

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XII Международной конференция студентов и молодых ученых

21–24 апреля 2015 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XII International Conference of students and young scientists

21–24 April, 2015

Томск 2015

УДК 50(063)
ББК 20л0
П27

Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный П27 ресурс] : сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 1556 с.

ISBN 978-5-4387-0560-4

Сборник содержит труды участников XII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов и молодых ученых, представленные на секциях «Физика», «Химия», «Математика», «Биология и медицина», «Наноматериалы и нанотехнологии», «Технология», «Конкурс архитектурных работ», «IT-технологии и электроника».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей в области естественных наук и высшей математики.

УДК 50(063)
ББК 20л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент ТПУ.

Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент ТПУ.

С.А. Поробова, инженер ТГАСУ.

ISBN 978-5-4387-0560-4

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ,
электронный текст, 2015

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИОКСИЛАТА НАТРИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ

М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, А.А. Сорванов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: mks123@vandex.ru

OBTAINING OF SODIUM GLYOXYLATE FROM OXIDATION PRODUCTS OF GLYOXAL

M.A. Pozdnyakov, K.V.Rubtsov, A.A. Sorvanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: mks123@vandex.ru

***Annotation.** Oxidation of glyoxal by nitric acid in the presence of hydrochloric acid was carried out for the synthesis of glyoxylic acid. Different amounts of calcium carbonate were added to the reaction mixture when the oxidation reaction was over to find optimal conditions of precipitation of glyoxylic acid in form of its calcium salt. The formed precipitates were filtered, dried and its composition was analyzed by Atomic Emission Spectroscopy. It was shown, that it is enough to know total acidity of reaction mixture for determine amounts of calcium carbonate for precipitation of glyoxylic acid with maximum yield. Sodium carbonate was added to convert the calcium salt in sodium one. The solution was filtered and the liquid was evaporated. The IR spectrum of the sodium salt has been registered and compared with IR-spectrum of standard sample. Purity was confirmed by Carl-Fisher titration, titration in organic-water medium and atomic emission spectroscopy (Na^+).*

Глиоксалева кислота (ГК) и её соли (глиоксалаты) как компоненты органического синтеза находят широкое применение в следующих областях:

- получение синтетического ванилина (до 50% объёма производимой кислоты);
- получение анестетиков (аллантаин), антибиотиков амоксицилинового ряда, препаратов для кардиологии (атенолол и производные);
- синтез биоразлагаемых полимеров;
- производство агрохимикатов;
- производство косметических средств;
- в специальной химии (ракетное топливо, бризантные вещества).

Целью работы является получение глиоксалата натрия (ГН) с максимальными выходами, включая осаждение ГК в виде малорастворимой кальциевой соли из агрессивной среды окисления глиоксала. Ранее нами было показано, что выделять кислоту из смеси продуктов окисления можно при строгом контроле pH среды. Однако точное измерение pH гетерогенной системы затруднительно и поэтому осадок загрязнен оксалатом кальция [1]. Мы разработали метод осаждения глиоксалевой и щавелевой кислот (побочный продукт) без разделения по диапазонам pH. На следующих стадиях можно проводить анализ смеси на содержание катионов Ca^{2+} , которые будут принадлежать именно глиоксалату кальция

из-за значительных различий в растворимости кальциевых солей и переводить в натриевую соль именно его.

1. Осаждение глиоксалевой и щавелевой кислот.

Глиоксалева и щавелевая кислоты, содержащиеся в смеси продуктов окисления глиоксаля, взаимодействует с карбонатом кальция по схеме (рис. 1).

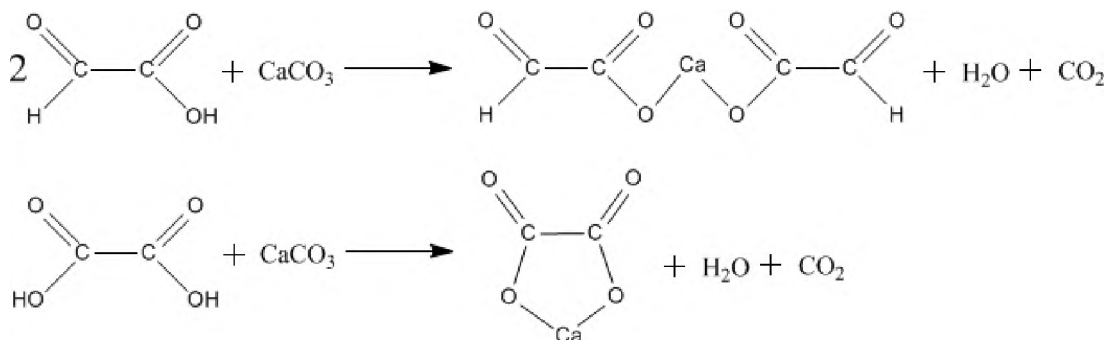


Рис. 1. Схема осаждения органических кислот карбонатом кальция

К 30 мл реакционной смеси при перемешивании вносили разное количество CaCO_3 . Образующийся осадок фильтровали, определяли pH фильтрата, осадок промывали 10 мл дистиллированной воды, сушили под вакуумом до постоянной массы. Навеску сухого осадка взмучивали в точном объеме дистиллированной воды. При этом в раствор полностью переходит кальциевая соль глиоксалевой кислоты, а оксалат кальция отделяли центрифугированием.

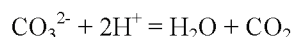
Таблица 1

Данные АЭС и pH-метрии в опытах по осаждению ГК

Количество добавленного CaCO_3 , моль	Содержание глиоксалата кальция, %	pH фильтрата
0,0401	26,39	1,42
0,0499	62,21	1,57
0,0534	64,49	1,67
0,0567	64,83	1,83
0,0601	67,89	1,91
0,0633	69,04	2,30
0,0662	68,85	5,78
0,0700	67,51	6,15
0,0733	66,15	6,15
0,0766	63,39	6,16
0,0800	60,74	6,54
0,0900	53,26	6,68
0,1000	46,59	6,68

Содержание глиоксалата кальция определяли методом АЭС, причем его количество в смеси увеличивается по мере увеличения количества CaCO_3 (осадитель) до полного осаждения ГК. Дальнейшее добавление осадителя приводит к снижению доли глиоксалата кальция (таблица 1) и резкому увеличению pH среды. Это происходит по завершении реакций кислот с CaCO_3 , причем глиоксалат кальция осаждается в последнюю очередь при более высоких значениях pH. Таким образом, для полного выделения ГК в виде её кальциевой соли достаточно определить общую кислотность смеси продуктов окисления кислотно-

основным титрованием, что позволяет рассчитывать эквивалентное количество CaCO_3 по уравнению:



2. Синтез глиоксалата натрия. Смесь кальциевых солей известного состава взмучивали в объеме дистиллированной воды и добавляли по каплям раствор карбоната натрия. Из-за значительной разницы в растворимости (1000 раз) в реакцию преимущественно вступает более растворимый глиоксалат кальция (рис.2). После добавления карбоната натрия, раствор, содержащий ГН фильтруют, а фильтрат упаривают.

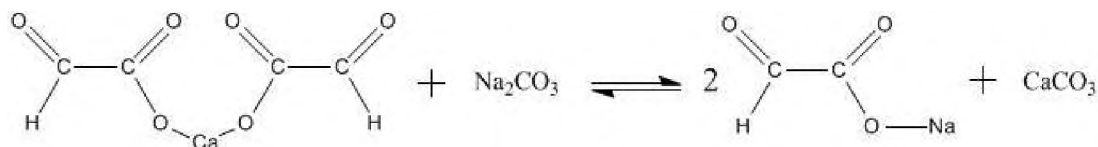


Рис. 2. Схема получения ГН

ГН кристаллизуется из воды в виде бесцветных кристаллов моногидрата [2] с количественным выходом. Полученный продукт был проанализирован рядом методов: ИК-спектроскопия, причём спектр синтезированной соли (рис. 3а) полностью совпадает со спектром модельной соли, полученной из товарной кислоты (рис. 3б), титрование в водно-органической среде (чистота 97 %), титрование по методу Карла Фишера (содержание кристаллизационной воды – 15,85%), атомно-эмиссионная спектроскопия (содержание натрия – 19,5%).

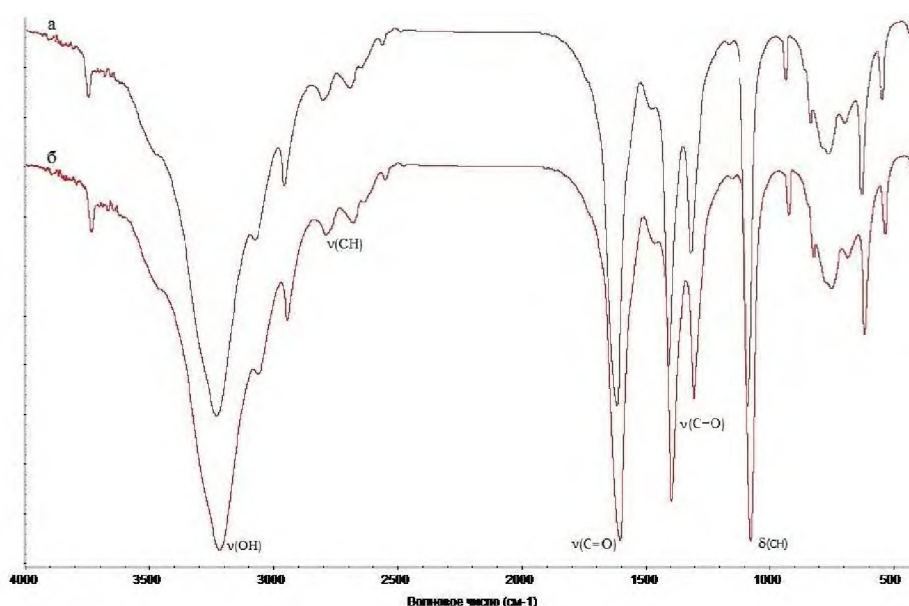


Рис.3. ИК-спектры натриевых солей: а – модельная соль, б – синтезированная соль

Выводы: 1. Предложен способ выделения глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля в виде её натриевой соли. Продукт образуется с количественным выходом и рядом методов показано, что он обладает высокой степенью чистоты.

2. В рамках нового подхода методом кислотно-основного титрования можно с высокой точностью определять оптимальное количество осадителя (CaCO_3) для выделения глиоксалевой кислоты с максимальным выходом в виде её малорастворимой кальциевой соли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pozdniakov M., Rubtsov K., Rasskazova L., Filimoshkin A. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 1085. – P. 74–78.
2. Mattioda G. *Glyoxylic Acid* // Wiley, Weinheim. – 2012. – P. 89–92.