

12%, или от 9 до 540 мг/л; для кислорода, окиси и двуокиси углерода — при обычной работе с газоанализатором системы ВТИ.

Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями 0,1% (абс.)

Предлагаемая методика анализа газов применима только в том случае, если в процессе хлорирования не образуются хлористые соединения элементов, кипящие при низких температурах, как, например, хлориды кремния, титана, олова и др. При наличии в паро-газовой смеси таких низкокипящих хлоридов следует при отборе пробы перед газовой пипеткой

установить одну-две газопромывалки с насыщенным раствором хлористого натрия, а после газопромывалок — дымо- и туманозадерживающие фильтры, как указывалось выше. Насыщенный раствор хлористого натрия гидролизует низкокипящие хлориды, и продукты реакции гидролиза поглощаются раствором.

В этом случае определение хлористого водорода следует производить из отдельной пробы газа химическими методами анализа.

Разработанная методика анализа газов в процессе хлорирования внедряется на ряде предприятий Министрства цветной металлургии СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fieldner, Katz a. al., J. Frankl. Inst., 190, 543 (1920).
2. I. Olsen, G. Fergusson, V. Sobetta, Ind. Eng. Chem., 3, № 2, 189 (1931).

3. E. Biesalski, Chem. Fabr., 47, 149 (1934).
4. W. Jant, I. Olsen a. al., Ind. Eng. Chem., 8, № 1, 20 (1936).
5. M. P. Matuszak, Ind. Eng. Chem., 6, 374, 457 (1934).

М. Н. ПЛАТОНОВА

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Мы применили для количественного определения акрилонитрила в полимеризационной ванне полярографический метод. При окислительно-восстановительной полимеризации в качестве инициаторов процесса используют надсернистый калий, гидросульфит натрия, железоммониевые квасцы, а также серную кислоту¹. Так как нерастворимый полимер не дает полярографических волн, то присутствие его не может мешать определению, однако наличие в растворе щелочных металлов безусловно мешает определению акрилонитрила, так как их волны должны складываться в интервале —1,9 до —2,2 в. Поэтому вначале необходимо было

изучить полярографическое поведение раствора, содержащего иницирующие полимеризацию добавки, в отсутствие акрилонитрила. На рис. 1

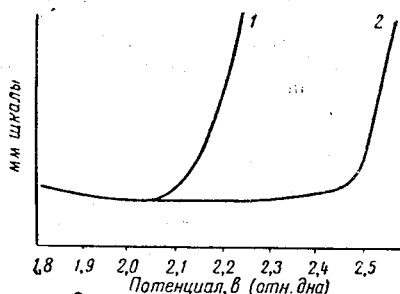


Рис. 1. Полярограмма раствора, содержащего инициаторы реакции полимеризации:

1 — без разбавления; 2 — разбавленного в 50 раз

¹ Е. С. Фоскин, Тезисы докладов конференции Ленинградского текстильного института (1955).

(кривая 1) показана полярограмма раствора, содержащего эти добавки в той же концентрации, что и в полимеризационной ванне; они мешают определению мономера ($E_{1/2}$ акрилонитрила равен $-2,05$ в). Попытки разделить ингредиенты ванны на ионитах были неудачны. Разрешить этот вопрос оказалось возможным, применяя сильное разбавление анализируемых растворов ванны до их полярографического исследования. В начале процесса полимеризации концентрация в растворе акрилонитрила составляет $1-2$ моль/л, концентрация же инициаторов очень мала. Полярографическим методом можно определять акрилонитрил при его концентрациях порядка $0,5$ ммоль/л. Поэтому разбавление взятого из ванны на анализ раствора в 50 и даже 500 раз вполне возможно и даже благоприятно, так как оно прекращает или, во всяком случае, замедляет процесс полимеризации в анализируемой пробе, не ухудшает возможности определения акрилонитрила и приводит к исчезновению волн калия, натрия и аммония в нужном для полярографирования интервале потенциалов. На рис. 1 приведена полярограмма раствора из ванны (без акрилонитрила), разбавленного в 50 раз, которая показывает, что волна щелочных металлов при этом разбавлении уже отсутствует (кривая 2).

Было установлено, что в интервале концентраций $0,65-5,25$ ммоль/л существует прямая зависимость между высотой волны и концентрацией акрилонитрила.

В таблице и на рис. 2 приведены результаты контроля процесса полимеризации акрилонитрила полярографическим методом. С начального момента полимеризации через определенные промежутки времени

отбирались пробы жидкости из ванны по $1-2$ мл. Взятая проба быстро разбавлялась в мерной колбе дистиллированной водой.

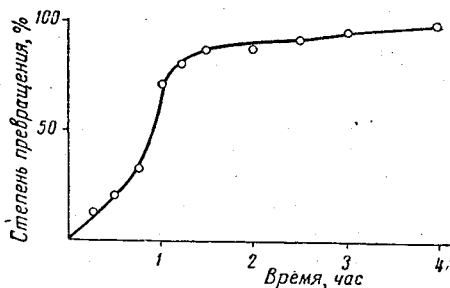


Рис. 2. Кинетика полимеризации акрилонитрила

В начале исследования разбавление производилось в $1000-500$ раз, а в конце не менее, чем в 50 раз. Из мерной колбы отбиралась аликвотная часть ($1-2$ мл), которая помещалась в электролизер объемом 5 мл. В него добавлялся равный объем фона, содержащего $0,02$ моль/л хлористого тетраэтил-аммония. Таким образом, полярографирование проводилось в 50% -ном спиртовом растворе, содержащем $0,01$ моль/л $(C_2H_5)_4NCl$. Данные градуировочной кривой относятся к тому же фону. Отбор пробы из ванны и полярографирование занимали не более $5-7$ мин.

Кинетика окислительно-восстановительной полимеризации акрилонитрила

Номера проб	Время мин.	Степень превращения, %	Номера проб	Время мин.	Степень превращения, %
1	15	13,07	6	105	84,79
2	30	20,00	7	135	85,22
3	45	34,28	8	165	89,57
4	60	70,87	9	195	94,35
5	75	78,02	10	255	96,00

По данным таблицы был построен график (см. рис. 2); кривая имеет S-образную форму, характерную для процессов, развивающихся по цепному механизму.