Выход основного бензоата олова (II) с учетом потерь при выделении, %							
	94	96	97	94	95	96	96

Таблица 4.9 – Выход бензоата олова (II) при взаимодействии оксида олова (II) с бензойной кислотой в среде уайт-спирита в присутствии *n*-аминоазобензола ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) в зависимости от длительности процесса и начальной концентрации оксида олова (II) и бензойной кислоты (перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Загрузка и условия проведения процесса	Варианты проведения процесса			
	1	2	3	4
X_{0SnO} , моль/кг	0,15	0,50	0,75	1,00
$X_{0C_6H_5COOH}$, моль/кг	0,32	1,05	1,57	2,10
Φ , %	Время достижения выхода продукта (Φ), мин			
0,25	10	15	26	38
0,50	17	34	51	70
0,75	31	58	77	113
> 98	66	115	140	180
Выход бензоата олова (II) с учетом потерь при выделении, %				
	94	96	97	98

Таким образом, при проведении гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (II) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита в присутствии трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы, как это показано на

примере бензойной кислоты, возможно преобразование последовательных реакций, протекающих по схеме:



в отдельные химические процессы с достижением практически 100%-ного расхода реагента и практически 100%-ной избирательностью:

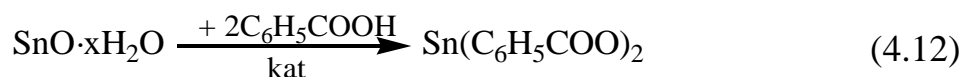


При таком процессе блокировка гидроксильной группы основной соли олова (II), в результате которой основная соль становится целевым продуктом, играет решающую роль. Разблокировка гидроксильной группы делает возможным превращение основной соли в среднюю.

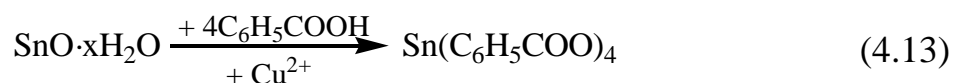
4.2 Процессы взаимодействия продуктов окисления металлического олова с карбоновыми кислотами и процессы окисления соединений олова (II) соединениями меди (II) в органических средах

Установленные выше макрокинетические закономерности гетерогенных процессов взаимодействия соединений олова (II) с бензойной кислотой позволили предложить два способа переработки продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах (глава 3, раздел 3.1):

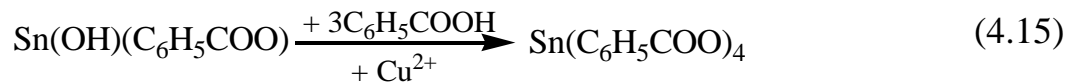
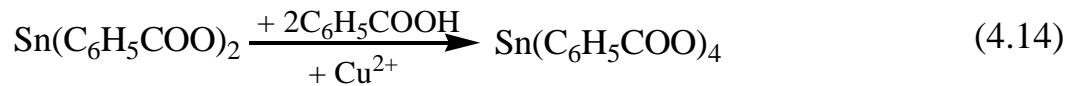
1 – взаимодействие с карбоновой кислотой на примере бензойной кислоты в присутствии трибохимического катализатора с образованием средней соли олова (II) по схеме:



2 – окисление соединениями меди (II) с образованием соли олова (IV) по схеме:



Кроме того, основная и средняя соли олова (II) могут быть окислены соединениями меди (II) в присутствии кислоты с образованием средней соли олова (IV) по схемам:



Возможность реализации гетерогенных процессов на основе приведенных схем проверена экспериментально. Так, на рис. 4.9 приведены макрокинетические кривые, полученные в процессе взаимодействия продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, с бензойной кислотой в среде уайт-спирита. Здесь же, для сравнения, приведены аналогичные кривые для оксида и основного бензоата олова (II). Во всех случаях степень превращения реагента близка к 100%.

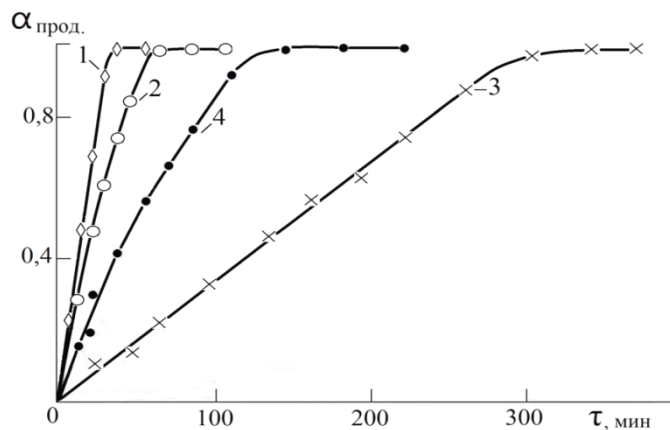


Рисунок 4.9 – Степень превращения реагента в процессе взаимодействия с бензойной кислотой (0,55 моль/кг) в среде уайт-спирита: 1 – оксид олова (II), 0,25 моль/кг; 2 – основной бензоат олова (II), 0,25 моль/кг; 3, 4 – продукты окисления металлического олова (0,25 моль/кг в пересчете на олово), полученные в отсутствие (3) и в присутствии основного карбоната (4) меди (II). Условия: продукты окисления металлического олова – продукты после взаимодействия олова с азотной кислотой (в водно-солевых средах); трибохимический катализатор – *n*-аминоазобензол ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг); температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Очевидно, как это показано выше, процесс протекает в диффузионном режиме с лимитирующей стадией подвода кислоты на поверхность реагента за счет адсорбции, а по мере уменьшения рабочей поверхности лимитирующую стадию определяет отвод продукта реакции с поверхности реагента.

В табл. 4.10-4.12 представлены результаты эксперимента при реализации

процессов взаимодействия продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, с бензойной и другими карбоновыми кислотами в присутствии трибохимического катализатора, позволяющие выбрать оптимальные условия их переработки в целевые продукты.

Таблица 4.10 – Выход бензоата олова (II) и скорость расходования бензойной кислоты в гетерогенном процессе взаимодействия продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, в присутствии *n*-аминоазобензола (уайт-спирит, $20 \pm 2^\circ\text{C}$; перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Загрузка и условия проведения процесса	Варианты проведения процесса							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Оловосодержащие соединения, моль/кг	0,642	0,642	0,375	0,383	0,375	0,417	0,392	0,358
Бензойная кислота, моль/кг	1,348	1,445	0,863	0,785	0,806	0,917	0,882	0,752
<i>n</i> -Аминоазобензол, моль/кг	0,010	0,010	0,008	0,015	0,012	0,010	0,010	0,010
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{\text{НА}} = f(\tau)$, моль/кг								
τ (мин) =10	1,10	1,30	0,81	0,68	0,64	0,70	0,71	0,65
30	0,85	1,05	0,72	0,36	0,32	0,45	0,47	0,45
50	0,65	0,82	0,62	0,15	0,11	0,25	0,28	0,27
70	0,45	0,60	0,54	0,03	0,08	0,15	0,18	0,16
90	0,30	0,42	0,45	0,02	0,06	0,09	0,10	0,11
150	0,06	0,16	0,23	0,02	0,05	0,08	0,10	0,04
200	0,05	0,15	0,12	0,02	0,05	0,07	0,09	0,03
250	0,05	0,15	0,10	-	-	0,07	0,09	0,03
Выход продукта, %	94,3	93,2	91,6	96,3	96,9	97,4	97,2	96,4

Таблица 4.11 – Выход бензоата олова (II) и скорость расходования бензойной кислоты в гетерогенном процессе взаимодействия в органических средах продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, в зависимости от природы трибохимического катализатора ($20 \pm 2^\circ\text{C}$; перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса						
	1	2	3	4	5	6	7
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Оловосодержащие соединения, моль/кг Sn:	0,44	0,43	0,45	0,41	0,43	0,50	0,49
Бензойная кислота, моль/кг	0,77	0,75	0,79	0,72	0,75	0,88	0,86

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Трибохимический катализатор, 0,01 моль/кг: Б – бензидин, НА – нафтиламин; АФ – <i>n</i> -аминофенол; АП – 2-аминопиридин; АБ – <i>n</i> -аминоазобензол	Б	НА	АФ	АП	АБ		
Органическая среда: ЭЦ – этилцеллозольв; КС – <i>m</i> -ксилол; С – сольвент	Уайт-спирит			ЭЦ	КС	С	
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{НА} = f(\tau)$, моль/кг							
τ (мин) = 10	0,71	0,67	0,74	0,65	0,69	0,80	0,83
30	0,60	0,55	0,65	0,55	0,55	0,65	0,67
50	0,52	0,45	0,56	0,45	0,41	0,55	0,57
70	0,43	0,35	0,47	0,38	0,29	0,45	0,48
90	0,37	0,27	0,38	0,29	0,19	0,37	0,39
120	0,28	0,17	0,25	0,21	0,09	0,22	0,23
150	0,19	0,10	0,15	0,12	0,05	0,13	0,12
200	0,05	0,06	0,07	0,08	0,05	0,08	0,06
250	0,05	0,06	0,04	0,07	0,04	0,06	0,05
Выход продукта, %	95,3	94,9	94,5	95,0	95,1	95,6	95,4

Таблица 4.12 – Выход карбоксилата олова (II) и скорость расходования карбоновой кислоты в гетерогенном процессе переработки в среде уайт-спирита продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, в присутствии 0,01 моль/кг *n*-аминоазобензола ($20 \pm 2^\circ\text{C}$; перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса				
	1	2	3	4	5
I	II	III	IV	V	VI
Оловосодержащие соединения, моль/кг Sn:	0,57	0,45	0,50	0,45	0,46
Кислота, моль/кг: С – салициловая, АС – 5-аминосалициловая, ОБ – <i>n</i> -оксибензойная, А – антраниловая, К – коричная	С	АС	ОБ	А	К
	1,00	0,79	0,88	0,79	0,80
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{НА} = f(\tau)$, моль/кг					
τ (мин) = 10	0,85	0,71	0,74	0,70	0,75
30	0,70	0,55	0,58	0,55	0,65
50	0,55	0,40	0,49	0,42	0,56
70	0,47	0,25	0,31	0,30	0,48
90	0,29	0,13	0,20	0,20	0,40
120	0,10	0,05	0,10	0,10	0,28

I	II	III	IV	V	VI
150	0,06	0,05	0,06	0,06	0,18
200	0,05	0,04	0,05	0,05	0,08
250	0,05	-	0,05	0,05	0,06
Выход продукта, %	94,8	95,7	96,1	95,4	95,2

Второй способ переработки продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, связан с реализацией гетерогенного процесса окисления соединений олова (II) соединениями меди (II) в соответствии со стехиометрическим уравнением (4.16)



Без подвода воздуха в зону реакции для регенерации окислителя по схеме (3.10, глава 3, раздел 3.2.1) параллельно с карбоксилатом олова (IV) накапливается и карбоксилат меди (I). Такой процесс может быть реализован на практике, если карбоксилат меди (I) нужен в качестве компонента целевой композиции.

Для окисления соединений олова (II) в соединения олова (IV) экспериментально подбиралось конкретное соединение меди (II), а также оптимизировалась его начальная концентрация.

При этом в зависимости от природы медьсодержащего окислителя его концентрация соответствовала стехиометрическим количествам, с некоторым избытком, а также с большим недостатком от стехиометрии вплоть до приближения к очень малым количествам (рис. 4.10).

Процесс протекает в диффузионном режиме с лимитирующей стадией подвода окислителя на поверхность реагента за счет адсорбции, а по мере уменьшения рабочей поверхности, лимитирующую стадию определяет отвод продукта реакции с поверхности реагента.

В табл. 4.13-4.15 представлены результаты эксперимента по переработке продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, в ходе реализации гетерогенных процессов окисления соединениями меди (II) в присутствии бензойной и других карбоновых кислот, позволяющие выбрать условия их переработки в целевые продукты.

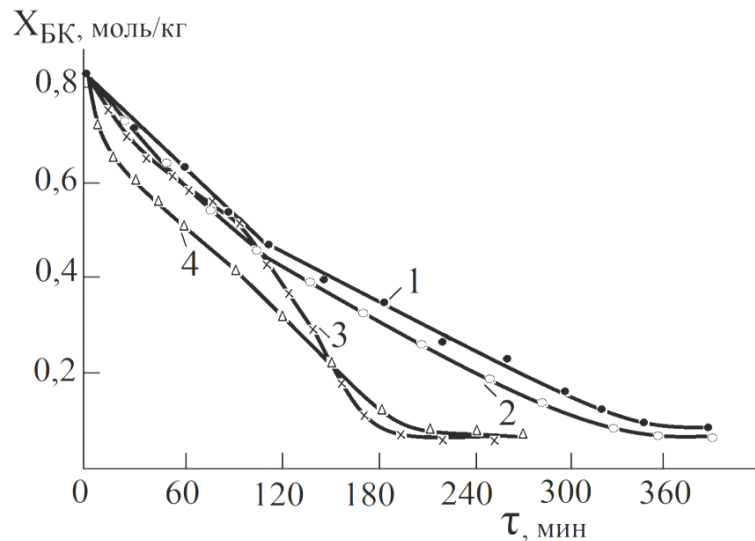


Рисунок 4.10 – Макрокинетические кривые расходования бензойной кислоты в процессе окисления смеси SnO , $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,35 моль/кг Sn) хлоридом меди (II) в среде уайт-спирита. Содержание окислителя, моль/кг: 1 – 0,05; 2 – 0,15; 3 – 0,25; 4 – 0,40 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, стеклянный бисер в качестве перетирающего агента, подача воздуха в зону реакции)

Таблица 4.13 – Выход бензоата олова (IV) и скорость расходования бензойной кислоты при взаимодействии продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, с соединениями меди (II) в среде уайт-спирита ($20 \pm 2^\circ\text{C}$; перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Загрузка реактора	Варианты проведения процесса										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Восстановитель*: природа (x+y)	2	1+2	1+3a	1+3б	3a	3б	4	2+3a	2+3б	2+4	3б+4
Массовое соотношение (x:y)	-	1:1	10:3	10:5	-	-	-	2:10	4:10	3:10	3:10
Общее содержание оловосодержащих соединений, моль/кг	0,31	0,60	0,28	0,37	0,43	0,51	0,55	0,27	0,29	0,25	0,38
Окислитель (1)**, сумма Cu^{2+} и Cu^{1+} , моль/кг	0,050	0,023	0,002	0,005	0,003	0,004	0,001	0,004	0,006	0,004	0,003
Бензойная кислота, моль/кг	1,26	2,43	1,12	1,48	1,72	2,04	2,20	1,08	1,16	1,00	1,52
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{\text{HA}} = f(\tau)$, моль/кг											
τ (мин) = 30	1,12	1,91	0,86	1,01	1,46	1,51	1,77	0,92	0,89	0,79	1,30
60	0,98	1,56	0,62	0,32	1,23	1,21	1,56	0,77	0,68	0,60	1,11

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
90	0,83	1,27	0,44	0,26	1,03	0,91	1,37	0,65	0,52	0,46	0,94
120	0,69	1,01	0,29	0,24	0,85	0,78	1,23	0,54	0,41	0,37	0,81
150	0,54	0,78	0,20	-	0,70	0,60	1,15	0,47	0,33	0,31	0,71
200	0,30	0,49	0,16	-	0,56	0,34	1,00	0,43	0,32	0,29	0,63
300	0,10	0,17	-	-	-	0,31	0,85	-	-	-	0,61
400	0,08	0,06	-	-	-	-	0,82	-	-	-	-
Выход продукта, %	95,0	96,3	94,7	94,2	93,5	94,1	92,9	94,3	94,4	94,2	94,0

* 1 – гидроксид олова (II) (до 95%) формулы $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-2$) с примесями основной соли $\text{Sn}(\text{OH})\text{A}$, где А – анион использованной кислоты [138]; 2 – аналогичный 1, содержащий в составе соединения меди [138, 139]; 3а, 3б – содержит смесь гидроксида и основных солей олова (II), а также основные и средние карбоксилаты [139, 140]; 4 – смесь непрореагировавшего SnO и солей $\text{Sn}(\text{OH})\text{A}$ и SnA_2 [141].

**1 – оловосодержащие продукты восстановителя 2, содержащие соединения меди [138, 139].

Таблица 4.14 – Выход бензоата олова (IV) и скорость расходования бензойной кислоты при взаимодействии продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, с соединениями меди (II) в среде уайт-спирита ($20 \pm 2^\circ\text{C}$; перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Загрузка реактора	Варианты проведения процесса							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Восстановитель*: природа ($x+y+z$)	1+3а	1+3а	1+3а	1+3а	1+3а+4	1+3а+4	1+3а+4	1+4
Массовое соотношение $x:y:z$	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1:1	1:1:1	1:1:1	1:1
Общее содержание оловосодержащих соединений, моль/кг	0,42	0,39	0,41	0,40	0,40	0,44	0,42	0,43
Окислитель**: сумма Cu^{2+} и Cu^{1+} , моль/кг	2	3	4	5	6	6	7	7
	0,011	0,009	0,011	0,010	0,011	0,005	0,010	0,005
Бензойная кислота, моль/кг	1,68	1,56	1,64	1,60	1,60	1,76	1,68	1,72
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{\text{HA}} = f(\tau)$, моль/кг								
τ (мин) = 30	1,45	1,30	1,45	1,19	1,32	1,55	1,48	1,41
60	1,23	1,07	1,27	0,74	1,14	1,36	1,32	1,16
90	1,04	0,79	1,01	0,57	0,97	1,19	1,17	0,95
120	0,87	0,65	0,87	0,46	0,82	1,03	1,03	0,77
150	0,76	0,58	0,75	0,42	0,70	0,89	0,91	0,65
200	0,63	0,52	0,64	0,40	0,56	0,70	0,77	0,60
300	-	0,51	0,59	-	0,53	0,63	0,74	0,59
400	-	-	0,57	-	0,52	0,61	-	-
Выход продукта, %	94,3	94,1	93,7	94,7	94,4	94,2	94,3	94,0

* – указаны в примечании к табл. 4.13.

**2 – продукты глубокого окисления оловосодержащих бронз [79, 80, 82, 83, 142]; 3 – продукты глубокого окисления меди, содержащие $\text{Cu}(\text{OH})\text{A}$ как доминирующий продукт [84, 85, 143]; 4 –

продукты окисления меди с повышенным содержанием основных солей $\text{Cu}(\text{OH})\text{A}\cdot m\text{Cu}(\text{OH})_2$ и (или) $\text{CuA}_2\cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$, где $m=2$ и менее, а n чаще всего 3 [85, 143, 144]; 5 – продукты глубокого окисления сплавов меди (безоловянных бронз, латуней) [83]; 6 – продукты взаимодействия малахита $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ с кислотами [138]; 7 – продукты взаимодействия оксида меди (II) с карбоновыми кислотами [93, 145].

Таблица 4.15 – Выход карбоксилата олова (IV) и скорость расходования карбоновой кислоты при взаимодействии продуктов окисления металлического олова, получаемых в водных средах, с соединениями меди (II) в органической среде ($20\pm 2^\circ\text{C}$; перетирающий агент – стеклянный бисер, загружаемый в соотношении 1:1 к реакционной массе)

Загрузка реактора	Варианты проведения процесса					
	1	2	3	4	5	6
Восстановитель*	1	1	1	2	2	2
Общее содержание оловосодержащих соединений, (Sn) моль/кг	0,40			0,39		
Окислитель**, сумма Cu^{2+} и Cu^{1+} , 0,008 моль/кг	1	2	3	1	1	1
Кислота, моль/кг: С – салициловая, А – антралиловая, АС – 5-аминосалициловая, Т – <i>n</i> -толуиловая	С			А	АС	Т
	1,62			1,58		
Органическая среда: У – уайт-спирит, КС – <i>o</i> -ксилол, К – керосин	У	КС	К	У		
Содержание кислоты по ходу процесса: $X_{\text{HA}} = f(\tau)$, моль/кг						
τ (мин) = 30	0,93	1,19	1,16	1,17	0,95	1,33
60	0,52	0,97	0,82	0,81	0,58	1,08
90	0,27	0,73	0,54	0,52	0,32	0,90
120	0,12	0,53	0,33	0,30	0,15	0,73
150	0,04	0,35	0,17	0,15	0,06	0,57
200	0,03	0,13	0,04	0,03	0,03	0,34
300	-	0,05	0,03	-	-	0,06
400	-	0,03	-	-	-	0,03
Выход продукта, %	95,1	93,7	95,2	93,7	94,7	94,4

* – приведены в примечании к табл. 4.13.

** 1 – приведен в примечании к табл. 4.13; 2,3 – приведены в примечании к табл. 4.14.

Как показывают экспериментальные данные, приведенные на рис. 4.11 и в табл. 4.16), при окислении соединений олова (II) в бензоат олова (IV) в гетерогенном процессе необходимы подбор медьсодержащего окислителя и оптимизация его содержания, причем основной и средний бензоаты олова (II) отличаются по способности к окислению соединениями меди (II).

I		II		III	IV	V	VI	VII
SnO·xH ₂ O процесса:								
Sn + HCl →	0,30	Cu(OH)NO ₃	0,06	нет	50	120	225	350 (~1)
Sn + HNO ₃ →					75	160	260	390 (~1)
Sn + CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ + + HNO ₃ →					105	190	330	450 (0,98)
Sn + CuO + HNO ₃ →					80	170	285	410 (~1)
Sn + CuSO ₄ + HNO ₃ →					85	174	295	425 (0,98)

Наиболее сильным восстановителем оказался основной бензоат олова (II), наиболее слабым – средний бензоат олова (II). Продукты окисления металла в водных средах занимают промежуточное положение.

Состав получаемых продуктов при окислении основного и среднего бензоата олова (II) соединениями меди (II) подтверждается определением молекулярной массы по результатам перманганатометрии (глава 2, раздел 2.6).

Соединения меди (II), как окислители, могут быть использованы как в стехиометрических количествах, так и в недостатке. При подаче воздуха в зону реакции эти соединения принимают участие в следующей макроциклической стадии:



Для каждого конкретного соединения олова (II) и состава смеси соединений олова (II) реализуется своя макроциклическая стадия, определяющая, таким образом, макрокинетику суммарного гетерогенного процесса окисления, которая, на практике, может иметь множество вариантов. Экспериментально показано, что все исследованные соединения олова (II) и смеси на их основе подвержены окислению соединениями меди (II), однако полное расходование реагента достигается не всегда [140, 141].

Тем не менее, при оптимальном подборе медьсодержащего окислителя, его количества и режима подачи воздуха, весь загружаемый в реактор реагент на основе соединений олова (II) может быть переведен в средний карбоксилат олова (IV).

4.3 Выводы и рекомендации по главе 4

1. Лимитирующая стадия гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (II) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита обусловлена адсорбцией кислоты на поверхности твердого реагента. Экспериментальный подбор стимулирующих добавок органических веществ оказывает значительное влияние на скорость и полноту протекания таких процессов. Определены эффективные константы скорости процессов образования солей олова (II), показывающие, что образование средней соли из оксида и основной соли олова (II) протекает значительно быстрее процесса образования основной соли.

2. Основной и средний карбоксилаты олова (II) могут быть получены избирательно в ходе гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (II) с карбоновыми кислотами в органической среде в присутствии соответствующего трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы. Степень превращения SnO при проведении гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (II) в отсутствие трибохимического катализатора незначительна, а конечный продукт содержит основную и среднюю соль.

3. Основной бензоат олова (II) можно перевести в средний взаимодействием с бензойной кислотой в присутствии трибохимического катализатора, применяемого для получения средней соли олова (II) из его оксида.

4. Реакционные смеси, содержащие смесовые продукты, получаемые при реализации процессов с низкой степенью превращения (α_{SnO}) и селективностью, можно количественно переводить в средние соли олова (II), используя соответствующий трибохимический катализатор.

5. Средние карбоксилаты олова (IV) могут быть получены в ходе гетерогенных процессов окисления основных и средних карбоксилатов олова (II) соединениями меди (II), взятых в стехиометрических или в небольших количествах при подаче воздуха в зону реакции с реализацией макроциклической стадии.

6. Продукты окисления металлического олова, получаемые в водных средах, можно перевести с высокой селективностью в средние соли олова (II) в гетерогенном процессе взаимодействия с кислотой в присутствии соответствующего трибохимического катализатора или в средние соли олова (IV) окислением соединениями меди (II).

ГЛАВА 5

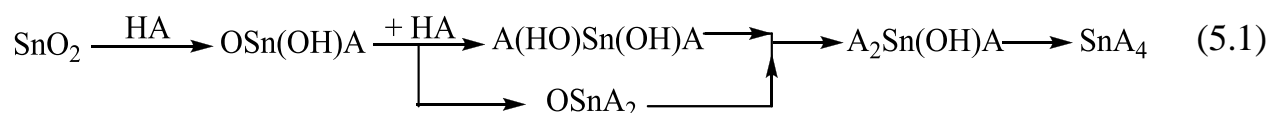
**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА ОЛОВА (IV)
С КИСЛОТАМИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

Гетерогенные процессы взаимодействия оксидов поливалентных металлов с кислотами могут быть использованы для получения средних и основных солей [177]. В процессе такого взаимодействия в отсутствие сильных восстановителей или окислителей в реакционной смеси валентное состояние металла в отношении исходного оксида не меняется. Кроме того, такие процессы весьма чувствительны к механической активации поверхности твердого реагента [42, 177].

Поливалентные металлы могут иметь как постоянную, так и переменную валентность (переходные металлы). Олово относится к переходным металлам со степенью окисления (2+) или (4+). Так как соединения олова (II) проявляют свойства восстановителя, а соединения олова (IV) – окислителя, то в условиях протекания гетерогенного процесса необходимо контролировать в зоне реакции присутствие, соответственно, окислителей или восстановителей, как в случае исходных оксидов, так и в случае получаемых из них продуктов – основных и средних солей.

Макрокинетические закономерности таких процессов для оксида олова (II) подробно рассмотрены в предыдущей главе. Здесь же приводятся результаты эксперимента и их интерпретация в случае оксида олова (IV).

При взаимодействии SnO_2 с кислотами теоретически возможно образование основных и средних солей по схеме (5.1):



Прежде всего, предстояло выяснить, какая из них и при каких условиях реализуется в ходе гетерогенного процесса взаимодействия SnO_2 с карбоновыми и минеральными кислотами.

5.1 Взаимодействие оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами

Макрокинетические кривые расходования карбоновой кислоты в процессе взаимодействия с оксидом олова (IV) в присутствии трибохимического катализатора представлены на рис. 5.1.

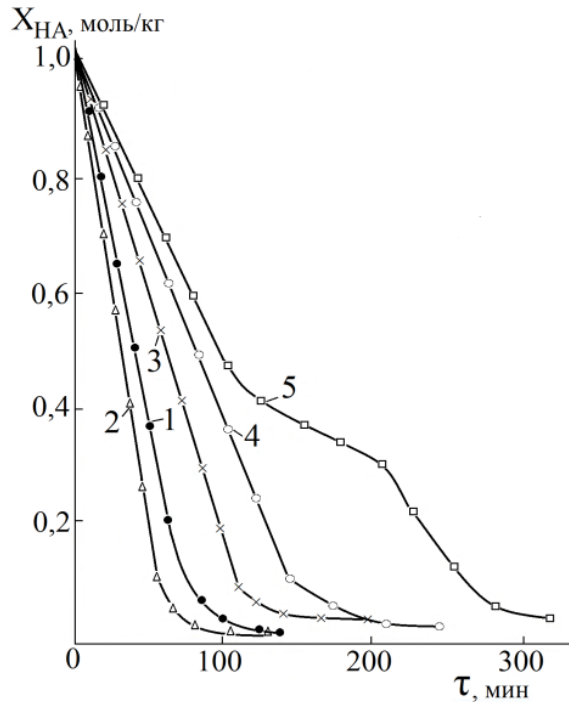


Рисунок 5.1 – Макрокинетические кривые расходования бензойной (1-3), *n*-нитробензойной (4) и галловой (5) кислоты при взаимодействии с оксидом олова (IV). Условия: мольное соотношение кислота:оксид = 4,2:1; трибохимический катализатор: (1,4,5) – отсутствует; (2) – *n*-аминоазобензол, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; (3) – основной нитрат меди (II), $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Во всех случаях количество израсходованной кислоты до момента фактически полного прекращения процесса соответствовало уравнению $\Delta X_{\text{HA}} = 4X_{\text{O}_{\text{SnO}_2}}$, а масса накопленного продукта на выходе с учетом статистически подтвержденных потерь при выделении соответствовала расчетному значению для формулы SnA_4 . Об этом же свидетельствуют результаты идентификации продуктов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами по данным определяемых экспериментально молекулярных масс и ИК-Фурье спектроскопии (глава 2, раздел 2.6). Следовательно, в условиях проведенного эксперимента реализуется схема (5.2):



Как следует из приведенных данных (рис. 5.1), гетерогенный процесс образования карбоксилатов олова (IV) может протекать с различной скоростью в зависимости от природы трибохимического катализатора (на примере *n*-аминоазобензола и основного нитрата меди).

Расходование карбоновых кислот в процессе взаимодействия с оксидом олова (IV) следует уравнению аналогичному по своей структуре кинетическому уравнению необратимой реакции нулевого порядка. Определены эффективные константы скорости таких процессов (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Эффективные константы скорости расходования карбоновых кислот (НА) в процессе их взаимодействия с оксидом олова (IV) при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в среде уайт-спирита при мольном соотношении $\text{НА}:\text{SnO}_2 = 4,2:1$

Кислота	$\alpha_{k=\text{const}}$	$k_{\text{эф}}$, моль/(кг·мин)	Кислота	$\alpha_{k=\text{const}}$	$k_{\text{эф}}$, моль/(кг·мин)
Бензойная *	0,97	0,0208	<i>n</i> -Оксибензойная	0,85	0,0065
Бензойная	0,90	0,0139	<i>n</i> -Нитробензойная	0,87	0,0064
Бензойная **	0,85	0,0086			
Антраниловая	0,94	0,0109	Анисовая (<i>n</i> -метоксибензойная)	0,75	0,0071
Фенилантраниловая	0,93	0,0108	<i>m</i> -Нитробензойная	0,88	0,0065
Салициловая	0,85	0,0104	5-Аминсалициловая	0,84	0,0100
Ацетилсалициловая	0,33	0,0081	Галловая (3,4,5- триоксибензойная)	0,58	0,0059
<i>o</i> -Хлорбензойная		0,0102			
<i>n</i> -Аминобензойная	0,92	0,0107			

* в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола; ** в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$

Гетерогенный процесс взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами протекает в диффузионном режиме. Как показывает последующее рассмотрение, лимитирующей стадией такого процесса является доставка кислоты к месту реакции, протекающей на поверхности твердого реагента, за счет адсорбции кислоты из жидкой фазы реакционной смеси:

$$W_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} F_{\text{адс}} (X_{\text{НА}} - X_{\text{НА}}^*), \quad (5.3)$$

где $W_{\text{адс}}$ – скорость адсорбции, протекающей на поверхности $F_{\text{адс}}$ с коэффициентом $K_{\text{адс}}$; $X_{\text{НА}}$ – содержание кислоты в жидкой фазе, а $X_{\text{НА}}^*$ – равновесное содержание кислоты в приповерхностном слое жидкой фазы. Так как рассматриваемые кислоты малорастворимы в уайт-спирите (глава 4, раздел 4.1, табл. 4.3), то в

реакционной смеси они присутствуют в твердой фазе с переходом в жидкую фазу по мере расходования в ходе химической реакции. Поэтому величина X_{HA} в уравнении (5.3) соответствует растворимости кислоты в жидкой фазе реакционной смеси. Так как растворимость для выбранных условий является величиной постоянной и $X_{\text{HA}}^* \ll X_{\text{HA}}$, то скорость химического процесса (W_X) подчиняется уравнению:

$$W_X = W_{\text{адс}} = \text{const}, \quad (5.4)$$

что и обуславливает кинетику, отвечающую структуре уравнения нулевого порядка для рассматриваемого процесса.

Сказанное справедливо до тех пор, пока разрушение поверхностных отложений и вывод образующихся продуктов от приповерхностного слоя в объемную фазу происходит быстро, без существенных изменений величины $F_{\text{адс}}$ в уравнении (5.3). В противном случае проявляются отклонения от кинетики нулевого порядка. В качестве примера можно привести процесс, описываемый кривой 5 на рис. 5.1, где наблюдается стадия промежуточного торможения, переходящая в стадию ускорения. Аналогичный феномен наблюдался ранее для гетерогенных процессов с другими металлами и сплавами [44, 49, 82, 166].

Если сопоставить $k_{\text{эф}}$ (табл. 5.1) с растворимостью кислот в уайт-спирите (глава 4, раздел 4.1, табл. 4.3), то однозначной корреляции не наблюдается. Так, различие в $k_{\text{эф}}$ много меньше, чем различие в растворимости кислот. Например, растворимость бензойной кислоты больше растворимости салициловой и *n*-нитробензойной кислоты, соответственно, в 7,3 и 28,3 раза, в то время как k различаются, соответственно, в 1,34 и 2,17 раза (табл. 5.1).

Рассмотрение полученных $k_{\text{эф}}$ (табл. 5.1) показывает, что природа заместителя в бензойной кислоте влияет в меньшей степени, чем его положение. Наименьшее влияние заместителя в *o*-положении. Наибольшее – в *n*-положении; *m*-заместители занимают промежуточное положение, причем ближе к *n*-заместителям. В разной степени влияет и число заместителей, а также их природа: от практически отсутствия какого-либо влияния (салициловая и 5-аминосалициловая кислота), до изменения типа наблюдаемой кинетической кривой, например в слу-

чае галловой кислоты (рис. 5.1).

Так как процесс диффузионный, то при интерпретации влияния природы, числа и положения заместителей в бензойной кислоте нет оснований углубляться в анализ химических факторов, которые проявляются в меньшей степени, чем физико-химические и другие факторы. К таким факторам относится растворимость реагентов, степень сорбции, количество поверхностных отложений на твердом реагенте (т.е. SnO_2), толщина поверхностного слоя и его механические свойства, в частности прочностные, величина рабочей поверхности и т.д. [178]. Определить количественно влияние каждого из указанных факторов для таких сложных систем затруднено из-за отсутствия соответствующих методов и их аппаратного оформления.

Представляло интерес оценить влияние исходного содержания твердых реагентов вначале процесса на кинетику их расходования при одном и том же мольном соотношении оксид – кислота (рис. 5.2).

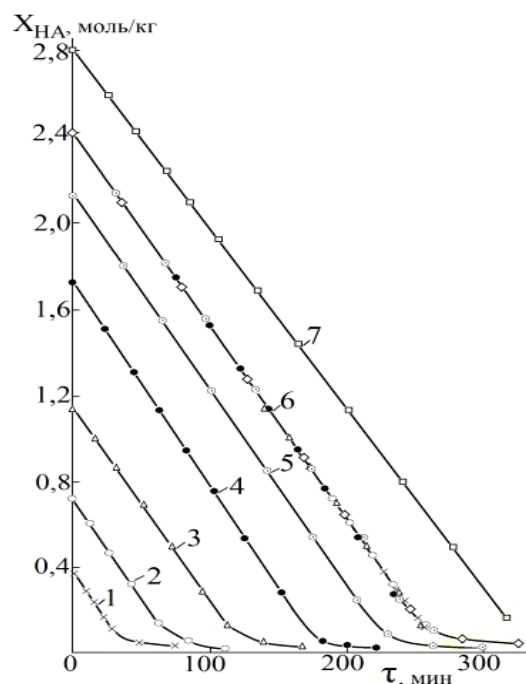


Рисунок 5.2 – Макрокинетические кривые расходования 5-аминосалициловой кислоты при взаимодействии с оксидом олова (IV) в зависимости от начального содержания кислоты в загрузке (мольное соотношение кислота:оксид = 4,1:1; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$)

Как видно (рис. 5.2), кривые 1-6 параллельны и могут быть совмещены друг с другом сдвигом по оси ординат. При дальнейшем наращивании исходной загрузки реагентов в реактор эта закономерность сохраняется лишь на начальном этапе, после чего скорость расходования реагентов снижается (кривая 7, рис. 5.2), сохраняя соответствие уравнению аналогичному по своей структуре кинетическому уравнению необратимой реакции нулевого порядка. Все вышесказанное свидетельствует о том, что в широком диапазоне содержаний основной продукт – средняя соль олова (IV) – практически не оказывает влияние на скорость гетерогенного процесса.

В процессе реализации гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами средние соли олова (IV) накапливаются в осадке в виде твердой фазы, так как их растворимость в органических растворителях незначительна (табл. 5.2).

Таблица 5.2 – Растворимость ($X \cdot 10^{-3}$, моль/кг, оценочные значения) бензоата олова (IV) в некоторых органических растворителях при температуре 20 ± 2 (t_{20}) и 60 ± 2 (t_{60}), °C

Растворитель	t_{20}	t_{60}	Растворитель	t_{20}	t_{60}
Гептан	3	3,7	<i>n</i> -Пропанол	39	1
Уайт-спирит	9	11	<i>n</i> -Бутанол	35	42
Толуол	2	2,7	Диметилформамид	3	29
<i>o</i> -Ксилол	3	5,3	Этилбензол	2	2,7

В частности, при использовании уайт-спирита осадки не аккумулируют аномально большое количество жидкой фазы. Масса только что отфильтрованного осадка соли не превышает массу высушенного более чем в 1,5 раза, тогда как в других гетерогенных системах это превышение может достигать 4,5-5 раза [178]. Осадки легко отделяются фильтрованием и отмываются от остатков кислоты, их можно сушить на воздухе без изменения состава. Высушенный продукт представляет собой мелкодисперсный, не обладающий абразивными свойствами порошок.

Из вышесказанного следует, что прирост вязкости реакционной массы по мере расходования реагентов, взятых в широком диапазоне содержаний, (автоускорение вязкости) не слишком большой, поэтому эффективность перемешивания

и адсорбция кислоты из объемной фазы стабилизируются в узких пределах. Это благоприятствует протеканию процесса в диффузионном режиме с возможностью получения солей олова (IV) с различными карбоновыми кислотами вплоть до содержаний 3 моль/кг и более, тогда как для цинка и других металлов этот показатель не превышает 2 моль/кг [179]. Последнее подтверждается результатами эксперимента приведенными в табл. 5.3 и 5.4.

Таблица 5.3 – Результаты эксперимента, характеризующие гетерогенные процессы взаимодействия оксида олова (IV) с 5-аминосалициловой кислотой (НА) в уайт-спирите в зависимости от начальной загрузки реагентов в реакторе

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса				
	1	2	3	4	5
Начальная загрузка: НА/SnO ₂ , моль/кг	<u>0,42</u> 0,10	<u>0,63</u> 0,15	<u>0,84</u> 0,20	<u>1,64</u> 0,39	<u>2,86</u> 0,68
Время достижения $\Delta X_{\text{НА}}/X_{0\text{SnO}_2}$, моль/моль					
1	10	16	22	42	73
2	20	33	44	84	172
3	30	49	66	107	260
→4	65	105	137	222	380
Выход соли олова (IV), %	92,3	96,6	97,7	98,9	96,5

Таблица 5.4 – Выход средней соли олова (IV) в гетерогенных процессах взаимодействия 0,25 моль/кг оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита (НА:SnO₂ = 4,2:1)

Кислота (НА)	Выход средней соли олова (IV), %
Антраниловая	96,4
<i>n</i> -Аминобензойная	96,2
Фенилантраниловая	97,1
Салициловая	96,1
<i>n</i> -Оксибензойная	95,7
<i>m</i> -Нитробензойная	94,8
<i>n</i> -Нитробензойная	96,3
<i>o</i> -Хлорбензойная	96,2
Анисовая	95,8
Ацетилсалициловая	95,3
5-Аминосалициловая	95,5
Галловая	94,7
Муравьиная	93,1
Уксусная	92,1
Пропионовая	94,5
Трихлоруксусная	94,3
Коричная	95,6
Гидрокоричная	96,2
3-Метокси-4-гидроксикоричная	95,3
Стеариновая	90,2

Таким образом, в ходе гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами в отсутствие блокиратора ОН-группы образуются средние соли олова (IV) с селективностью близкой к 1.

5.2 Взаимодействие оксида олова (IV) с минеральными кислотами

Как показано в главе 4, в процессе гетерогенного взаимодействия оксида олова (II) с кислотами возможно образование как средних, так и основных солей в зависимости от добавки трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы. Этот подход можно использовать для получения средних и основных солей олова (IV) и даже расширить возможный ассортимент основных солей олова в соответствии со схемой (5.1). Реализация такого подхода рассмотрена на примере фтороводородной, бромоводородной и азотной кислоты.

На рис. 5.3 и 5.4 приведены макрокинетические кривые расходования фтороводородной кислоты и их анаморфозы при взаимодействии с оксидом олова (IV) в ходе гетерогенного процесса.

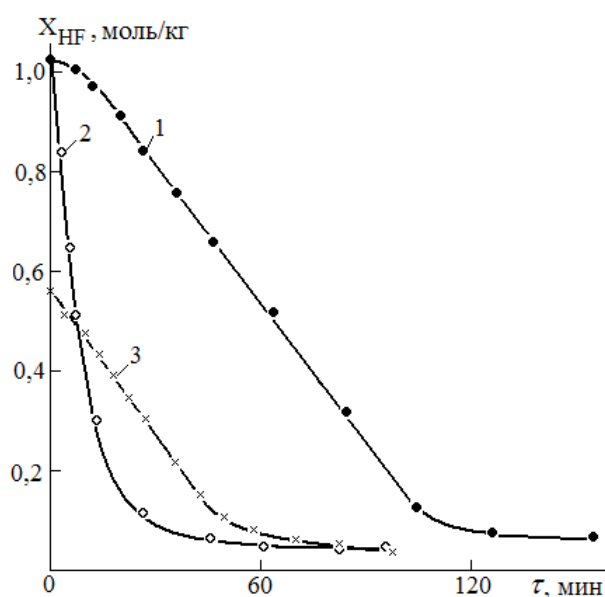


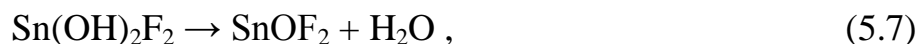
Рисунок 5.3 – Макрокинетические кривые расходования фтороводородной кислоты при ее взаимодействии с оксидом олова (IV) в ходе гетерогенного процесса в среде этилцеллозоля: 1 – в отсутствие трибохимического катализатора; 2 – в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола; 3 – в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг солянокислого гидроксилamina, блокиратора ОН-группы; HF:SnO₂ = 4,05 (1, 2), 2,05 (3); температура $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$

Количество израсходованной HF до момента фактически полного прекращения процесса соответствовало уравнениям $\Delta X_{\text{HF}} = 4X_{0\text{SnO}_2}$ и $\Delta X_{\text{HF}} = 2X_{0\text{SnO}_2}$ в случае 1, 2 и 3, соответственно. Следовательно, можно предположить, что в условиях проведенного эксперимента реализуются схемы (5.5) и (5.6):



Действительно, масса накопленного продукта на выходе и определяемые экспериментально молекулярные массы с учетом статистически подтвержденных потерь при выделении соответствовали расчетному значению для формулы SnF_4 и SnOF_2 , соответственно.

Продукт $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2$ выделить из реакционной смеси согласно пооперационной схеме, приведенной в главе 2 (раздел 2.3, схема 2.12), не удалось. При фильтровании с последующей промывкой растворителем объемной фазы и воздушной сушкой эта основная соль теряла воду:



причем после сушки выход такого продукта близок к количественному [133].

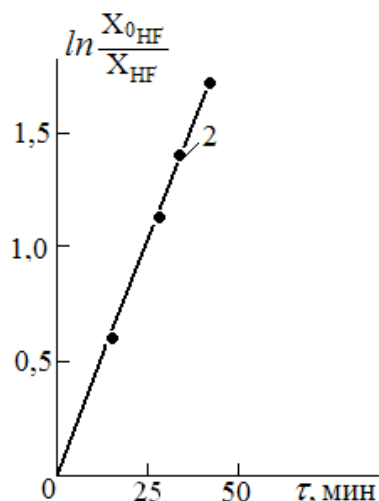


Рисунок 5.4 – Представление макрокинетической кривой 2 на рис. 5.3 в соответствии с уравнением аналогичным по своей структуре кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка

Из результатов обработки макрокинетических кривых следует, что на прямолинейных участках кривых 1 и 3 (рис. 5.3) имеет место хорошее соответствие реакции нулевого порядка с $k_{\text{эф}}$, соответственно, 0,0086 и 0,0080 моль/(кг·мин), в

то время как для кривой 2 (рис. 5.4) – $0,067 \text{ мин}^{-1}$, в соответствии с уравнением аналогичным по своей структуре кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка.

Как и в случае карбоновых кислот, при отсутствии трибохимического катализатора – *n*-аминоазобензола – SnO_2 превращается в SnF_4 медленнее. Судя по значениям $k_{\text{эф}}$, практически с такой же скоростью идет и взаимодействие SnO_2 с HF с образованием $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2$ (кривая 3 рис. 5.3). Следовательно, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, как блокиратор OH -группы, ни на скорость, ни на функцию ее от времени значительного влияния не оказывает.

Первую основную соль по схеме 5.1 получить из SnO_2 подбором блокиратора только одной группы $\text{Sn}=\text{O}$ не удалось. Дальнейшие превращения осуществляли с использованием уже полученных основных солей. Макрокинетика соответствующих гетерогенных процессов описывается кинетическими кривыми и их анаморфозами, приведенными на рис. 5.5 и 5.6.

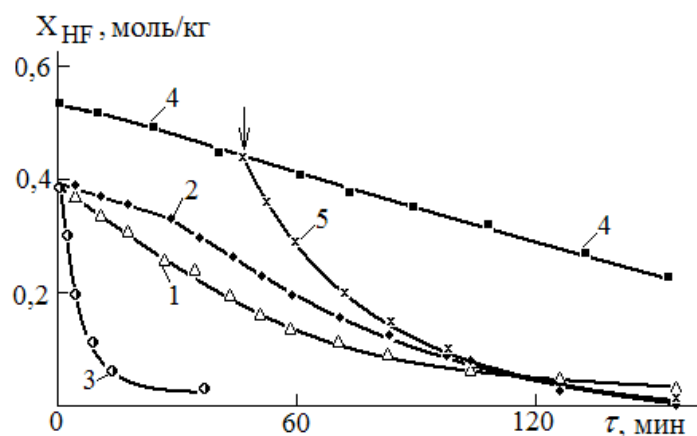


Рисунок 5.5 – Макрокинетические кривые расходования фтороводородной кислоты при ее взаимодействии с SnOF_2 (1-3) и $\text{Sn}(\text{OH})\text{F}_3$ (4, 5) в ходе гетерогенного процесса в среде этилцеллозоля: 1 – в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг солянокислого гидроксилamina, блокиратора OH -группы; 2, 4 – в отсутствие трибохимического катализатора; 3, 5 – в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола; $\text{HF}:\text{SnOF}_2 = 2,05$ (2, 3), $\text{HF}:\text{Sn}(\text{OH})\text{F}_3 = 1,05$ (4, 5); температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Обработка кинетических кривых, полученных в присутствии *n*-аминоазобензола (рис. 5.6), показывает, что эффективные константы скорости процесса

слабо зависят от природы оловосодержащего реагента (для SnO_2 , SnOF_2 и $\text{Sn}(\text{OH})\text{F}_3$, соответственно, равны $0,067$; $0,069$ и $0,040 \text{ мин}^{-1}$). В отсутствие *n*-аминоазобензола (кривые 2, 4) эти процессы протекают медленнее в сравнении с реакциями SnO_2 (отвечающие линейным участкам кривых 2 и 4 константы скорости равны $0,03$ и $0,02 \text{ мин}^{-1}$). Но эти взаимодействия можно существенно ускорить добавкой *n*-аминоазобензола (3, 5, на кривой 4 момент ввода отмечен стрелкой).

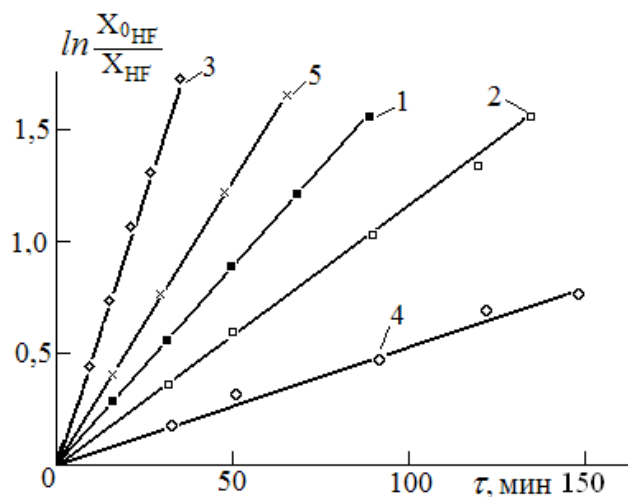


Рисунок 5.6 – Представление макрокинетических кривых на рис. 5.5 в соответствии со структурой кинетического уравнения для необратимой реакции первого порядка

Таким образом, используя трибохимический катализатор, наиболее быстро удастся получить среднюю соль. Процесс получения основной соли $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{F}_2$ в присутствии блокиратора ОН-группы протекает практически с такой же скоростью. Взаимодействие с HF остальных полученных солей в отсутствие *n*-аминоазобензола протекает заметно медленнее. Следовательно, если рассматривать процесс получения основной соли состоящим из нескольких промежуточных стадий, то, с учетом характеристик таких стадий, получить кривую 1 в представленном на рис. 5.3 временном интервале вряд ли бы удалось. Продолжительность процесса должна была увеличиться в несколько раз, а следование закономерностям реакции нулевого порядка вряд ли бы сохранилось. Это дает основание предположить, что при реализации гетерогенного процесса взаимодействия SnO_2 с фтороводородной кислотой основным местом протекания всех промежуточных

стадий является поверхность исходного SnO_2 . Образующиеся основные соли способны удерживаться на ней в виде поверхностных отложений длительное время. Поступающая из объемной фазы путем адсорбции на поверхность, покрытую отложениями продуктов, кислота реагирует с тем продуктом, т.е. основной солью, которая при диффузии HF в приповерхностном слое контактирует первой. При этом поверхностные отложения основной соли и ее аналог в виде суспензии в жидкой фазе нельзя рассматривать в качестве равноценных реакционных центров. Косвенные данные свидетельствуют о правомерности такого допущения [133].

С точки зрения технологического применения представление о том, насколько допустимо наращивание загрузки исходных реагентов, нужен ли, и в какой степени, избыток кислоты, можно получить из данных, приведенных на рис. 5.7 и 5.8, где представлены макрокинетические характеристики процесса, проводимого в соответствии со стехиометрическим уравнением (5.6).

Обращает внимание, что с ростом загрузки исходных реагентов, близкой к стехиометрической, длительность практически количественного превращения оксида олова (IV) в целевой продукт увеличивается по пропорциональной зависимости (рис. 5.7), поэтому нет необходимости в избытке кислоты с целью увеличения скорости процесса.

Последнее можно объяснить следующим образом. Как уже отмечалось выше (раздел 5.1), кислота поступает к месту взаимодействия за счет адсорбции, следующей основному уравнению массопередачи (5.3), где $K_{\text{адс}}$ и $F_{\text{адс}}$ – коэффициент и поверхность адсорбции; $X_{\text{НА}} = [\text{HF}]$ – концентрация HF в жидкой фазе; $X_{\text{НА}}^* = [\text{HF}]^*$ – концентрация HF в жидкой фазе, равновесная с концентрацией в приповерхностном слое. Величина $[\text{HF}]^*$ зависит не только от $[\text{HF}]$ в объемной фазе, но и от скорости расходования кислоты на химическое взаимодействие. Если последняя высока, то $[\text{HF}]^*$ может стремиться к нулю. Тогда уравнение (5.3) при $K_{\text{адс}} \approx \text{Const}$ и $F_{\text{адс}} \approx \text{Const}$, или $K_{\text{адс}} \cdot F_{\text{адс}} \approx \text{Const}$, приобретает структуру кинетического уравнения для необратимой реакции первого порядка. Это возможно при условии, что $[\text{HF}]$ – равновесная концентрация, а не содержание кислоты, при которой часть кислоты находится в другой фазе (в эмульсии, напри-

мер) и поступает из нее по мере расходования в ходе химической реакции. В таком случае $[HF] \approx \text{Const}$ и уравнение (5.3) превращается в структуру уравнения необратимой реакции нулевого порядка. При таких допущениях, пропорциональная зависимость, приведенная на рис. 5.7, становится вполне объяснимой.

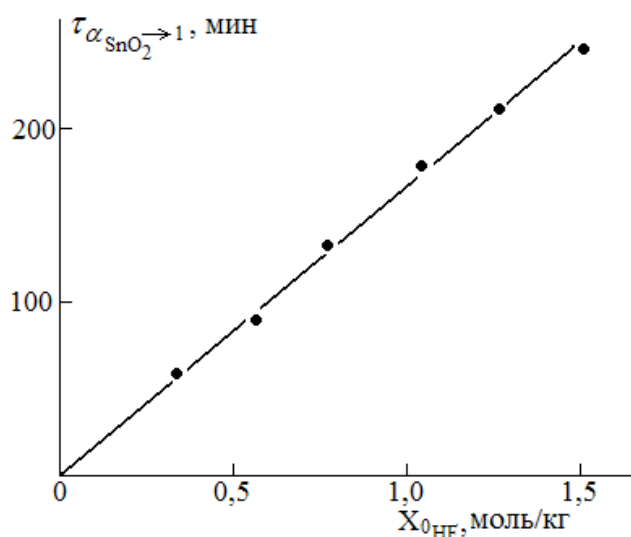


Рисунок 5.7 – Продолжительность практически количественного расходования SnO_2 в зависимости от начальной дозировки HF ($SnO_2:HF = 1:2,03$; $NH_2OH \cdot HCl$, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг)

На рис. 5.8 приведены различные варианты реализации гетерогенного процесса при наличии большого исходного избытка HF, возникающего по разным причинам: при подборе блокираторов OH-группы, при оценке возможности преодоления блокировки OH-группы избытком кислоты и т.д. С технологической точки зрения представляет интерес сравнение этих вариантов с вариантом полного расходования кислоты в аналогичных условиях (кривая 1). В случае заниженной начальной дозировки SnO_2 (кривые 1' и 1'') возможны два варианта утилизации кислоты (HF). Первый предполагает фильтрацию твердого продукта реакционной смеси (1') с последующей передачей фильтрата на загрузку новых процессов (2 и 3) с дозировкой SnO_2 на полное расходование содержащейся в фильтрате кислоты (кривая 2) или на неполное расходование HF (кривая 3) с дробным вводом SnO_2 (отмечен стрелкой). Второй – предполагает утилизацию кислоты непосредственно в реакционной смеси (1'') посредством дробного ввода SnO_2 в один или несколько приемов. С точки зрения полноты утилизации HF из реакционных

смесей оба варианта равноценны, но в первом случае необходимы дополнительные операции по разделению реакционной смеси.

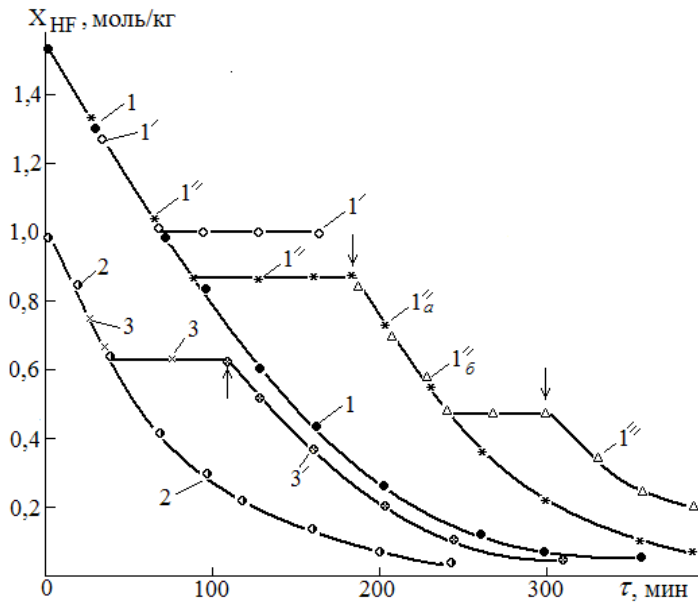
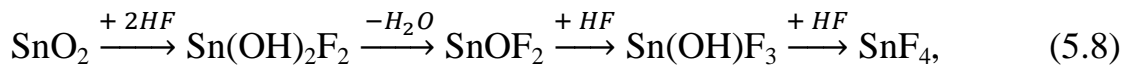


Рисунок 5.8 – Макрокинетические кривые расходования HF, взятой в избытке, на взаимодействие со SnO_2 в присутствии блокиратора OH-группы $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг: 1 – процесс полного расходования (без избытка HF); 2, 3 – устранение избытка HF добавками оксида олова (IV) в завершившийся процесс после удаления твердой фазы основной соли ($1'$ и $3'$) и без удаления твердой фазы основной соли ($1''$, $1'''$, $1''_a$, $1''_b$)

Таким образом, с использованием гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (IV) и основных солей олова (IV) с фтороводородной кислотой в присутствии блокиратора OH-группы реализованы следующие превращения:



которые могут служить основой для разработки соответствующих технологических процессов.

На основании полученных результатов можно прогнозировать возможность реализации аналогичных процессов с использованием других минеральных кислот. В качестве примера на рис. 5.9 приведены макрокинетические кривые степени превращения SnO_2 при взаимодействии с азотной (3) и бромоводородной (2) кислотой в ходе гетерогенного процесса с образованием основных (А) и средних

(Б) солей олова (IV). Здесь же для сравнения приведена макрокинетическая кривая при использовании в аналогичных условиях фтороводородной кислоты (1).

Видно, что во всех случаях полнота превращения оксида олова (IV) близка к 1. Обращает внимание, что скорость процесса образования средних солей в случае сильных кислот (HBr , HNO_3) заметно выше, чем основных, в то время как для слабой кислоты (HF) зависимость обратная. Очевидно, что индивидуальность конкретного гетерогенного процесса получения основных и средних минеральных солей олова (IV) будет определяться совокупностью множества факторов.

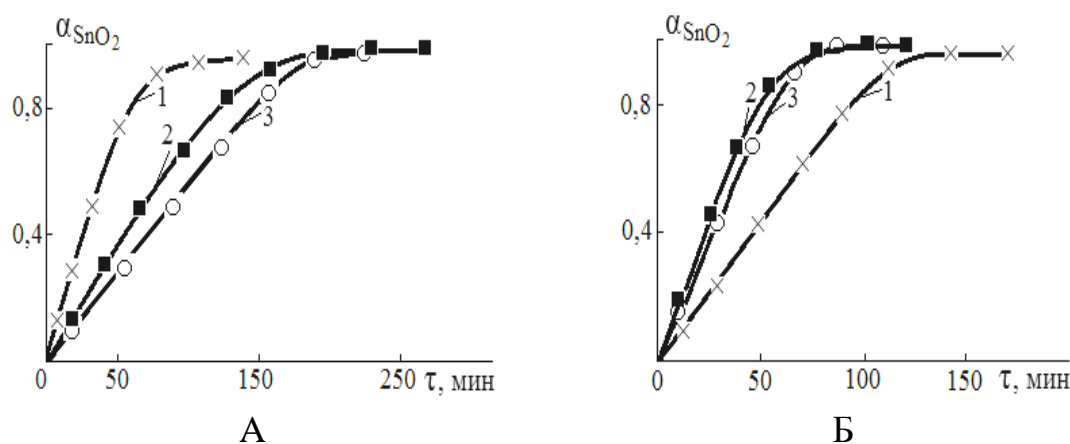


Рисунок 5.9 – Степень превращения 0,25 моль/кг оксида олова (IV) в ходе гетерогенного процесса получения основных (А, блокиратор ОН-группы $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $1\cdot 10^{-2}$ моль/кг) и средних (Б, трибохимический катализатор *n*-аминоазобензол, $1\cdot 10^{-2}$ моль/кг) солей олова (IV) взаимодействием с минеральными кислотами в этилцеллозольве: 1 – фтороводородной; 2 – бромоводородной; 3 – азотной (концентрация кислоты А – 1,05 моль/кг; Б – 1,13 моль/кг)

Таковыми факторами являются, например, природа минеральной кислоты, трибохимического катализатора (блокиратора ОН-группы) и растворителя жидкой фазы, физико-химические и механические свойства твердой фазы соли, образующейся на поверхности расходуемого реагента и многие другие факторы, совокупное действие которых невозможно оценить без проведения многофакторного эксперимента. Ниже приведены результаты такого эксперимента (табл. 5.5-5.7) в ходе гетерогенного процесса получения нитрата олова (IV).

Как следует из данных табл. 5.5, природа трибохимического катализатора практически не влияет на выход целевого продукта, но определяет длительность процесса. Максимальная скорость процесса наблюдается в присутствии бензидина, минимальная – при вводе 1-нафтиламина.

Таблица 5.5 – Выход нитрата олова (IV) и скорость гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с азотной кислотой в среде этилцеллозольва в зависимости от природы трибохимического катализатора (раствор азотной кислоты в этилцеллозольве, 1,13 моль/кг; оксид олова (IV), 0,26 моль/кг; трибохимический катализатор, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса						
	1	2	3	4	5	6	7
Трибохимический катализатор: 1 – отсутствие; 2 – <i>n</i> -аминоазобензол; 3 – <i>n</i> -толуидин; 4 – бензидин; 5 – 2-аминопиридин; 6 – 1-нафтиламин; 7 – <i>n</i> -аминофенол	1	2	3	4	5	6	7
Момент ввода трибохимического катализатора, мин от начала процесса	-	120	В начале процесса				
$k_{эф} \cdot 10^{-3}$, моль/(кг·мин)	8,0	8,7	10	11,3	4,4	4,0	7,0
Выход продукта, %	95,2	95,2	96,0	96,4	95,3	95,2	95,0

Таблица 5.6 – Выход нитрата олова (IV) и длительность гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с азотной кислотой (1,13 моль/кг) в среде этилцеллозольва в зависимости от мольного соотношения кислота:диоксид олова в исходной загрузке в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Жидкая фаза	предварительно приготовленный раствор HNO ₃ в этилцеллозольве				РС без отделения твердой фазы продукта, № варианта				Фильтрат, № варианта	
					4	3	2	1	1	2
Мольное соотношение кислота:диоксид олова в исходной загрузке	12,50	6,79	5,50	4,89	4,0	4,17	4,5	4,29	4,12	4,30

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Момент ввода <i>n</i> -аминоазобензола в качестве трибохимического катализатора	вначале		вначале		Остаточный в РС, № варианта				Остаточный в фильтрате РС, № варианта	
					4	3	2	1	1	2
Концентрация остаточной кислоты по ходу процесса через τ мин, моль/кг										
$\tau = 0$	-	-	-	-	0,20	0,30	0,45	0,75	0,70	0,43
10	0,90	0,91	0,92	0,94	0,15	0,24	0,37	0,67	0,65	0,37
20	0,75	0,78	0,80	0,82	0,11	0,18	0,27	0,58	0,58	0,30
30	0,75	0,65	0,64	0,67	0,06	0,11	0,18	0,50	0,48	0,23
40	0,75	0,55	0,55	0,55	0,03	0,03	0,05	0,40	0,40	0,15
60	-	0,45	0,30	0,28	0,02	0,02	0,05	0,23	0,20	0,04
80	-	0,45	0,30	0,20	0,01	-	0,04	0,05	0,02	0,03
120	-	-	-	0,20	-	-	0,04	0,05	0,02	0,03
Выход продукта, %	84,5	90,9	92,8	93,9	96,4	96,0	96,6	95,8	91,5	85,0

Результаты, приведенные в табл. 5.6, показывают, что для достижения высокого выхода целевого продукта большой избыток кислоты от стехиометрии не нужен, а объемная фаза, содержащая избыточную кислоту, может быть использована на повторную загрузку.

Как видно, возможна достаточно высокая полезная загрузка реактора для достижения близкого к 100% выхода целевого продукта.

Таблица 5.7 – Выход нитрата олова (IV) и длительность гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с азотной кислотой в среде этилцеллозольва в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола в зависимости от массовой загрузки и соотношения реагентов

Загрузка и условия проведения процесса	Варианты проведения процесса				
	1	2	3	4	5
I	II	III	IV	V	VI
SnO ₂ , моль/кг	0,15	0,26	0,35	0,42	0,50
Соотношение азотной кислоты и SnO ₂ , моль/моль	4,20	4,12	4,05	4,07	4,10
Массовое соотношение азотной кислоты и этилцеллозольва	1:12,27	1:6,67	1:4,70	1:3,69	1:2,86
Начальная концентрация азотной кислоты, моль/кг	0,63	1,07	1,42	1,71	2,05
Концентрация кислоты после τ мин протекания процесса, моль/кг					
10	0,42	0,82	1,08	1,60	1,93
20	0,25	0,60	0,80	1,49	1,79

I	II	III	IV	V	VI
30	0,18	0,51	0,70	1,26	1,62
40	0,05	0,42	0,60	1,12	1,45
60	0,03	0,07	0,22	0,93	1,18
80	0,03	0,03	0,04	0,60	0,96
120	-	0,03	0,02	0,05	0,40
160	-	-	0,02	0,03	0,08
Выход продукта, %	88,9	91,6	94,5	95,5	96,3

Ниже приведены результаты аналогичного эксперимента по подбору условий получения основного нитрата олова (IV) с использованием гетерогенных процессов (табл. 5.8-5.10).

Как видно из табл. 5.8, использование солей аминов различной природы в качестве блокиратора ОН-группы позволяет получать целевой продукт с высоким выходом в широком диапазоне соотношений оксид олова (IV) – азотная кислота.

Таблица 5.8 – Выход основного нитрата олова (IV) и скорость гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с азотной кислотой (1,13 моль/кг) в среде этилцеллозоля в зависимости от природы блокиратора ОН-группы ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) и исходного мольного соотношения кислоты и оксида олова (IV) в загрузке

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{HNO}_3 : \text{SnO}_2$ (моль)	4,32	4,32	4,32	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02
Блокиратор ОН-группы: 1 – сернокислый гидразин, 2 – солянокислый бензидин, 3 – сернокислый бензидин, 4 – сернокислый анилин, 5 – солянокислый анилин, 6 – солянокислый <i>o</i> -дианизидин, 7 – солянокислый <i>m</i> -фенилендиамин, 8 – солянокислый α -нитроанилин	1	2	3	4	5	6	7	8
$k_{\text{эф}} \cdot 10^{-3}$, моль/(кг·мин)	4,5	3,2	3,2	3,8	4,8	4,7	3,8	6,8
Выход продукта, %	95,3	94,4	94,9	95,4	95,7	96,3	96,2	97,1

Таблица 5.9 – Выход основного нитрата олова (IV) и длительность гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с азотной кислотой (1,13 моль/кг) в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг блокиратора ОН-группы в зависимости от мольного соотношения кислота:диоксид олова в исходной загрузке и природы жидкой фазы

Загрузка и условия проведения процесса	Варианты проведения процесса							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Блокиратор ОН-группы: 1 – солянокислый гидроксилламин, 2 – сернокислый гидразин, 3 – солянокислый бензидин, 4 – сернокислый бензидин	1					2	3	4
Соотношение азотной кислоты и SnO ₂ , моль/моль	11,0	11,0	6,41	6,41	2,16	2,12	2,12	2,12
Начальное содержание HNO ₃ , моль/кг	1,10	1,10	1,09	1,09	1,08	0,55	0,55	0,55
Природа жидкой фазы	Исходный раствор HNO ₃ в этилцеллозольве, 1,13 моль/кг					Фильтраты*		
						№1	№2	№3
Момент ввода блокиратора ОН-группы в реакционную смесь	введен вначале					ранее, в ходе варианта табл. 5.9		
Дозагрузка SnO ₂ в конце процесса, моль/кг	нет	0,17 на 31 мин	нет	0,10 на 70 мин	нет	нет	нет	нет
Концентрация кислоты после τ (мин) протекания процесса, моль/кг								
$\tau = 15$	0,82	0,83	0,82	0,82	0,92	0,50	0,49	0,51
30	0,70	0,72	0,65	0,65	0,85	0,46	0,45	0,48
50	0,70	0,58	0,41	0,41	0,75	0,42	0,39	0,46
70	-	0,40	0,41	0,41	0,65	0,37	0,33	0,43
90	-	0,23	-	0,22	0,55	0,32	0,29	0,39
110	-	0,05	-	0,04	0,45	0,27	0,24	0,34
150	-	0,02	-	0,01	0,26	0,18	0,02	0,03
200	-	-	-	-	0,06	0,08	-	-
250	-	-	-	-	0,05	0,03	-	-
Выход продукта, %	82,8	95,1	87,2	95,4	95,7	95,8	96,3	95,9

*Фильтраты: №1-3 варианты проведения процесса 1-3 (табл. 5.8), соответственно.

Таблица 5.10 – Выход основного нитрата олова (IV) и длительность гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с азотной кислотой в среде этилцеллозолява в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг солянокислого гидроксиламина в зависимости от массовой загрузки реагентов

Загрузка и условия проведения процесса	Варианты проведения процесса							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Природа объемной фазы: 1 – этилцеллозольв, 2 – реакционная смесь варианта 3, 3 – фильтрат варианта 1, 4 – фильтрат варианта 7	1				2		3	4
Начальное содержание HNO_3 , моль/кг	0,21	0,42	1,23	0,84	1,26	0,43	0,50	0,72
Соотношение азотной кислоты и SnO_2 , моль/моль	2,10	2,10	3,08	2,10	2,10	2,15	2,02	2,06
Концентрация кислоты после τ (мин) протекания процесса, моль/кг								
$\tau = 5$	0,14	0,34	1,13	0,73	1,12	0,37	0,45	0,67
10	0,08	0,31	1,08	0,68	1,04	0,34	0,42	0,62
20	0,03	0,24	1,04	0,62	0,97	0,30	0,36	0,58
40	0,01	0,12	0,94	0,50	0,86	0,18	0,27	0,49
60	0,01	0,03	0,84	0,40	0,75	0,05	0,19	0,40
90	-	0,02	0,69	0,20	0,59	0,04	0,07	0,27
120	-	0,02	0,54	0,05	0,41	0,03	0,02	0,14
150	-	-	0,43	0,04	0,24	0,03	0,02	0,04
200	-	-	-	-	0,04	-	-	-
Длительность процесса, мин	35	70	-	130	175	100	130	170
Выход продукта, %	83,8	89,1	-	95,7	96,4	96,8	93,9	95,2

В целом, для получения среднего и основного нитрата олова (IV) гетерогенный процесс необходимо вести согласно пооперационной схеме, приведенной в главе 2 (раздел 2.3, рис. 2.10), следуя запатентованным нами рекомендациям [132, 135].

5.3 Выводы и рекомендации по главе 5

1. Лимитирующая стадия гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми и минеральными кислотами в органических растворителях обусловлена доставкой кислоты в зону реакции. Определены эффективные константы скорости гетерогенных процессов с образованием солей олова (IV),

показывающие, что химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические и другие факторы: растворимость реагентов, степень сорбции, величина рабочей поверхности и др.

2. В процессе гетерогенного взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами образуются с высоким выходом и избирательностью средние карбоксилаты олова (IV); в случае минеральных кислот – основные и средние соли олова (IV), причем для получения основных солей необходима добавка блокиратора ОН-группы.

3. Получение средних солей олова (IV), как карбоксилатов, так и минеральных кислот, возможно и без использования трибохимического катализатора. Однако в присутствии трибохимического катализатора, в частности *n*-аминоазобензола, процессы гетерогенного взаимодействия оксида олова (IV) и основных солей олова (IV) с минеральными кислотами протекают с более высокими скоростями. Напротив, для получения основных солей олова (IV) минеральных кислот необходимо использование трибохимического катализатора.

4. Возможно получение широкого ассортимента солей олова (IV), в частности фторидов олова (IV).

5. Фильтраты реакционных смесей, отделенные от целевого продукта, могут быть использованы повторно в качестве самостоятельных жидких фаз последующих процессов получения солей олова (IV). Кроме того, при избытке кислоты возможен дополнительный ввод оксида олова (IV) в реакционную смесь без ее разделения.

6. На основании установленных макрокинетических закономерностей гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми и минеральными кислотами предложены и запатентованы способы получения основных и средних солей олова (IV) [132, 135-137, 169].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сложные химические гетерогенные процессы окисления металлического олова в водной, водно-органической и в органической среде в присутствии кислот, медьсодержащих и других окислителей протекают с высокой скоростью с реализацией макроциклической стадии при добавке йода или подаче воздуха в зону реакции. Лимитирующей стадией вначале процесса является скорость химической реакции, затем реализуется диффузионный режим, обусловленный скоростью отвода продуктов реакции.

2. Доминирующим продуктом процесса окисления олова в водных средах, независимо от природы кислоты и медьсодержащего окислителя, является $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-2$) с примесями основной соли и оксида олова (II). В случае низких содержаний окислителя необходим интенсивный контакт реакционной смеси с воздухом, поставляющим кислород для макроциклической стадии, в которой происходит регенерация медьсодержащего окислителя. Получаемые таким образом продукты можно перевести с высокой селективностью в средние соли олова (II) взаимодействием с кислотой в присутствии соответствующего трибохимического катализатора или в средние соли олова (IV) окислением соединениями меди (II).

3. Добавка молекулярного йода в качестве регенерируемого окислителя олова обеспечивает быстрое протекание процесса с практически количественным восстановлением расходуемого оловосодержащего окислителя с образованием солей олова (II). В отличие от SnO_2 , использование средних и основных солей олова (IV) наиболее эффективно.

4. Лимитирующая стадия гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (II) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита обусловлена адсорбцией кислоты на поверхности SnO . Экспериментальный подбор стимулирующих добавок органических веществ оказывает значительное влияние на скорость и полноту протекания таких процессов. Определены эффективные константы скорости процессов образования солей олова (II), показывающие, что об-

разование средней соли из оксида и основной соли олова (II) протекает значительно быстрее процесса образования основной соли.

5. Лимитирующая стадия гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита обусловлена доставкой кислоты в зону реакции. Определены эффективные константы скорости гетерогенных процессов с образованием солей олова (IV), показывающие, что химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические и другие факторы: растворимость реагентов, степень сорбции, величина рабочей поверхности и др.

6. На основании установленных макрокинетических закономерностей и механизмов изученных гетерогенных химических процессов разработаны физико-химические основы и запатентованы новые, технологически привлекательные способы получения солей олова (II) и (IV) в качестве целевых продуктов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Иванов, А.М. Макрокинетика химических процессов в исследованиях и технологической практике: монография в 2 ч. Ч. 2. Гетерогенные гетерофазные химические процессы / А.М. Иванов. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2010. – 210 с.
2. Калита, Д.И. Медь, ее сплавы, ртуть и амальгамы в качестве восстановителей в содержащих растворенный йодорганических средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Калита Дмитрий Иванович. – Курск, 2001. – 169 с.
3. Макеева, Т.В. Низкотемпературное быстрое и глубокое разрушение цинка и алюминия в водных и органических средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Макеева Татьяна Владимировна. – Курск, 2016. – 188 с.
4. Гречушников, Е.А. Кинетические закономерности синтеза карбоксилатов железа в различных жидких средах и оптимизация выхода целевого продукта: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Гречушников Евгений Александрович. – Курск, 2010. – 186 с.
5. Медведева, Ж.В. Окисление железа и железосодержащих материалов молекулярным йодом в органических дисперсионных средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Медведева Жанна Владимировна. – Курск, 2000. – 162 с.
6. Евдокимов, А.А. Характеристика диффузионного режима окисления железа молекулярным йодом и бромом в органических дисперсионных средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Евдокимов Александр Анатольевич. – Курск, 2001. – 176 с.
7. Алтухов, С.П. Основной, сопутствующие и побочные процессы при окислении железа растворенным в жидких фазах йодом или бромом: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Алтухов Сергей Павлович. – Курск, 2004. – 198 с.
8. Лоторев, Д.С. Циклические процессы и стадии при получении солей карбоновых кислот из железа и его оксидов в присутствии стимулирующей добавки йода и (или) йодида металла: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Лоторев Дмитрий Сергеевич. – Курск, 2006. – 193 с.

9. Филимонова, С.В. Повышение эффективности оксидов железа (III) как окислителей растворенных в органических средах йодидов в диффузионном режиме протекания окислительно-восстановительного процесса: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Филимонова Светлана Васильевна. – Курск, 2003. – 173 с.
10. Пожидаева, С.Д. Механохимическое окисление йодидов щелочных металлов и йодистоводородной кислоты диоксидом марганца в органических дисперсионных средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Пожидаева Светлана Дмитриевна. – Курск, 1998. – 180 с.
11. Меньшикова, О.Г. Сравнительная характеристика окислительных способностей оксидов и некоторых солей марганца (III) и (IV) в органических дисперсионных средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Меньшикова Ольга Геннадьевна. – Курск, 2001. – 172 с.
12. Елькова, Н.Н. Среда и катализ в низкотемпературном взаимодействии оксида свинца (II) с карбоновыми кислотами: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Елькова Наталья Николаевна. – Курск, 1997. – 162 с.
13. Аболмасова, Н.Н. Трибохимическое получение солей металлов из их оксидов (гидроксидов) в реакционных смесях кислотного гидролиза растительных масел и жиров: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Аболмасова Наталья Николаевна. – Курск, 2000. – 130 с.
14. Богдашкина, Н.В. Оксид кобальта (III) как окислитель йодидов в органических дисперсионных средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Богдашкина Наталья Вячеславовна. – Курск, 2000. – 152 с.
15. Шеставин, Р.А. Гетерогенное гетерофазное окисление йодидов и йодистоводородной кислоты оксидом кобальта Co_3O_4 в органических дисперсионных средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Шеставин Роман Александрович. – Курск, 2000. – 139 с.
16. Переверзева, Ю.Л. Разрушение наиболее распространенных покровных металлов и покрытий на их основе под воздействием молекулярного йода в органических дисперсионных средах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Переверзева Юлия Леонидовна. – Курск, 2001. – 189 с.

17. Кузнецова, Л.П. Относительная реакционная способность некоторых металлов I-VI групп периодической системы во взаимодействии с растворенным в органических средах йодом: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Кузнецова Любовь Петровна. – Курск, 2003. – 183 с.
18. Иванов, А.М. Некоторые характеристики гетерогенных гетерофазных химических процессов с участием твердого(ых) и жидкого(ых) реагентов в условиях механической активации твердой поверхности и в её отсутствии / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева // Известия Курского государственного технического университета. – 2009. – № 4(29). – С. 35-47.
19. Иванов, А.М. Кинетические и балансовые характеристики взаимодействия молекулярного йода с железом в бензоле в присутствии спиртов / А.М. Иванов, Ж.В. Медведева // Известия Курского государственного технического университета. – 2000. – № 4. – С. 177-183.
20. Иванов, А.М. Закономерности окисления железа молекулярным йодом в органических дисперсионных средах в условиях повышенной интенсивности механического перемешивания / А.М. Иванов, А.А. Евдокимов // Известия Курского государственного технического университета. – 2001. – № 6. – С. 122-133.
21. Иванов, А.М. Влияние температуры на окисление железа молекулярным йодом в условиях работы бисерной мельницы / А.М. Иванов, А.А. Евдокимов, Д.С. Лоторев // Известия Курского государственного технического университета. – 2001. – № 7. – С. 97-103.
22. Иванов, А.М. О фазовых переходах воды в процессе окисления железа и железосодержащих материалов молекулярным йодом в органических дисперсионных средах / А.М. Иванов, А.А. Евдокимов, С.П. Алтухов // Медико-экологические информационные технологии – 2000: сборник материалов III международной научно-технической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2000. – С. 90-92.
23. Иванов, А.М. Некоторые закономерности окисления железа молекулярным йодом, а также йодидов железа (II, III) и калия оксидами железа (III) в органических средах при интенсивном перемешивании / А.М. Иванов, С.П. Алтухов, С.В.

Филимонова // Медико-экологические информационные технологии – 2002: сборник материалов V международной научно-технической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2002. – С. 173.

24. Иванов, А.М. Железо технических сплавов во взаимодействии с молекулярным йодом в органических дисперсионных средах / А.М. Иванов, Ж.В. Медведева, В.М. Жмыхов // Медико-экологические информационные технологии – 99: материалы Второй международной научно-технической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 1999. – С. 207-210.

25. Иванов, А.М. Влияние размеров частиц железа на скорость и другие характеристики его взаимодействия с молекулярным йодом в жидких органических средах / А.М. Иванов, Ж.В. Медведева, А.А. Евдокимов // Материалы и упрочняющие технологии – 98: сборник материалов VI Российской научно-технической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 1998. – С. 98-100.

26. Иванов, А.М. Кинетические аспекты химических процессов химической технологии: учебное пособие / А.М. Иванов. – Тула: Тул. политехн. ин-т, 1988. – 100 с.

27. Справочник химика: в 6 т. Т 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. М. – Л.: Химия, 1965. – 1008 с.

28. Иванов, А.М. Общее и различие в кинетике расходования молекулярного йода на окисление олова и свинца в органических дисперсионных средах / А.М. Иванов, Ю.Л. Переверзева // Известия Курского государственного технического университета. – 2000. – № 5. – С. 125-135.

29. Иванов, А.М. Разрушение поверхностных пленок в процессе окисления металлов молекулярным йодом в органических дисперсионных средах / А.М. Иванов, Ю.Л. Переверзева, Д.И. Калита, Л.П. Кузнецова // Медико-экологические информационные технологии – 2001: тезисы и материалы докладов IV международной научно-технической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2001. – С. 283-286.

30. Иванов, А.М. Кинетика реакций окисления цинка и ртути йодом в органических и водно-органических средах / А.М. Иванов, Д.И. Калита, Ю.Л. Переверзева // Теоретические основы химической технологии. – 2003. – Т. 37. – № 4. – С. 436-440.
31. Иванов, А.М. Окисление натрия, цинка и никеля молекулярным йодом в органических средах / А.М. Иванов, Ю.Л. Переверзева, Л.П. Кузнецова // Материалы и упрочняющие технологии – 2000: сборник материалов VIII Российской научно-технической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2000. – С. 42-43.
32. Иванов, А.М. Окисление ртути молекулярным йодом в органических дисперсионных средах / А.М. Иванов, Д.И. Калита // Известия Курского государственного технического университета. – 2001. – № 7. – С. 104-113.
33. Пожидаева, С.Д. Аномально быстрые низкотемпературные процессы разрушения металлов и сплавов / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Техника и технологии. – 2015. – № 2(15). – С. 102-110.
34. Пожидаева, С.Д. Устойчивость металлов и их сплавов в неводных растворах карбоновых кислот и других кислых реагентов в присутствии окислителей и галогенсодержащих добавок в условиях механической активации поверхности / С.Д. Пожидаева, Т.А. Маякова, Е.В. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2010. – № 1. – С. 13-19.
35. Пожидаева, С.Д. Циклические макростадии в механизмах окисления металлов в кислых средах в присутствии металлсодержащих и иных окислителей / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Д.А. Сотникова, А.Ю. Елисеева // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 4(43). – Ч. 2. – С. 196-203.
36. Пожидаева, С.Д. Механохимическое получение карбоксилатов марганца из металла и его оксидов / С.Д. Пожидаева, Т.А. Маякова, И.В. Афанасьева, А.М. Иванов // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 6. – С. 324-334.
37. Пожидаева, С.Д. Некоторые характеристики взаимодействия металлического марганца с фенолами, спиртами и водой, а также их смесями между собой и с

карбоновыми кислотами в бисерной мельнице / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Т.А. Маякова // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 71. – № 10. – С. 1698-1706.

38. Пожидаева, С.Д. Аномально глубокое и быстрое разрушение меди и бронзы под воздействием присутствующих на них продуктов коррозии / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, А.Ю. Елисеева // Технология металлов. – 2014. – № 10. – С. 13-21.

39. Пожидаева, С.Д. Выбор растворителя для процессов получения карбоксилатов с использованием металлов и (или) их оксидов в качестве исходных реагентов / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Т.А. Маякова и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2011. – № 3(36). – С. 52-60.

40. Пожидаева, С.Д. Пероксид марганца как окислитель во взаимодействиях марганца с карбоновыми кислотами в бисерной мельнице / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Т.А. Маякова и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 1(40). – Ч. 1. – С. 229-235.

41. Иванов, А.М. Использование бисерной мельницы для предотвращения и преодоления самопрекращения окислительно-восстановительных и иных процессов с участием оксидов переходных металлов и практические решения на базе такого подхода: монография / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2008. – 328 с.

42. Пожидаева, С.Д. Жидкие фазы в реакциях металлов с кислыми реагентами и окислителями: монография / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов. – Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken. – 2012. – 353 с.

43. Пожидаева, С.Д. Циклическая макростадия в механизме низкотемпературного гетерогенного гетерофазного окисления меди при ее контакте с кислыми растворами солей меди (II) / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, А.Ю. Елисеева, Д.А. Сотникова // Veda a: krok do budoucnosti – 2012: materialy VIII mezinarodni vedecko-prakticka conference. Dil 31. Chemie a chemickatechnologie. Zemeprisageologie. – Praha: PublishingHouse «Educationandscience», 2012. – P. 45-48.

44. Пожидаева, С.Д. Влияние природы и количества кислого реагента на балансовые и макрокинетические характеристики окисления цинка соединениями

меди (II) / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Т.В. Макеева // Известия Юго-Западного университета. Серия Техника и Технологии. – 2016. – № 1(18). – С. 120-129.

45. Пожидаева, С.Д. Карбоксилаты металлов: использование и способы получения: монография / С.Д. Пожидаева. – Курск: Юго-Западный гос. ун-т, 2012. – 186 с.

46. Сонгина, О.А. Амперометрическое титрование / О.А. Сонгина, В.А. Захаров. – М.: Химия, 1979. – 304 с.

47. Иванов, А.М. Разрушение железосодержащих элементов реактора в органических средах, содержащих молекулярный йод / А.М. Иванов, С.Д. Бобровская (Пожидаева), Ж.В. Медведева // Материалы и упрочняющие технологии – 97: материалы 5-ой Российской научно-технической конференции с международным участием. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 1997. – С. 29-31.

48. Иванов, А.М. Об устойчивости медьсодержащих элементов реактора к I₂-содержащим органическим средам / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева, Д.И. Калита // Материалы и упрочняющие технологии – 98: материалы 6-ой Российской научно-технической конференции с международным участием. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 1998. – С. 106-107.

49. Пожидаева, С.Д. О конкурентной способности разрушения металлов кислотами при отсутствии и в присутствии окислителей и о химизме таких превращений / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного университета. Серия Техника и Технологии. – 2016. – № 4(21). – С. 188-198.

50. Иванов, А.М. Гетерогенное гетерофазное окисление щавелевой кислоты сульфатами марганца (IV, III) в присутствии оксидов, гидроксидов и карбонатов металлов / А.М. Иванов, Т.В. Бахарева, С.Д. Пожидаева // Медико-экологические информационные технологии – 2003: сборник материалов 6-ой Международной научно-технической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2003. – С. 228-231.

51. Иванов, А.М. Некоторые подходы к организации текущего контроля за ходом протекания гетерогенных гетерофазных процессов получения солей карбоновых кислот при их взаимодействии с металлами и оксидами металлов в водных, вод-

ноорганических и органических дисперсионных средах / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева, Д.С. Лоторев // Известия Курского государственного технического университета. – 2006. – № 1(16). – С. 56-60.

52. Иванов, А.М. Общие и индивидуальные способы получения формиатов и ацетатов железа и марганца и их брутто-характеристики / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева, Д.С. Лоторев и др. // Известия Курского государственного технического университета. – 2006. – № 2(17). – С. 63-70.

53. Тычинская, И.А. Оценка конкурирующей способности отдельных направлений образования солей марганца и карбоновых кислот из металла и его оксида Mn_3O_4 в отсутствие и в присутствии добавок йода в бисерной мельнице / И.А. Тычинская, Т.А. Маякова, С.Д. Пожидаева и др. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2008. – С. 234-235.

54. Пожидаева, С.Д. Получение солей карбоновых кислот из марганца и железа, а также их оксидов в качестве реагентов в одностадийных процессах в бисерной мельнице / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Е.А. Гречушников // Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник материалов общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 75-летию химического факультета Томского государственного университета. – Томск: Томский гос. ун-т, 2007. – С. 142-146.

55. Пожидаева, С.Д. О целесообразности и перспективах получения солей карбоновых кислот в циклических процессах превращения йода во взаимодействии с металлом в йодид и обратно при окислении йодида различными окислителями / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Е.А. Гречушников и др. // Известия Курского государственного технического университета. – 2008. – № 1(22). – С. 30-39.

56. Пожидаева, С.Д. Химические превращения в системе марганец – оксид марганца Mn_3O_4 – карбоновая кислота – стимулирующая добавка йода – растворитель жидкой фазы и их некоторые характеристики / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Т.А. Маякова и др. // Известия Курского государственного технического университета. – 2008. – № 3(24). – С. 27-31.

57. Пожидаева, С.Д. Химические превращения в системе марганец – его оксид Mn_2O_3 – фумаровая кислота – стимулирующая добавка йода – растворитель жидкой фазы и их некоторые характеристики / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Т.А. Маякова и др. // Известия Курского государственного технического университета. – 2008. – № 3(24). – С. 21-26.
58. Пожидаева, С.Д. Механохимическое получение солей переходных металлов и карбоновых кислот как малоотходный способ их производства / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Е.А. Гречушников и др. // Проблемы природопользования и экологическая ситуация в европейской России и сопредельных странах: материалы III Международной конференции. – М.; Белгород: ИПЦ «Полиterra», 2008. – Ч. 3. – С. 61-64.
59. Пашкова, Л.Ю. Влияние природы растворителя на характеристики получения карбоксилатов марганца в системе металл – пероксид марганца – ароматическая карбоновая кислота – растворитель жидкой фазы – стимулирующая добавка йода / Л.Ю. Пашкова, Т.А. Маякова, С.Д. Пожидаева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2009. – С. 209-210.
60. Пожидаева, С.Д. Некоторые пути интенсификации процессов получения карбоксилатов марганца из металла и его пероксидов в присутствии органических сред и механической активации поверхности металла / С.Д. Пожидаева, Т.А. Маякова и др. // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2009. – Ч. 1. – С. 217-221.
61. Маякова, Т.А. Использование пероксидов в механохимическом получении карбоксилатов металлов при взаимодействии металла с раствором карбоновой кислоты / Т.А. Маякова, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Материалы XII Всероссийской научной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов с Молодежной научной школой. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2009. – С. 42-44.

62. Агеева, Е.В. Влияние добавок некоторых спиртов и углеводов на окисление гидросульфита марганца в бисерной мельнице в присутствии диоксида марганца / Е.В. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Химическая технология. – 2008. – Т. 9. – № 11. – С. 549-555.
63. Агеева, Е.В. Дробная подача реагента и отбор продуктов окисления как наиболее эффективный способ организации жидкофазного окисления гидросульфита натрия воздухом / Е.В. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Химическая технология. – 2009. – Т. 10. – № 11. – С. 645-652.
64. Агеева, Е.В. Металлсодержащие инициаторы и катализаторы жидкофазного окисления гидросульфита натрия / Е.В. Агеева, В.В. Носова, А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 7. – С. 391-399.
65. Иванов, А.М. Влияние природы и реакционной способности восстановителя на его окисление диоксидом марганца в присутствии органической жидкой фазы / А.М. Иванов, Т.В. Бахарева, С.Д. Пожидаева // Материалы и упрочняющие технологии – 2003: материалы 10-ой Юбилейной Российской научно-технической конференции с международным участием. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2003. – Ч. 2. – С. 44-49.
66. Иванов, А.М. Некоторые особенности проведения и протекания гетерогенного окисления растворённых в органических и водно-органических средах альдегидов диоксидом марганца / А.М. Иванов, Т.В. Бахарева, С.Д. Пожидаева // Известия Курского государственного технического университета. – 2004. – № 1(12). – С. 78-84.
67. Иванов, А.М. Диоксид марганца как мягкий окислитель и катализатор окисления сульфита и гидросульфита натрия воздухом / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева, Е.В. Агеева и др. // Известия Курского государственного технического университета. – 2006. – № 2(17). – С. 72-78.
68. Иванов, А.М. Некоторые закономерности окисления щавелевой кислоты диоксидом марганца в бисерной мельнице / А.М. Иванов, Т.В. Бахарева, С.Д. Пожидаева, О.Г. Меньшикова // Известия Курского государственного технического университета. – 2003. – № 2(11). – С. 45-50.

69. Агеева, Е.В. Особенности окисления гидросульфита натрия в эквимолекулярных растворах хлорида натрия воздухом в бисерной мельнице / Е.В. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Известия Курского государственного технического университета. – 2007. – № 2(19). – С. 28-33.
70. Иванов, А.М. Некоторые особенности окисления гидросульфита натрия в присутствии диоксида марганца в бисерной мельнице в условиях дробного ввода восстановителя и стимулятора / А.М. Иванов, Е.В. Агеева, С.Д. Пожидаева // Известия Курского государственного технического университета. – 2008. – № 1(22). – С. 20-25.
71. Леонова, А.Ю. Некоторые особенности окисления гидросульфита натрия кислородом воздуха в условиях дробного ввода восстановителя и диоксида марганца / А.Ю. Леонова, Д.А. Сотникова, Е.В. Агеева и др. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2008. – С. 235-237.
72. Иванов, А.М. Некоторые характеристики окисления гидросульфита натрия в присутствии добавок оксидов переходных металлов, спиртов и фенолов в условиях дробного ввода восстановителя / А.М. Иванов, Е.В. Агеева, С.Д. Пожидаева и др. // Известия Курского государственного технического университета. – 2008. – № 4(25). – С. 19-23.
73. Агеева, Е.В. Гомогенно-гетерогенный катализ жидкофазного окисления гидросульфита натрия металлосодержащими соединениями в бисерной мельнице при комнатной температуре / Е.В. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2008: материалы IV Всероссийской конференции. – Воронеж: Научная книга, 2008. – Т. 1. – С. 292-295.
74. Иванов, А.М. О фазовых переходах при получении солей марганца и карбоновых кислот из металла и его диоксида в присутствии стимулирующей добавки йода / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева, Т.А. Маякова // Материалы и упрочняющие технологии – 2006: материалы 13-ой Российской научно-технической конференции с международным участием. – Курск: Курский гос. технический ун-т, 2006. – С. 164-168.

75. Маякова, Т.А. Макрокинетические особенности процесса получения солей марганца и карбоновых кислот из металла и его оксидов в присутствии стимулирующей добавки йода / Т.А. Маякова, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XVII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2007. – С. 233-234.
76. Пахомова, И.В. О путях ослабления преждевременного самоторможения и преодоления его ускоренного перерастания в самопрекращение процесса прямого взаимодействия марганца и(или) оксида марганца (III) с фумаровой кислотой в бисерной мельнице / И.В. Пахомова, Т.А. Маякова, С.Д. Пожидаева и др. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2008. – С. 232-234.
77. Пожидаева, С.Д. Промежуточные стадии при коррозионном поражении меди в водном растворе уксусной кислоты в присутствии оксида меди (II) в бисерной мельнице / С.Д. Пожидаева, Т.А. Маякова, А.М. Иванов и др. // Практика противокоррозионной защиты. – 2010. – № 2(56). – С. 56-59.
78. Пожидаева, С.Д. Некоторые промежуточные стадии процессов получения карбоксилатов тяжелых металлов с металлом и его оксидом в качестве исходных твердых реагентов / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия. – 2011. – № 1. – С. 58-65.
79. Pozhidaeva, S.D. Interaction of Copper (II) oxide with monobasic mineral acids under model condition and in the presence of metallic copper / S.D. Pozhidaeva, A.M. Ivanov, D.A. Sotnikova, A.Yu. Eliseeva // Russian Journal of inorganic chemistry. – 2013. – Vol. 58. – № 12. – P. 1428-1433.
80. Пожидаева, С.Д. Об использовании отходов меди и бронзы как вторичного сырья / С.Д. Пожидаева, А.Ю. Елисеева, Д.А. Сотникова, А.М. Иванов // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – № 6. – С. 356-363.
81. Пожидаева, С.Д. Быстрое и глубокое разрушение цинка в присутствии соединений меди / С.Д. Пожидаева, Т.В. Макеева, А.Ю. Елисеева, А.М. Иванов // Химическая технология. – 2015. – № 9. – С. 517-527.

82. Pozhidaeva, S.D. Anomalously Deep and Fast Failure of Copper and Bronze under the Action of the Corrosion Products Existing on Them / S.D. Pozhidaeva, A.Yu. Eliseeva, A.M. Ivanov // Russian Metallurgy (Metally). – 2015. – № 13. – P. 1117-1123.
83. Пожидаева, С.Д. Оксиды марганца, железа и свинца в инициировании быстрого и глубокого разрушения меди и ее сплавов / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2015. – № 8. – С. 2-11.
84. Иванов, А.М. Глубокое окисление меди оксидом меди (II) в подкисленных водно-солевых растворах. Часть I. Макрокинетические характеристики процесса в зависимости от геометрической конфигурации корпуса бисерной мельницы / А.М. Иванов, Е.Г. Кликин, С.Д. Пожидаева // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2014. – № 5(56). – С. 35-41.
85. Иванов, А.М. Глубокое окисление меди оксидом меди (II) в подкисленных водно-солевых растворах. Часть II. Влияние начального содержания хлорида аммония / А.М. Иванов, Е.Г. Кликин, С.Д. Пожидаева // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2015. – № 1(58). – С. 26-35.
86. Пожидаева, С.Д. Процессы быстрого и глубокого разрушения алюминия и его сплавов при температурах окружающей среды / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Т.В. Макеева, М.А. Протасов // Технология металлов. – 2015. – № 5. – С. 27-35.
87. Пожидаева, С.Д. Коррозионное поражение меди в водном растворе сульфата меди (II) в присутствии молекулярного йода / С.Д. Пожидаева, А.Ю. Елисеева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 4(43). – Ч. 2. – С. 185-190.
88. Патент РФ № 2424225. Способ получения основного ацетата меди (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А. – № 20090138956/04, заявл. 21.10.09; опубл. 20.07.2011. – Бюл. № 20. – 7 с.
89. Патент РФ № 2476380. Способ получения основного хлорида или нитрата меди (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Сотникова Д.А. – № 20110132834/05, заявл. 04.08.11; опубл. 27.02.2013. – Бюл. № 6. – 7 с.

90. Патент РФ № 2251529. Способ получения сульфатов двух-, трех- и четырехвалентного марганца или их смесей / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Бахарева Т.В., Меньшикова О.Г. – № 20030104761, заявл. 17.02.2003; опубл. 10.05.2005. – Бюл. № 13. – 7 с.
91. Пожидаева, С.Д. Кинетика и продукты взаимодействия оксида (гидроксида) меди (II) с азотной кислотой / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Д.А. Сотникова // Известия Юго-Западного университета. – 2012. – № 5(44). – Ч. 2. – С. 176-181.
92. Пожидаева, С.Д. Поверхностные отложения продуктов и макрокинетические характеристики взаимодействия меди с оксидом меди (II) в водных растворах солей и кислот / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного университета. Серия Техника и Технологии. – 2015. – № 4(17). – С. 61-70.
93. Пожидаева, С.Д. Взаимодействия оксида меди (II) с кислыми солями двухосновных кислот в водных растворах в отсутствие и в присутствии металлической меди и ее сплавов / С.Д. Пожидаева, Д.А. Сотникова, А.Ю. Елисеева и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 5(44). – Ч. 2. – С. 187-193.
94. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 3 т. Т. 2. / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1967. – 399 с.
95. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. Т. 1. / Г. Реми; перевод с нем. А.И. Григорьева и др.; под ред. А.В. Новоселовой. – М.: ИЛ, 1963. – 920 с.
96. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов: в 2 т. Т.1. / Р. Рипан, И. Четьяну; пер. с рум. И.Б. Берсукера, Н.И. Беличука; под ред. В.И. Спицына, И.Д. Колли. – М.: Мир, 1971. – 561 с.
97. Евдокимов, В.И., Морозов, И.С. // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1960. – № 1. – С. 147.
98. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1985. – 731 с.
99. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Т. 3. / под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 392 с.

100. А. с. СССР № 521230. Способ получения йодида олова (II) / Г.А. Коковин, Ю.Г. Стенин, А.П. Попов, Н.Н. Жамская. – № 2043100/26, заявл. 04.07.74; опубл. 15.07.76. – Бюл. № 26. – 2 с.
101. Справочник химика: в 6 т. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – 1168 с.
102. Спиваковский, В.Б. Аналитическая химия олова. Серия «Аналитическая химия элементов» / В.Б. Спиваковский. – М.: Наука, 1975. – 250 с.
103. Donaldson, J.D. Tin (II) acetates / J.D. Donaldson, W. Moser, W.B. Simpson // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 5942.
104. Pat. US № 4495105. Preparation of higher tin carboxylates in improved yields using an inert gas / Richard F. Miller. – filed: 09.03.1983; pub. 22.01.1985. – 5 pp.
105. Pat. US № 5068373. Method for the preparation of anhydrous tin (IV) carboxylates / Erich Ruf. – filed: 29.01.1991; pub. 26.11.1991. – 4 pp.
106. Pat. US № 6303808. Direct synthesis of tin (II) carboxylates and tin(IV) carboxylates from elemental tin or tin oxides / Knezevic Vasilije, Brecker Lawrence R., Fisch Michael, Kleinlauth Philip J., Bacalogu Radu. – filed: 10.08.2000; pub. 16.10.2001. – 5 pp.
107. Патент РФ № 2316536. Способ получения формиата марганца (II) / Пожидаева С.Д., Иванов А.М. – № 2006117932/04, заявл. 24.05.2006; опубл. 10.02.2008. – Бюл. № 4. – 7 с.
108. Патент РФ № 2294921. Способ получения ацетата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д. – № 2005131684/04, заявл. 12.10.2005; опубл. 10.03.2007. – Бюл. № 7. – 5 с.
109. Патент РФ № 2331629. Способ получения салицилата марганца (II) / Пожидаева С.Д., Иванов А.М., Маякова Т.А. – № 2007100453/04, заявл. 09.01.2007; опубл. 20.08.2008. – Бюл. № 23. – 5 с.
110. Патент РФ № 2292330. Способ получения формиата железа (II) в водной среде / Иванов А.М., Лоторев Д.С. – № 2005131640/04, заявл. 12.10.2005; опубл. 27.01.2007. – Бюл. № 3. – 7 с.

111. Патент РФ № 2291856. Способ получения формиата железа (II) / Иванов А.М., Лоторев Д.С., Гречушников Е.А. – № 2005131654/04, заявл. 12.10.2005; опубл. 20.01.2007. – Бюл. № 2. – 6 с.
112. Патент РФ № 2259994. Способ получения ацетата железа (II) / Иванов А.М., Алтухов С.П., Лоторев Д.С. – № 2004104495/04, заявл. 16.02.2004; опубл. 10.09.2005. – Бюл. № 25. – 9 с.
113. Патент РФ № 2304575. Способ получения комплекса железа (III) с тремя анионами салициловой кислоты / Иванов А.М., Гречушников Е.А. – № 2006102401/04, заявл. 26.01.2006; опубл. 20.08.2007. – Бюл. № 23. – 6 с.
114. Патент РФ № 2307118. Способ получения комплекса железа (III) с одним анионом салициловой кислоты / Иванов А.М., Гречушников Е.А. – № 2006102396/04, заявл. 26.01.2006; опубл. 27.09.2007. – Бюл. № 27. – 7 с.
115. Патент РФ № 2326107. Способ получения бензоата железа (III) / Иванов А.М., Гречушников Е.А. – № 2006139422/04, заявл. 07.11.2006; опубл. 10.06.2008. – Бюл. № 16. – 6 с.
116. Патент РФ № 2373186. Способ получения основного фталата железа (III) / Иванов А.М., Гречушников Е.А. – № 2007139162/04, заявл. 22.10.2007; опубл. 20.11.2009. – Бюл. № 32. – 9 с.
117. Патент РФ № 2357950. Способ получения фталата железа (II) / Иванов А.М., Гречушников Е.А. – № 2007133627/04, заявл. 07.09.2007; опубл. 10.06.2009. – Бюл. № 16. – 10 с.
118. Патент РФ № 2567384. Способ получения формиата цинка / Иванов А.М., Макеева Т.В. – № 2014141150/04, заявл. 14.10.2014; опубл. 10.11.2015. – Бюл. № 31. – 10 с.
119. Патент РФ № 2291855. Способ получения формиата железа (III) / Иванов А.М., Лоторев Д.С., Гречушников Е.А. – № 2005131638/04, заявл. 12.10.2005; опубл. 20.01.2007. – Бюл. № 2. – 5 с.
120. Патент РФ № 2398758. Способ получения ацетата свинца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А., Спицына Н.А. – № 2008150979/04, заявл. 22.12.2008; опубл. 10.09.2010. – Бюл. № 25. – 10 с.

121. Патент РФ № 2268874. Способ получения основного ацетата железа (III) / Иванов А.М., Алтухов С.П., Лоторев Д.С. – № 2004108558/04, заявл. 22.03.2004; опубл. 27.01.2006. – Бюл. № 3. – 5 с.
122. Патент РФ № 2373182. Способ получения малоната и сукцината марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А. – № 2007147495/04, заявл. 19.12.2007; опубл. 20.11.2009. – Бюл. № 32. – 9 с.
123. Патент РФ № 2376278. Способ получения фумарата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А., Пахомова И.В. – № 2008124589/04, заявл. 16.06.2008; опубл. 20.12.2009. – Бюл. № 35. – 8 с.
124. Патент РФ № 2314285. Способ получения основного ацетата железа (III) / Иванов А.М., Алтухов С.П., Лоторев Д.С. – № 2004104519/04, заявл. 16.02.2004; опубл. 10.01.2008. – Бюл. № 1. – 9 с.
125. Патент РФ № 2376277. Способ получения оксалата железа (II) / Иванов А.М., Гречушников Е.А., Михалевская Н.С. – № 2008124583/04, заявл. 16.06.2008; опубл. 20.12.2009. – Бюл. № 35. – 7 с.
126. Патент РФ № 2359956. Способ получения оксалата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А. – № 2007144399/04, заявл. 29.11.2007; опубл. 27.06.2009. – Бюл. № 18. – 7 с.
127. Патент РФ № 2414451. Способ получения *n*-аминобензоата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А., Пашкова Л.Ю. – № 2009127684/04, заявл. 17.07.2009; опубл. 20.03.2011. – Бюл. № 8. – 10 с.
128. Патент РФ № 2391332. Способ получения бензоата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А. – № 2008140004/04, заявл. 08.10.2008; опубл. 10.06.2010. – Бюл. № 16. – 10 с.
129. Патент РФ № 2412152. Способ получения *m*-нитробензоата марганца (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Маякова Т.А., Пашкова Л.Ю. – № 2009101566/04, заявл. 19.01.2009; опубл. 20.02.2011. – Бюл. № 5. – 10 с.
130. Патент РФ № 2650893. Способ получения основного бензоата олова (II) / Иванов А.М., Агеева Л.С., Пожидаева С.Д. – № 2017106323, заявл. 28.02.2017; опубл. 18.04.2018. – Бюл. № 11. – 9 с.

131. Патент РФ № 2630310. Способ получения бензоата олова (II) / Иванов А.М., Пожидаева С.Д., Агеева Л.С. – № 2016145624, заявл. 22.11.2016; опубл. 07.09.2017. – Бюл. № 25. – 10 с.
132. Патент РФ № 2680065. Способ получения основного нитрата олова (IV) $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ / Иванов А.М., Агеева Л.С., Пожидаева С.Д. – № 2017131570, заявл. 09.09.2017; опубл. 14.02.2019. – Бюл. № 5. – 12 с.
133. Пожидаева, С.Д. Основные и средний фториды олова (IV). Получение и их взаимодействие с кислотой и металлом / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Химическая технология. – 2019. – № 7. – С. 290-298.
134. Пожидаева, С.Д. Некоторые особенности окисления олова соединениями олова (IV) в присутствии молекулярного йода / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2018. – № 8. – С. 3-12.
135. Патент РФ № 2655142. Способ получения нитрата олова (IV) / Иванов А.М., Агеева Л.С., Пожидаева С.Д. – № 2017117491, заявл. 19.05.2017; опубл. 23.05.2018. – Бюл. № 15. – 10 с.
136. Патент РФ № 2660905. Способ получения бензоата и замещенных бензоатов олова (IV) / Пожидаева С.Д., Агеева Л.С., Иванов А.М. – № 2017112736, заявл. 13.04.2017; опубл. 11.07.2018. – Бюл. № 20. – 12 с.
137. Патент РФ № 2671197. Способ получения карбоксилатов олова (II) / Иванов А.М., Агеева Л.С., Пожидаева С.Д. – № 2017139721, заявл. 15.11.2017; опубл. 30.10.2018. – Бюл. № 31. – 13 с.
138. Пожидаева, С.Д. Быстрое и глубокое разрушение белого олова под воздействием суспендированного малахита в подкисленном водном растворе нитрата аммония / С.Д. Пожидаева, Д.А. Григорьев, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2017. – № 7. – С. 12-18.
139. Агеева, Л.С. Глубокие и быстрые при комнатных температурах превращения олова, его оксидов, гидроксидов и солей в присутствии кислот и механической активации процессов / Л.С. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Химические технологии функциональных материалов: материалы III Международной Россий-

ско-Казахстанской научно-практической конференции, 27-29 апреля 2017 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – С. 52-55.

140. Пожидаева, С.Д. Избирательное получение бензоатов олова (II и IV) из металла, его оксидов и продуктов окисления в различных условиях / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2017. – № 10. – С. 2-5.

141. Пожидаева, С.Д. Избирательное получение бензоатов олова (II и IV) из металла, его оксидов и продуктов окисления в различных условиях (окончание) / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2017. – № 11. – С. 2-7.

142. Патент РФ № 2577878. Способ переработки прокорродировавших изделий из меди или ее сплава / Иванов А.М., Елисеева А.Ю., Пожидаева С.Д. – № 2014106140/02, заявл. 19.02.2014; опубл. 20.03.2016. – Бюл. № 8. – 11 с.

143. Пожидаева, С.Д. Об идентификации основных солей меди (II) в растворах, суспензиях и твердых фазах / С.Д. Пожидаева, Д.А. Сотникова, А.Ю. Елисеева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – № 3(48). – С. 220-227.

144. Пожидаева, С.Д. Получение, выделение и анализ основных солей меди с формулой $\text{CuA}_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$ / С.Д. Пожидаева, А.Ю. Елисеева, Д.А. Сотникова, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – № 1(46). – С. 175-180.

145. Пожидаева, С.Д. Взаимодействие оксидов металлов с кислотами в модельных условиях и в качестве промежуточной стадии сложных окислительно-восстановительных процессов / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, А.Ю. Елисеева, Д.А. Сотникова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия. – 2011. – № 2. – С. 38-45.

146. Borshch, N.A. Effect of 4(2)-Octylaminopyridine Distribution in a Water (HCl)/Chloroform System on the Extraction of Metal Ions from Chloride Solutions / N.A. Borshch, L.S. Ageeva, and A.Yu. Frolova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93. – N. 5. – P. 828–834.

147. Коростелев, П.П. Лабораторная техника химического анализа / П.П. Коростелев; под ред. А.И. Бусева. – М.: Химия, 1981. – 311 с.
148. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
149. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учебное пособие для вузов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
150. Эшворт, М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений: в 2 ч. Ч. 1. Методы прямого титрования / М.Р.Ф. Эшворт; перевод с англ. Д.А. Крешкова; под ред. А.П. Крешкова. – М.: Химия, 1968. – 554 с.
151. Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
152. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
153. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами; перевод с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина; под ред. Д.Н. Шигорина. – М.: ИЛ, 1957. – 444 с.
154. Пирогов, А.В. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия: электронное учебно-методическое пособие / А.В. Пирогов, Н.В. Малехонова, А.И. Бобров, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов; под ред. Д.А. Павлова. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 73 с. – Режим доступа: http://www.unn.ru/books/met_files/Krivulin.pdf
155. Кузьмичева, Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении: учебное пособие в 2 ч. Ч. 1 / Г.М. Кузьмичева. – М.: МИТХТ, 2005. – 84 с.
156. Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: учебное пособие для вузов / А.К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
157. ГОСТ 8.207-76. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. – Введ. 1976-03-15. – М.: Стандартиформ, 2006. – 7 с.

158. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справочник / Д.Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1990. – 319 с.
159. Рачев, Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
160. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Способы защиты оборудования от коррозии: справочное руководство / под ред. А.М. Сухотина, Б.В. Строкана. – Л.: Химия, 1987. – 279 с.
161. Сокол, И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов: атлас. Справочник / И.Я. Сокол, Э.Г. Фельдгандлер, Э.Т. Шаповалов, В.Л. Богоявленский. – М.: Металлургия, 1989. – 399 с.
162. Россошинский, А.А. Олово в процессах пайки / А.А. Россошинский, Ю.К. Лапшов, Б.П. Яценко. – Киев.: Наукова Думка, 1985. – 197 с.
163. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – М.: Машиностроение, 1979. – 149 с.
164. Агеева, Л.С. Блокировка твердого реагента поверхностными отложениями продукта(ов) и его реакционная способность в гетерогенных гетерофазных взаимодействиях / Л.С. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018): материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета, 8-11 октября 2018 г. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2018. – С. 221-222.
165. Пожидаева, С.Д. Металлическое олово как реагент в получении основных и средних солей олова (II) и олова (IV) / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Пром-Инжиниринг: труды III международной научно-технической конференции, С.Петербург-Челябинск-Новочеркасск-Владивосток, 16-19 мая 2017 г. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – С. 106-111.
166. Пожидаева, С.Д. Самоторможения низкотемпературных гетерогенных гетерофазных химических процессов с участием металлов, их происхождения, пре-

дотвращения и устранения / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Технология металлов. – 2016. – № 6. – С. 37-48.

167. Pozhidaeva, S.D. Comparative Analysis of Zinc and Tin Oxidation with Acids at Room Temperatures / S.D. Pozhidaeva, L.S. Ageeva, A.M. Ivanov // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 235. – P. 38-46.

168. Патент РФ № 2678092. Двухстадийный способ получения карбоксилатов олова (II) из металла / Иванов А.М., Агеева Л.С., Пожидаева С.Д. – № 2017129364, заявл. 17.08.2017; опубл. 23.01.2019. – Бюл. № 3. – 20 с.

169. Патент РФ № 2673470. Способ получения бензоата и замещенных бензоатов олова (IV) из вторичного сырья / Иванов А.М., Агеева Л.С., Пожидаева С.Д. – № 2017138580, заявл. 08.11.2017; опубл. 27.11.2018. – Бюл. № 33. – 15 с.

170. Пожидаева, С.Д. Превращение молекулярного йода и иодидов олова (II и IV) в системе металл – соли олова (IV) – стимулирующая добавка кислоты и прочие добавки в среде уайт-спирита при комнатных температурах / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. – 2019. – Т. 9. – № 1(30). – С. 110-118.

171. Агеева, Л.С. Использование окисления олова диоксидом и солями олова (IV) при комнатных температурах в технологии избирательного получения галогенидов и нитрата олова (II) / Л.С. Агеева, С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова, 25-27 апреля 2018 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – С. 313.

172. Агеева, Л.С. Макрокинетика окисления олова солями олова (IV) в присутствии молекулярного йода / Л.С. Агеева, А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018: материалы международной научно-практической конференции. Юго-Западный государственный университет, 24-26 сентября 2018 г. – Курск: Изд-во ЗАО «Университетская книга», 2018. – С. 88-90.

173. Пожидаева, С.Д. Некоторые особенности функционирования молекулярного йода в брутто-процессе окисления олова солями олова (IV) / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. – 2017. – Т. 7. – № 4(25). – С. 194-202.
174. Патент РФ № 2670199. Способ получения карбоксилатов олова (II) / Пожидаева С.Д., Агеева Л.С., Карнаухова Е.Ю., Иванов А.М. – № 2017139724, заявл. 15.11.2017; опубл. 19.10.2018. – Бюл. № 29. – 11 с.
175. Пожидаева, С.Д. Блокировка гидроксильной группы основного бензоата олова (II) в повышении селективности взаимодействия оксида олова (II) с бензойной кислотой по этому промежуточному продукту / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. – 2017. – Т. 7. – № 2(23). – С. 143-152.
176. Пожидаева, С.Д. Взаимодействие оксида меди (II) с одноосновными минеральными кислотами в модельных условиях и в присутствии металлической меди / С.Д. Пожидаева, А.М. Иванов, Д.А. Сотникова, А.Ю. Елисеева // Журнал Неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 1. – С. 21-27.
177. Иванов, А.М. Оценка роли природы и степени окисления металла в металл-содержащем реагенте при его трибохимическом взаимодействии с карбоновыми кислотами в органических средах / А.М. Иванов, Н.Н. Елькова, Л.В. Лучкина, Н.Н. Аболмасова // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – С. 1514-1517.
178. Пожидаева, С.Д. Влияние природы замещенных бензойных кислот на балансовые и кинетические закономерности взаимодействия с оксидом олова (IV) в бисерной мельнице при комнатной температуре / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. – 2017. – Т. 7. – № 3(24). – С. 166-175.
179. Пожидаева, С.Д. Связанный с вязкостью объемной фазы момент прекращения окислительно-восстановительных процессов с участием тяжелых металлов / С.Д. Пожидаева, А.Ю. Елисеева, Т.В. Макеева, А.М. Иванов // Известия Юго-Западного университета. – 2013. – № 5(50). – С. 221-227.