

де и на границе раздела фаз. Значения СНС у ЭРУО, содержащих карбоджел, в незначительной степени зависят от концентрации СаО.

При одинаковых значениях условной вязкости эмульсионные растворы, содержащие карбоджел, обнаруживают большее статическое напряжение сдвига, чем растворы, содержащие модифицированный ДДБАХ бентонит, т.е. по своим структурообразующим свойствам последний несколько уступает карбоджелу.

Таким образом, анализ изменения характера седиментации и реологических свойств ЭРУО в зависимости от концентрации СаО позволяет сделать вывод, что для технологических целей наиболее рационально использовать в эмульсионных растворах, содержащих олеоглину, 3–4 мас. % извести. Уменьшение ее количества ведет к снижению седиментационной устойчивости эмульсий, увеличение — ухудшает диспергирование глинистого материала и повышает материальные затраты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние типа модификатора на физико-химические свойства олеофильных бентонитов и инвертных эмульсий на их основе/Л.П.Вахрушев, Г.В.Шишкова, С.Н.Шишкова и др. — В сб.: Выбор оптимальной технологии промывки скважин. Краснодар, 1981, с. 148.

УДК 543.544

Г.Х.ЧЕРЧЕС, канд.хим.наук,  
В.В.ПЕЧКОВСКИЙ, д-р техн.наук (БТИ)

### ГЕЛЬПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕКОТОРЫХ ХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

Одной из важных задач в химии фосфазенов является получение индивидуальных соединений, разделение и анализ их смесей. Для этих целей используют в основном методы экстракции, вакуумной дистилляции, дробной кристаллизации. Кроме того, имеются работы, в которых для разделения смесей фосфазенов использованы хроматографические методы: газожидкостная хроматография [4,5], тонкослойная хроматография [6,7], жидкостная адсорбционная хроматография на силикагеле [1]. Метод гельпроникающей хроматографии (ГПХ) также начинают применять для разделения фосфазенов. Так, в литературе [2] имеется указание на возможность использования ГПХ для исследования фосфазенов, в [1] сообщается о ГПХ хлорциклофосфазенов без описания результатов и условий хроматографирования, в [8–10] изучены полибис (*n*-хлорфенокси)-, полибис (*m*-хлорфенокси)- и полибис (*n*-изопропилфенокси)- фосфазены на стирагеле.

В данной работе исследована ГПХ индивидуальных хлоридциклофосфазенов  $(\text{NPCI}_2)_3$ ,  $(\text{NPCI}_2)_4$ ,  $(\text{NPCI}_2)_6$  и их смесей.

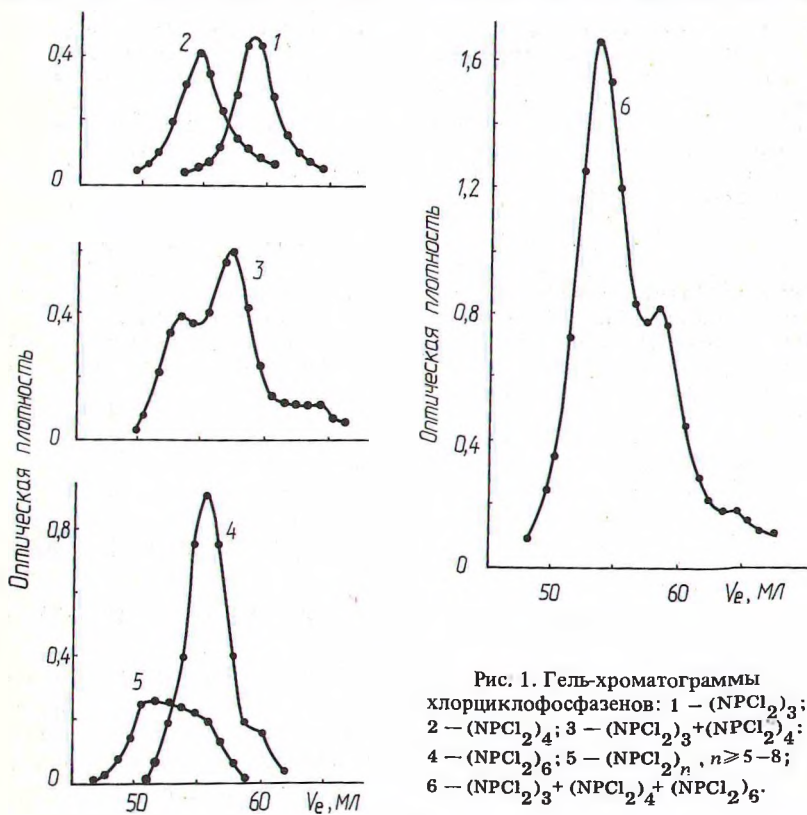
Синтез хлорфосфазенов проводили по способу [11]. Полученные вещества идентифицировали методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также по температурам плавления, которые составляли для тримера 112–

114 °С, тетрамера 122,5–123,5 и гексамера 89–92 °С. (По данным, приведенным в [2],  $T_{пл}$  указанных соединений равны 114, 123,5 и 92,3 °С, соответственно.)

В качестве носителя для ГПХ выбран сефадекс LH = 20, набухающий в органических растворителях и пригодный по пористости для разделения низших олигомеров. В качестве элюента использован этанол.

ГПХ проводили на колонке, заполненной слоем геля высотой 60 см, диаметром 1,2 см. Количество образца для анализа составляло: для индивидуальных веществ – 5 мг, для искусственных смесей – по 5 мг каждого компонента, для маслообразной смеси циклических фосфазенов – 14 мг. Объем раствора 1 мл. Скорость элюирования 20 мл/ч. Фракции объемом 1 мл разбавляли этанолом до 3 мл и снимали их УФ-спектры в области 210–300 нм на спектрофотометре СФ–16.

На рис. 1 показаны хроматограммы, построенные по значениям оптической плотности при 210 нм. Значения коэффициентов распределения исследованных образцов не превышают 1, что указывает на отсутствие взаимодействия фосфазенов с гелем. Элюирование тримера и тетрамера происходит в соответствии с гель-хроматографическим принципом разделения, причем объемы выхода их заметно отличаются (кривые 1, 2). Это дает возможность разделить тример и тетрамер на сефадексе LH – 20. Действительно, хроматограмма ис-



куственной смеси  $(\text{NPCI}_2)_3$  и  $(\text{NPCI}_2)_4$  имеет два пика, элюентный объем  $V_e$  которых совпадает в пределах объема одной фракции с  $V_e$  индивидуальных веществ, и является аддитивной (кр. 3). Объем выхода гексамера (кр. 4) совпадает с объемом выхода тетрамера, поэтому смесь  $(\text{NPCI}_2)_3$ ,  $(\text{NPCI}_2)_4$  и  $(\text{NPCI}_2)_6$  элюируется также с двумя пиками (кр. 6). Такое поведение гексамера связано, по-видимому, с особенностями взаимодействия хлорциклофосфазенов с этанолом, сведения о котором имеются, например, в литературе [3]. Однако на основании этих данных трудно с достаточной точностью установить состав продуктов и скорость реакции в условиях данного эксперимента. Хроматограмма смеси, содержащей более высокомолекулярные хлорциклофосфазены  $(\text{NPCI}_2)_n$ , (кр.5) закономерно смещена по сравнению с хроматограммами исследованных индивидуальных соединений, что согласуется со значением  $n \geq 5-8$ , указанным в [11] и определяемым условиями синтеза. Полученные результаты показали, что метод ГПХ на декстрановом геле может быть использован для исследования хлорциклофосфазенов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Об изменении размера циклов в различных превращениях циклофосфазенов / В.В.Киреев, В.В.Коршак, В.Сулковски и др. — Докл. АН СССР, 1978, 239, № 4, с. 853—855.
2. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. — М., 1976. — 564 с.
3. Давыдова В.П., Воронков М.Г. Полифосфазены. — М.-Л., 1962. — 88 с.
4. Gimblett F.G.R. Chromatographic separation of phosphonitrilic chlorides by vapour phase techniques. — Chem. and Ind., 1958, N 12, p. 365—366.
5. Brenner K.S. Quantitative gas-chromatographische Analysen von Phosphonitridchlorid — Polymeren  $[\text{NPCI}_2]_n$  für  $n = 3-8$ . — J. Chromat., 1971, 57, N 1, p. 131—132.
6. Novobilskij V., Kolskij V., Waněk W. Dünnschichtchromatographie der Chloro—Cyclophosphazene. I. Zur Trennung der Oligomeren Chloro—Cyclophosphazene  $(\text{NPCI}_2)_n$  ( $n = 3-7$ ). — Z. anorg. allg. Chem., 1975, 416, N 2, S. 187—192.
7. Там же. II. Zur Trennung der Chloro—Cyclophosphazene  $(\text{NPCI}_2)_n$  ( $n = 3-15$ ). — Z. anorg. allg. Chem., 1976, 423, N 3, S. 273.
8. Allen G., Lewis C.J., Todd S.M. Polyphosphazenes. Part 2. Characterization. — Polymer, 1970, 11, N 1, p. 44—60.
9. Hagnauer G.L., LaLiberte B.R. Poly[bis(m-chlorophenoxy) phosphazene]. Macromolecular characterization and degradation studies. — J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, N 11, p. 3073—3086.
10. Thermal degradation of polybis(p-isopropylphenoxy) — phosphazene/L. Goldfarb, N.D. Hann, R.L. Dieck, D.C. Messersmith. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, 16, N 7, p. 1505—1515.
11. Phosphonitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides/L.G. Lund, N.L. Paddock, J.E. Proctor, H.T. Searle. — J. Chem. Soc., 1960, N 6, p. 2542—2547.

УДК 631.859

А.И.КУДРЯВЦЕВ, С.В.ПЛЬШЕВСКИЙ,  
канд.техн.наук (БТИ)

### О ПОЛУЧЕНИИ СМЕШАННОГО ОРТОФОСФАТА МАГНИЯ И НАТРИЯ

Синтез указанного ортофосфата представляет интерес в связи с возможностью использования его в качестве основного компонента труднорастворимого защитного покрытия на гранулы азотсодержащих удобрений, обеспечивающего получение сложномешанного удобрения пролонгированного действия. Применение смешанного ортофосфата магния и натрия как удобрения