

784-გ

1976



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР
 PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
 OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

62

1976 №1

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

ჰმანი
TOM
VOL.

2

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეცნი
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 2, № 1
Том 2, № 1

13905

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1976
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1976

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია
ბიბლიოთეკა

© Известия АН ГССР
Серия химическая, 1976

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდწითელი, პ. გოგორიშვილი,
ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-
თელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоршвили, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемерте-
лидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили,

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsi-
teli, P. V. Gogorishvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

ზინაპარსი

არაკორბანული და ანალიზური ძივია

პეროვა ვ., ზავიუ ტ., რუხაძე ჯ., შათირიშვილი ე. ქიმიური გარდაქმნე- ბი მანგანუმის აგლომერატების თერმული დამუშავების დროს	12
მზარელიშვილი ნ., ნათიძე ვ. ნატრიუმის და ცეზიუმის კარბონატების ურ- თიერთქმედება ერბიუმის იონებთან	20
გოგაძე ნ. ზოგიერთი კანონზომიერებანი სისტემებში „ტუტემიწა მეტალების“ ფტო- რილი — იშვიათმიწა ელემენტის ფტორილი“	24

ორბანული ძივია

არეშიძე ქრ., გაჯიგვი მ. თიოფენოლის, ფენილმეთანთიოლის, დიფენილსულფი- ლის და 1,3-დიფენილთიაპროპან-2-ის გარდაქმნები ბუნებრივ ალუმოსილიკატზე	29
ალანიაშვილი, კომისარენკო ნ., ქემერტელიძე ე. საქართველოს ფლო- რის ასტრგალუსების ფიტოქიმიური შესწავლა	36
კორშაკი ვ., რუსანოვი ლ., კერესელიძე მ., ჯაშიაშვილი თ. ბენზო- ლი-(S-ტრიაზოლო-პირიმიდინული) სისტემების სინთეზი და გამოკვლევა	42

ფიზიკური ძივია

ციციშვილი გ., სიღამონიძე შ., შავლაძე დ., წინწკალაძე ზ. ამია- კის აღსორბცია X ტიპის ცელოლოების დეკათიონირებულ ფორმებზე	48
კვარაცხელია რ. პილროქსილამინის პოლაროგრაფიული ქცევა მყარ მიკრო- ელექტროდებზე	54
ჯაფარიძე გ., ჩაგულაძე ვ. ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების გავ- ლენა პოლიმერული შუქგამტარობის ოპტიკურ თვისებებზე	58
ფირცხალავა ნ., ცენტოვსკი ვ., მაჩაიძე ზ. ტუტე მეტალების პალოგე- ნიდების ელექტროგამტარობა იზოპროპანოლში	62
მახარობლიშვილი ნ., გოლუბევი ვ., ერისთავი ვ. დალექციითი სორ- ბციის დინამიკის გამოკვლევა ხსნარში ჰიდროლიზის არსებობისას	70

ტექნოლოგია

ჯაფარიძე ლ., ცაგარელი გ., ღონიაშვილი ლ. რკინის იონების მინარევის გავლენა მანგანუმის ელექტროლიზური ორჯანგის ტიტანის ანოდებზე მიღების პროცესზე	74
თავაძე ფ., გაბისიანი ა., მუშუკუდიანი ზ., მალღაკელიძე დ., შენ- გელაია ი. ალუმინის გავლენა მცირენახშირბადიანი ფოლადის სმულის ხარისხზე	80

მოკლე წერილები

ბროუჩევი ფ., მირიანაშვილი მ. ნიობიუმისა (V) და ვოლფრამის (VI) სორ- ბცია ღვინის მჟავას ხსნარებიდან ანიონიტების ЕДТА-ფორმებზე	84
წვენიაშვილი ვ. ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის ბრომწარმოებულების ელექტროქიმი- ური აღდგენის მექანიზმისათვის	88
ბრეგვაძე უ. V-გამოსხივების გავლენა გერანიოლზე	91

ძრონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Перова В. В., Загю Т. Н., Рухадзе Д. А., Шатиришвили Э. Г. Исследование химических превращений при термообработке марганцевых агломератов	7
Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П. О взаимодействии ионов эрбия с карбонатами натрия и цезия	14
Гогадзе Н. Г. Некоторые закономерности в системах «фторид щелочноземельных металлов — фторид Р.З.Э.»	22

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К. Превращение тиофенола, фенилметантиола, дифенилсульфида и 1,3-дифенилпропана-2 в присутствии природного алюмосиликата	27
Алания М. Д., Комиссаренко Н. Ф., Кемертелидзе Э. П. Фитохимическое исследование астрагалов флоры Грузии	31
Коршак В. В., Русанов Л. А., Кереселидзе М. К., Джашиашвили Т. К. Синтез и исследование бензо-ди-(S-триазоло-пиримидиновых систем)	39

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Шавладзе Д. М., Цинцкаладзе З. П. Исследование адсорбции аммиака на декатионированных формах цеолита типа X.	44
Кварацхелия Р. К. О полярографическом поведении гидроксилamina на твердых микроэлектродах	50
Джапаридзе Г. А., Чагулов В. С. Влияние некоторых физико-химических параметров на оптические свойства полимерных световодов	56
Пирцхалава Н. И., Центовский В. М., Мачаидзе З. И. Электропроводность растворов галогенидов щелочных металлов в изопропанол	60
Махароблишвили Н. Г., Голубев В. С., Эристави В. Д. Исследование динамики осадочной сорбции при наличии гидролиза в растворе	64

ТЕХНОЛОГИЯ

Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш. Влияние примеси ионов железа на процесс получения электролитической двуокиси марганца на титановых анодах	72
Тавадзе Ф. Н., Габисиани А. Г., Мушкудиани З. А., Маглакелидзе Д. Л., Шенгелая И. Б. Влияние алюминия на качество малоуглеродистого стального слитка	76

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В. Сорбция ниобия (V) и вольфрама (VI) из виннокислых растворов на ЭДТА-формах анионитов	82
Цвенишвили В. Ш. О механизме электрохимического восстановления бромпроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола	86
Брегвадзе У. Д. Действие γ -излучения на гераниол	89

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Perova V. V., Zadyu T. N., Rukhadze D. A., Shatirishvili E. G. Studies of chemical transformations at heat treatment of manganese agglomerates	13
Mzareulishvili N. V., Natidze V. P. On interaction of erbium ions with sodium and cesium carbonates	20
Gogadze N. G. Some regularities in the systems „fluorides of alkali-earth metals—fluorides of R.E.E.“	25

ORGANIC CHEMISTRY

Areshidze Kh. J., Gajiev M. K. Transformation of thiophenol, phenylmethanethiol, diphenylsulphide and 1,3—diphenylthiopropane-2 in the presence of the natural aluminosilicate.	30
Alania M. D., Komissarenko N. F., Kemertelidze E. P. Phytochemical studies of astragali of the flora of Georgia	37
Korshak V. V., Rusanov L. A., Kereselidze M. K., Jashiashvili T. K. Synthesis and studies of benzo di—(S—triazolo—pyrimidine) systems	43

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Sidamonidze Sh. I., Shavladze D. M. Tsintskaladze Z. P. Adsorption of ammonia on decationized forms of type X zeolite	48
Kvaratskhelia R. K. On polarographic behaviour of glydroxylamine on solid microelectrodes	55
Japaridze G. A., Chagulov V. S. Influence of some physico-chemical parameters on the optical properties of polymeric light guides	59
Pirtskalava N. I., Tsentovski V. M., Machaidze Z. I. Electric conductivity of halogenides of alkali metals in isopropanol	63
Makharoblishvili N. G., Goubeev V. S., Eristavi V. D. Studies of the dynamics of precipitation sorption in the presence of hydrolysis in a solution	70

TECHNOLOGY

Japaridze L. N., Tsagareli G. A., Goniashvili L. Sh. Effect of impurity of iron ions on the process of production of electrolytic manganese dioxide on titanium anodes	75
Tavadze F. N., Gabisiani A. G., Mushkudiani Z. A., Maglakelidze D. L., Shengelaia I. B. Aluminium effect on the quality of low—carbon steel ingot	81

SHORT COMMUNICATIONS

Broucek F. I., Mirianashvili M. V. Niobium (V) and tungsten (VI) sorption from tartaric acid solutions on EDTA—forms of anionites	85
Tsveniashevili V. Sh. On the mechanism of electrochemical reduction of bromoderivatives benz—2, 1, 3—thiadiazol	88
Bregvadze U. D. Effect of γ —irradiation on geraniol	91

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.74.622.785.5:54.004.12

В. В. ПЕРОВА, Т. Н. ЗАГЮ, Д. А. РУХАДЗЕ, Э. Г. ШАТИРИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ МАРГАНЦЕВЫХ АГЛОМЕРАТОВ

Агломерационный процесс, характеризующийся развитием высоких температур и коротким интервалом завершения протекающих физико-химических превращений, отличается определенной специфической формированием структуры спека. Охлаждение расплава, образующегося в зоне горения твердого топлива, от $1400-1600^{\circ}$ до $1000-800^{\circ}$ и кристаллизация его протекают всего за 50—90 сек. В то же время рост кристаллов характеризуется вполне определенной скоростью, исчисляемой зачастую единицами или долями микрона в минуту. Этим и объясняется мелкозернистость минералов агломерата и застывание значительной доли расплава в виде стекла. Плотное стекло в железорудных агломератах обладает плохой восстановимостью и ухудшает доступ газа-восстановителя к внутренним участкам зерен. Кроме того, являясь наиболее хрупкой составляющей, стекло способствует образованию трещин и разрушению кусков агломерата.

Количество стекла в агломерате регламентируется тепловым уровнем процесса — при недостатке горючего в шихте высокая вязкость расплава тормозит кристаллообразование; чрезмерный перегрев жидкой фазы при избытке топлива способствует растворению в нем зародышей кристаллов, а также приводит к увеличению стеклособразования в спеке.

Высокая скорость кристаллизации сказывается на возникновении внутренних напряжений в структуре агломерата, которые реализуются затем при измельчении в результате транспортных перегрузок.

Снятие части внутренних напряжений и раскристаллизация стекла могут быть достигнуты проведением термической обработки агломерата — отжиге его при температуре $900-1100^{\circ}$, в воздушной атмосфере.

Термообработка улучшает механические свойства агломератов, особенно — агломератов низкого качества — повышается прочность на сжатие, на сбрасывание; увеличивается пористость — за счет меньшего объема образующихся кристаллов по сравнению со стеклом; улучшается восстановимость в результате увеличения пористости и выделения из стекла окисных фаз.

Вопросы термообработки железорудных агломератов широко освещены в литературе. В области производства термообработанного марганцевого агломерата технологическая и теоретическая стороны процесса пока еще не освещены в полной мере [1]. Данная работа направлена на решение одного из вопросов в этом плане.

Образцы агломератов для исследования были получены из чистых марганцевых концентратов: окисного I с, содержащего 48,00%



марганца, 8,40% кремнезема и 3,22% окиси кальция, и карбонатного, содержащего 30,06% марганца, 21,35% кремнезема и 5,78% окиси кальция. Флюсом служил известняк. Образцы изготовлялись нефлюсованные и офлюсованные (из окисного концентрата) с основностью 1,2; 2,3; 3,5; 4,5, а также различались по количеству коксика в шихте.

Агломерация проводилась на лабораторной установке по обычной методике [2].

Термическую обработку агломератов в аглочаше осуществляли сжиганием природного газа над спекаемым слоем в воздушной атмосфере. Температура продуктов горения газа под горелкой составляла 900°—1000°. Термическая обработка производилась в двух вариантах: I — в течение 2 мин до завершения спекания и II — в течение 2 мин после завершения спекания и частичного охлаждения спека.

Кроме того, с целью выявления зависимости глубины термообработки от времени и температуры повторного нагрева в лабораторной трубчатой печи с принудительной циркуляцией воздуха для имитирования газовой атмосферы, существующей в аглочаше, осуществлялась термообработка образцов при температурах 800°, 900°, 1000°, 1100° с выдержкой 15 и 30 мин.

Как показали данные проведенного нами исследования [3], термообработка оказывает благоприятное воздействие на улучшение прочностных показателей марганцевых агломератов всех типов и увеличение удельной производительности аглоустановки, особенно при проведении повторного нагрева после завершения спекания. Причем, в большей мере — при спекании агломератов из карбонатных концентратов и офлюсованных, что объясняется спецификой их формирования и структуры. Наличие в шихте этих материалов большого количества летучих способствует большой усадке ее в процессе спекания, т. е. возникновению значительных внутренних напряжений, а присутствие в структуре обширных участков стекла и силикатов вызывает необходимость интенсивной раскristализации их, что и реализуется вместе со снятием внутренних напряжений в результате термообработки.

Однако с точки зрения прочности на хранение для офлюсованного агломерата термообработка менее целесообразна, чем для окисного нефлюсованного, т. к. образующийся при раскristализации стекла двухкальциевый силикат за счет модификационного превращения увеличивается в объеме и вызывает разрушение силикатной составляющей.

Вообще же на улучшение механической прочности при термообработке, помимо снятия напряжений и раскristализации стекла, в некоторой степени влияет и то, что в окисной фазе термообработанного агломерата возрастает роль гаусманита, обладающего большей микротвердостью по сравнению с манганозитом [4]. Интересно при этом отметить, что если при восстановлении мы имеем вместе с разупрочением агломерата снижение микротвердости его структурных составляющих [5], то в данном случае окисление оказывает разное влияние на окисный и карбонатный агломераты. В первом, в результате двухступенчатой перекristализации (Mn_3O_4 — MnO — Mn_3O_4) наблюдается снижение микротвердости вторичного гаусманита, во втором, ввиду одноступенчатости перекristализации (MnO — Mn_3O_4) показатель микротвердости гаусманита повышается.

Минералогический анализ термообработанных марганцевых агломератов [3] показал, что в процессе повторного нагрева их, помимо основного превращения — замещения манганозита гаусманитом, имеет



место, как результат раскristаллизации стекла, образование ортосиликатов (кальциевых или марганцево-кальциевых) с одновременным вытеснением из оставшегося стекла избыточных окислов — гаусманита и незначительного количества манганозита. Таким образом, термообработка приводит к перераспределению содержания марганца в окисных фазах, причем уменьшение количества марганца в его закиси происходит в основном за счет окисления до Mn_3O_4 , но также и за счет раскristаллизации стекла, где марганец присутствует в виде MnO .

Все приведенные данные дают возможность качественно характеризовать процессы, имеющие место при термообработке марганцевых агломератов.

С целью количественного анализа глубины протекающих при термообработке преобразований проведены химические исследования*, позволяющие установить распределение марганца в окисных фазах марганцевых агломератов до и после термообработки, а также изменение содержания свободной окиси кальция и остаточного углерода в офлюсованных агломератах. Результаты химических анализов приведены в табл. 1, 2, 3.

Относительно содержания остаточного углерода (табл. 1) необходимо отметить некоторую нестабильность результатов анализа, объясняющуюся тем, что остаточный углерод распределяется в агломерате неравномерно — в местах, где он замыкается жидкой фазой (по данным минералогических анализов). Однако можно наблюдать тенденцию увеличения содержания остаточного углерода в офлюсованном агломерате при увеличении его количества в шихте и повышении основности спека. Термообработка же, особенно проведенная после спекания, приводит к дополнительному выгоранию углерода и снижению его содержания в агломерате на 20—40%.

Таблица 1
Содержание остаточного углерода в офлюсованных агломератах

Основность агломерата (расчетная)	Содержание углерода в шихте, %	Остаточный углерод в агломерате, %		
		без термообработки	термообработка в конце спекания	термообработка после спекания
1,2	6,0	0,26	0,26	0,23
"	7,0	0,36	0,31	0,32
2,3	6,0	0,48	0,33	0,33
"	7,0	0,67	0,24	0,33
3,5	7,0	0,61	0,36	0,34
"	8,0	0,37	0,33	0,38
4,5	7,0	0,62	0,54	0,42
"	8,0	0,54	0,51	0,34

Термообработка очень незначительно сказывается на улучшении усвоения окиси кальция. Вместе с тем, содержание этого окисла (не связанного в силикат) заметно возрастает с увеличением основности (табл. 2).

Естественно, наиболее характерные изменения наблюдаются при термообработке в окислах марганца, что особенно наглядно проявляется при пересчете общего количества марганца на содержание его в Mn_3O_4 и MnO (последние графы в табл. 2 и 3). Прежде всего, в термообработанных агломератах сохраняются ранее установленные на-

* Анализы выполнены химиком-аналитиком Т. С. Чанишвили.

Влияние метода термообработки агломератов на распределение в них марганца по окислам

№№ проб	Характеристика проб		Термообработка	Д а н н ы е а н а л и з а . %								
	содержание горючего в шихте, %	тип агломерата		Mn _{общ}	СаО _{св}	Mn ₂ O ₄	MnO	Содержание Mn		Отношение к Mn _{общ}		
								в Mn ₂ O ₄	в MnO	Mn(Mn ₂ O ₄)	Mn(MnO)	
11	5,5	Агломераты из окисного концентрата	Без т. о.	57,95		61,10	18,25	43,8	14,1	75,6	24,4	
13	8,5		"	58,11		48,61	29,83	35,0	23,1	60,2	39,8	
21	5,5		В конце спекан.	58,85		64,22	16,18	46,5	12,3	79,0	21,0	
24	8,5		"	58,16		51,48	27,42	37,1	21,1	63,9	36,1	
26	5,5		После спекан.	57,83		65,21	14,14	47,1	11,0	81,4	18,6	
29	8,5		"	58,72		53,77	26,14	38,7	20,2	65,9	34,1	
51	6,0	Агломераты из карбонатного концентрата	Без т. о.	40,48		25,17	29,06	18,1	22,5	44,6	55,4	
53	9,0		"	39,32		16,01	36,12	11,5	28,2	29,2	70,8	
57	6,0		В конце спекан.	38,66		24,02	27,77	17,3	21,5	44,9	55,1	
60	9,0		"	38,33		16,01	34,84	11,5	27,0	30,0	70,0	
62	6,0		После спекан.	33,65		31,01	22,54	22,4	17,4	56,4	43,6	
65	9,0		"	38,99		21,73	30,34	15,6	23,6	40,0	60,0	
108	6,0	Основн. (расч.)	Без т. о.	50,35	2,2	48,27	20,30	34,8	15,7	69,1	30,9	
112	7,0		"	47,50	6,6	46,76	18,02	33,5	14,0	70,5	29,5	
116	8,0		"	38,60	6,6	38,14	14,50	27,5	11,1	71,3	28,7	
118	7,0	1,2	В конце спекан.	45,05	2,2	46,72	14,87	33,7	11,5	74,8	25,2	
120	7,0		2,3	"	46,62	4,4	50,74	13,05	36,6	10,1	78,5	21,5
124	8,0		4,5	"	38,26	6,6	42,86	9,51	30,9	7,3	80,8	19,2
126	7,0	1,2	После спекан.	46,46	4,4	48,62	15,18	35,0	11,8	75,3	24,7	
128	7,0		2,3	"	46,61	4,4	51,02	12,77	37,0	9,9	79,4	20,6
132	8,0		4,5	"	41,99	5,5	47,66	9,93	34,3	7,6	81,5	18,5

ми для сырых агломератов закономерности: возрастание количества углерода в шихте приводит к повышению содержания закиси марганца в агломератах всех видов, карбонатный агломерат содержит относительно больше закиси марганца (по сравнению с окисным), повышение степени офлюсования агломерата снижает содержание закиси марганца в нем [6], вместе с этим в результате термообработки всех видов агломератов происходит перераспределение марганца по окислам: уменьшается его количество в закиси и увеличивается в Mn_3O_4 , причем эти химические преобразования более глубокие при термообработке, проведенной после завершения спекания (табл. 2).

Степень окисления манганозита в гаусманит при этом различная для окисного марганцевого агломерата, карбонатного и офлюсованных. Так, если количество марганца, заключенного в Mn_3O_4 , в результате термообработки, проведенной после завершения спекания, возросло в окисном агломерате в среднем на 5,8% (абс.), то в карбонатном эта величина составила 11,8%, а в офлюсованных — 6,2; 8,9 и 10,2%, в зависимости от степени офлюсования.

Таблица 3

Влияние температуры и длительности термообработки агломератов на распределение в них марганца по окислам

№№ проб	Тип агломерата	Термообработка		Данные анализа, %						
		температура, °С	время выдержки, мин.	$Mn_{общ}$	Mn_3O_4	MnO	Содержание Mn		Отношение к $Mn_{общ}$	
							в Mn_3O_4	в MnO	Mn (Mn_3O_4)	Mn (MnO)
11	Аглом.	—	—	57,95	61,10	18,25	43,8	14,1	75,6	24,4
"	из окисн.	800	15	55,17	64,06	11,76	46,1	9,1	83,5	16,5
"	концентрата	800	30	55,34	66,35	9,84	48,0	7,6	86,6	13,4
"		1100	15	53,52	65,21	8,54	47,0	6,6	87,7	12,3
"		1100	30	54,84	72,07	3,83	52,0	2,9	94,7	5,3
51	Аглом.	—	—	40,48	25,17	29,06	18,1	22,5	44,6	55,4
"	из карб.	800	15	38,37	25,17	26,32	18,1	20,3	47,1	52,9
"	кон-та	800	30	37,38	22,88	27,18	16,5	21,0	43,8	56,2
"		1100	15	40,08	30,55	21,41	22,0	18,3	54,4	45,6
"		1100	30	38,42	36,61	15,61	26,4	12,2	68,2	31,7
108	Основность (расч.)	—	—	50,35	48,27	20,30	34,8	15,7	69,1	30,9
"	1,2	800	30	53,53	60,72	12,75	43,6	9,9	81,6	18,6
"	1,2	900	30	53,03	59,80	12,97	43,0	10,0	81,2	18,8
"	1,2	1000	30	53,85	63,01	11,03	45,3	8,6	84,0	16,0
"	1,2	1100	30	53,03	59,80	12,97	43,0	10,0	81,2	18,8
114	3,5	—	—	44,79	45,16	15,87	32,5	12,3	72,6	27,4
"	3,5	800	30	49,41	58,43	9,54	42,0	7,4	85,0	15,0
"	3,5	900	30	49,41	59,35	8,68	42,7	6,7	87,2	13,8
"	3,5	1000	30	51,38	63,46	7,40	45,6	5,7	88,9	11,1
"	3,5	1100	30	47,78	58,89	6,99	42,2	5,4	88,6	11,4



Таким образом, можно считать, что наиболее глубокие химические преобразования имеют место при термообработке агломерата из карбонатного концентрата и высокоофлюсованного. Вместе с тем, в окисном агломерате происходят значительные изменения уже при термообработке в конце спекания (увеличение количества Mn в Mn_3O_4 на 3,4%), для карбонатного агломерата этот вариант термообработки почти не дает эффекта, а для офлюсованных он мало отличается от варианта термообработки после окончания спекания.

Исследование влияния температуры и длительности термообработки на структуру и фазовый состав агломератов проводилось, как указывалось выше, при нагреве их в печи по второму варианту — после завершения спекания (табл. 3).

Данные этих исследований свидетельствуют о том, что увеличение времени выдержки с 15 до 30 минут, как и повышение температуры термообработки с 800° до 1100° увеличивает степень перехода манганозита в гаусманит в окисном и карбонатном агломерате. Особенно интенсивному окислению подвергался карбонатный агломерат при температуре 1100° и выдержке 30 мин. — повышение содержания Mn в Mn_3O_4 в этих условиях термообработки составило 23,6% (абс.).

В офлюсованных агломератах увеличение температуры термообработки с 800° до 1000° дало ту же закономерность перераспределения марганца в окислах, а дальнейший подъем температуры до 1100° сопровождался обратным незначительным снижением содержания Mn в Mn_3O_4 , т. е. наблюдался процесс восстановления его до MnO; это вполне объяснимо, учитывая возможность протекания восстановительных процессов в микрообъемах вблизи догорающих частичек коксика и подтверждается минералогическим анализом термообработанных офлюсованных агломератов [3].

Таким образом, в результате проведенного исследования установлены закономерности влияния режимов и вида термообработки на химические преобразования в марганцевых агломератах.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 2.IV.1975.

3. პეროვა, ტ. ზაბიშ, ჯ. რუხაძე, ე. შათირიშვილი

ქიმიური გარდაქმნების გამოკვლევა მანგანუმის აგლომერატების თერმული დამუშავების დროს

რეზიუმე

ლაბორატორიულ სააგლომერაციო დანადგარზე ჩატარებულია ქიათურის დაქანებული და კარბონატული კონცენტრატებისაგან დამზადებული მანგანუმის აგლომერატებისა და დაფლუსებული შენაცხობის თერმული დამუშავება შესაცხობ ფენაზე ბუნებრივი აირის დაწვით (შეცხობის ბოლოს და შეცხობის შემდეგ — 2 წთ.), აგლომერატებში ქიმიურ და სტრუქტურულ გარდაქმნებზე ტემპერატურისა და თერმული დამუშავების ხანგრძლივობის გავლენის შესასწავლად ჩატარდა ნიმუშების გამოწვა ლაბორატორიულ ღუმელებში 800° — 1100° ტემპერატურებზე, 15 და 30 წთ. დაყოვნებით. ქიმიური გამოკვლევებით შესწავლილია მანგანუმის აგლომერატების სახისა და რეჟიმის გავლენა მანგანუმის განაწილებაზე მის ქანგეულებში. დადგენილია, რომ შედარებით ღრმა ქიმიური გარდაქმნები ხდება თერმული დამუშავებისას

კაზმის შეცხოვის დამთავრების შემდეგ, რაც გამოიხატება MnO მეორადი და-
ქანგვით Mn_3O_4 -მდე. ეს პროცესები მომეტებულად გვხვდება კარბონატული
და დაფლუსებული აგლომერატებში. თერმული დამუშავების ტემპერატურისა
და დროის გაზრდა ხელს უწყობს დაქანგვითი პროცესების განვითარებას, მაგ-
რამ დაფლუსებულ აგლომერატებში შეიმჩნევა Mn_3O_4 -ის მეორადი აღდგენა
 MnO -ად, რაც დასტურდება ქიმიური და მინერალოგიური ანალიზით.

V. V. PEROVA, T. N. ZAGYU, D. A. RUKHADZE, E. G. SHATIRISHVILI

STUDIES OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS AT HEAT TREATMENT OF MANGANESE AGGLOMERATES

Summary

Heat treatment (at the end of sintering or after sintering—2min) of manganese agglomerates, obtained from oxydic and carbonate Chiaturi concentrates, and also of fluxed cakes was carried out in a laboratory agglomeration bowl by burning of the natural gas above the sintered layer. To establish the effect of temperature and of the duration of heat treatment on chemical and structural transformations in agglomerates, specimens were annealed in the laboratory furnace at the temperatures 800° — 1100° and heating for 15 and 30 min. Specimens of agglomerates of the both versions of heat treatment were subjected to a specific chemical study, permitting to find the regularity of redistribution of manganese over its oxides depending on the annealing regimes. It was established that deeper chemical transformations occur at the heat treatment after the end of sintering and represent the reverse oxidation of a part of MnO into Mn_3O_4 and this process is more developed in carbonate and fluxed agglomerates. An increase of the time and temperature of heat treatment promotes the oxidation process, however, in fluxed agglomerates at $1100^{\circ}C$ one observes a tendency to the secondary reduction of Mn_3O_4 into MnO , the process confirmed, in addition to the chemical analysis, by the mineralogical one.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Георгиев А. Н., Похвиснев А. И., Вегман Е. Ф. Сталь, 5 (1967).
2. Кекелидзе М. А., Перова В.В. Сообщения АН ГССР, т. XVII, 10 (1956).
3. Рухадзе Д. А., Сигуа Т. И., Перова В. В., Загю Т. Н., Шатиришвили Э. Г. Сб.: «Марганец», Груз. НИИНТИ, Тб. (1975).
4. Загю Т. Н., Перова В. В. Сообщения АН ГССР, 60, 3 (1970).
5. Перова В. В., Загю Т. Н., Кекелидзе М. А. Сб.: Переработка железных и марганцевых руд Закавказья, Тб., изд. «Мецниереба», 1975.
6. Перова В. В. Сб.: «Марганец», ИНТИИП, Тб., I, 1963.

УДК 546.666

Н. В. МЗАРЕУЛИШВИЛИ, В. П. НАТИДЗЕ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОНОВ ЭРБИЯ С КАРБОНАТАМИ НАТРИЯ И ЦЕЗИЯ

В настоящем исследовании, являющемся продолжением работ по изучению условий образований и физико-химических свойств карбонатов редкоземельных элементов, приводятся данные о реакции взаимодействия нитрата эрбия с карбонатами натрия и цезия в широком интервале соотношений реагирующих компонентов. В работе особое внимание уделяется выяснению влияния исходной концентрации ионов эрбия, природы катиона, входящего в состав осадителя, и температуры реакционной смеси на ход реакции и состав образующихся соединений.

Исследование проводилось с целью пополнения имеющихся сравнительно немногочисленных сведений по этому вопросу [1—4]. Методика исследования аналогична описанной в работе [5].

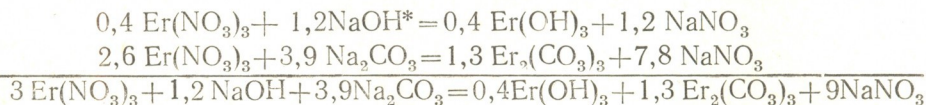
Результаты изучения системы $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при различной исходной концентрации ионов Er^{3+} методом остаточных концентраций и измерения рН представлены в таблице 1, где отношения $\text{CO}_3^{2-} : \text{Er}^{3+}$ в исходном растворе и осадке обозначены через n и n_1 соответственно.

Выделенные соединения подвергались химическому, термогравиметрическому и ИК-спектроскопическому анализу.

Согласно полученным данным, во всех системах в первой стадии процесса до достижения эквивалентной точки выделяется нерастворимый основной карбонат эрбия, на что указывает величина отношений в осадке $\text{CO}_3^{2-} : \text{Er}^{3+} \approx 1,3$.

Образование основной соли на диаграмме отражается расхождением теоретической и экспериментальной линий осаждения ионов эрбия. В качестве примера (рис. 1) приведены кривые осаждения ионов эрбия в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при исходной концентрации $\text{Er}^{3+} = 0,025$ г—ион/л. Состав соли до $n < 1,5$, согласно данным анализа твердой фазы, отвечает формуле $\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, для которой найдено, %: $\text{Er} = 56,14$; $\text{OH}^- = 2,35$; $\text{CO}_3^{2-} = 26,17$; $\text{H}_2\text{O} = 15,34$; вычислено, %: $\text{Er} = 56,30$; $\text{OH}^- = 2,29$; $\text{CO}_3^{2-} = 26,26$; $\text{H}_2\text{O} = 15,15$.

Процесс образования основного карбоната эрбия $\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ можно выразить следующими уравнениями:



* Гидроксильные ионы в системе образуются вследствие гидролиза раствора углекислого натрия.

Данные по растворимости и pH в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (25°C)

n	Найдено Er^{3+} в растворе, г-ион/л	n_1	pH	Найдено Er^{3+} в растворе, г-ион/л	n_1	pH	Состав твердой фазы	n	Найдено Er^{3+} в растворе, г-ион/л	n_1	pH	Состав твердой фазы
$C_{\text{Er}^{3+}}\text{—}0,005$ г-ион/л				$C_{\text{Er}^{3+}}\text{—}0,0125$ г-ион/л				$C_{\text{Er}^{3+}}\text{—}0,025$ г-ион/л				
0,50	0,0031	1,30	6,1	0,0075	1,28	6,3	$\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	0,50	0,00146	1,26	6,4	$\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
1,00	0,0013	1,32	6,2	0,0030	1,31	6,4		1,00	0,00060	1,31	6,5	
1,25	—	1,25	6,3	0,0009	1,33	6,5		1,25	0,00013	1,32	6,5	
1,50	—	1,50	6,4	—	1,50	6,8	$\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	1,50	—	1,50	6,7	$\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
2,00	—	1,51	8,1	—	1,52	8,4		2,00	—	1,60	8,1	
2,50	—	1,53	8,5	—	1,54	9,7	Осадок переменного состава	2,50	0,0002	1,74	9,7	Осадок переменного состава
3,00	—	1,55	8,8	—	1,56	9,9		3,00	0,0007	1,78	9,8	
4,00	—	1,55	9,0	—	1,60	9,9		4,00	0,0010	2,00	9,9	
5,00	—	1,57	9,5	—	2,04	10,0		5,00	0,0020	2,10	9,9	
10,00	—	1,68	—	0,0006	2,05	—		8,00	0,0114	2,35	11,0	
40,00	—	2,01	—	0,0125	—	—	13,00	0,0250	—	—	$\text{Na}_3[\text{Er}(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
100	0,0050	—	—	—	—	—						

Выделение в системе $\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} < 1,5$ подтверждается также данными инфракрасной спектроскопии, ИК-спектр соли, предварительно обезвоженной при 250°C , снятый на UR-20 в КВг, характеризуется полосой поглощения в области 3400 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям ОН-группы основной соли.

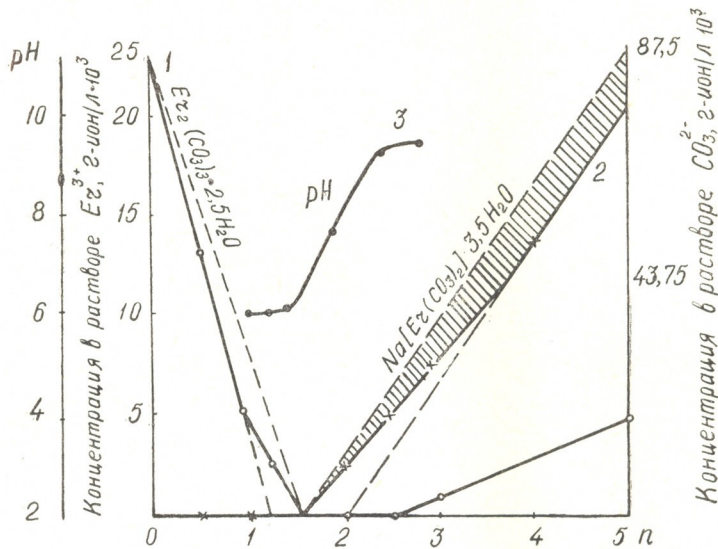


Рис. 1. Изменение концентрации Er^{3+} (1), CO_3^{2-} (2) и величины pH (3) в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Согласно результатам термогравиметрических исследований (рис. 2), при нагревании основного карбоната эрбия в интервале температур $60\text{—}240^\circ\text{C}$ происходит дегидратация соли, которой на термогравиграмме соответствует резко выраженный эндотермический эффект.

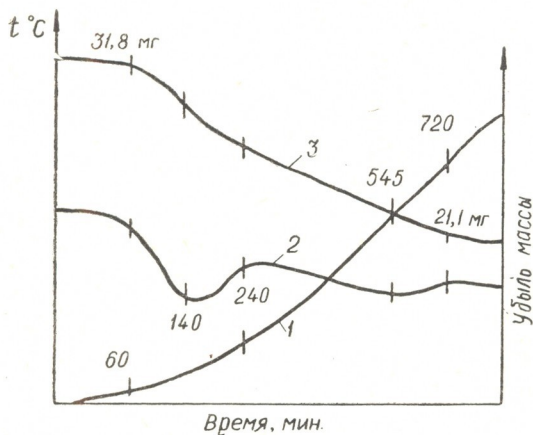
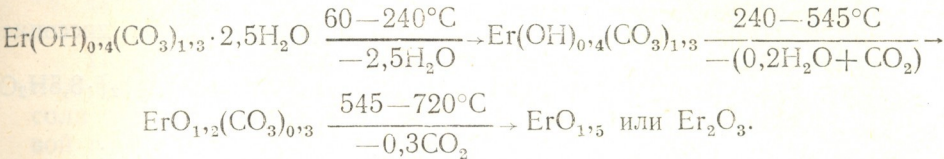


Рис. 2. Термогравиграмма $\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. 1—простая запись, 2—дифференциальная запись, 3—убыль массы

факт. Дальнейшее нагревание образца приводит к разложению соли с выделением углекислого газа и 0,2 молекулы воды, образующейся при переходе гидрокарбоната эрбия в оксикарбонат. При разложении основного карбоната эрбия происходит и процесс кристаллизации соли. Эти два процесса, разложение и кристаллизация, характеризующиеся противоположными эффектами, частично перекрывают друг



друга, вследствие чего на термограмме появляется слабо выраженный экзотермический эффект. Полная декарбонизация соли и образование конечного продукта разложения Er_2O_3 происходит при прокаливании ее до 720°C . Термическое разложение $\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ можно выразить следующей схемой:



Во второй стадии реакции происходит взаимодействие образующейся в системе основной соли с новой порцией углекислого натрия и выделение нормального карбоната эрбия. Соль указанного состава образуется при эквимольных соотношениях реагирующих веществ, в связи с чем на графике (рис. 1) при $n=1,5$ теоретическая и практическая линии осаждения ионов эрбия совпадают.

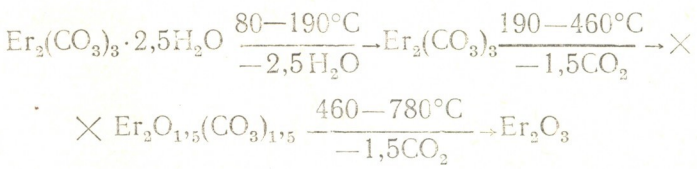
Процесс образования нормального карбоната эрбия можно выразить следующим уравнением: $10\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 + 4\text{NaOH}$.

Результаты измерения величины рН в равновесных растворах подтверждают образование в системах нормального карбоната эрбия.

13905 Приводим результаты химического анализа $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, для которой найдено, %: Er—60,00; CO_3^{2-} —31,92; H_2O —8,08; вычислено, %: Er—59,78; CO_3^{2-} —32,17; H_2O —8,05.

Согласно данным термогравиметрического исследования, при нагревании $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ до 190°C происходит потеря всей кристаллизационной воды, дальнейшее повышение температуры приводит к постепенной декарбонизации соли. Процесс разложения заканчивается при 780°C .

Ниже представлены результаты термической диссоциации в виде схемы:



В третьей стадии, начинающейся при $n > 1,5$, происходит постепенное внедрение молекулы карбоната натрия в молекулу карбоната эрбия и выделение осадков переменного состава. В связи с этим величина n_1 постепенно увеличивается и достигает значения, отвечающего образованию комплексной соли состава $\text{Na}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ при $n = 4, 5$ и 4 в системах с исходной концентрацией Er^{3+} 0,005; 0,0125 и 0,025 г-ион/л соответственно.

Приводим результаты химического анализа $\text{Na}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, для которой найдено, %: Na—6,48; Er—47,16; CO_3^{2-} —33,83; H_2O —12,53; вычислено, %: Na—6,47; Er—47,08; CO_3^{2-} —33,77; H_2O —12,68.

Процесс перехода нормального карбоната эрбия в комплексный карбонат и формирование последнего четко отражаются на диаграм-

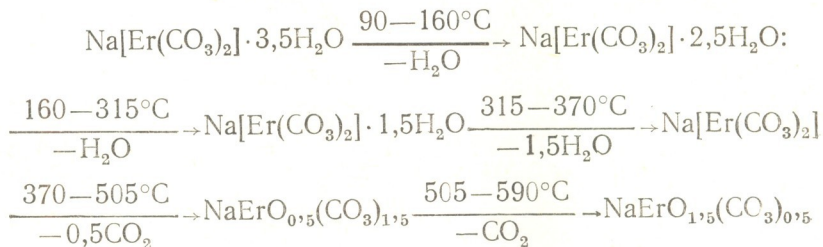


ме, где экспериментальная кривая осаждения нормального карбоната эрбия отклоняется от теоретической линии.

При нагревании комплексной соли $\text{Na}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ до температуры 370°C происходит отщепление всей кристаллизационной воды. Дальнейшее повышение температуры приводит к неполной декарбонизации безводной соли.

Аналогичные результаты получены и при термической диссоциации комплексных карбонатов диспрозия и неодима [6, 7].

Приводим схему термического разложения $\text{Na}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$:



или $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$.

На четвертой стадии реакции происходит дальнейшее внедрение Na_2CO_3 в молекулу комплексного карбоната эрбия и образование растворимого карбонатного комплекса. О растворении осадка свидетельствует появление в равновесных растворах ионов эрбия, содержание которых с увеличением значения μ увеличивается. Полное растворение осадка, т. е. количественный переход нерастворимого карбоната эрбия в растворимый комплекс, происходит при $\mu=100$; 40 и 13 в системах с исходной концентрацией $\text{Er}^{3+}=0,005$; 0,0125 и 0,025 г-ион/л соответственно.

Процесс образования растворимого комплексного карбоната эрбия можно выразить следующей реакцией:



Полученный растворимый комплексный карбонат нестоек, со временем он разлагается на карбонат натрия и нерастворимую соль $\text{Na}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, с увеличением концентрации исходных растворов, процесс внедрения молекул осадителя в осадок карбоната эрбия ускоряется.

Изучение реакции образования карбонатов эрбия проводилось также при постоянной исходной концентрации $\text{Er}^{3+}=0,025$ г-ион/л и переменной температуре реакционной смеси (10, 25, 50 и 80°C).

С повышением температуры, в связи с увеличением степени гидролиза карбоната натрия, предполагалось выделить основные соли различного состава. Однако ввиду буферного действия образующейся в системе смеси — карбоната и бикарбоната натрия, при всех исследуемых температурах выделена соль состава $\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Следовательно, с изменением температуры реакционной смеси механизм образования карбоната эрбия не меняется*.

* График, отражающий результаты исследования, не приводится в связи с полной аналогией с представленным на рис. 1.

Результаты исследования реакции взаимодействия азотнокисло-го эрбия с карбонатом цезия, представленные на рис. 3, показывают, что в первой стадии реакции, в отличие от аналогичной системы с карбонатом натрия, образуется нормальный карбонат эрбия, в связи с чем на диаграмме теоретическая и экспериментальная линии осаждения ионов эрбия совпадают.

По данным анализа твердой фазы состав выделенной соли при $p=1,5$ отвечает формуле $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Образование указанной соли подтверждается также данными pH. На диаграмме излом кривой при $p=1,5$ отвечает составу нормального карбоната. За эквивалентной точкой, аналогично предыдущим системам, выделяется дикарбонат цезия. Состав указанной соли отвечает формуле $\text{Cs}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, для которой найдено, %: Cs—27,92; Er—35,40; CO_3^{2-} —24,83; H_2O —11,8, вычислено, %: Cs—28,02; Er—35,27; CO_3^{2-} —25,30; H_2O —11,41.

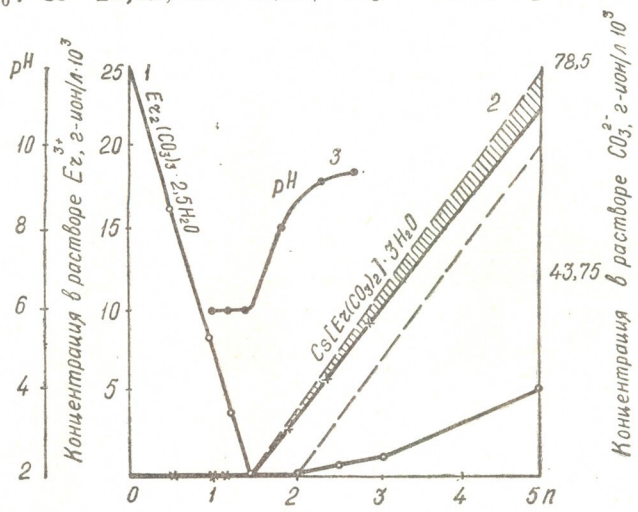


Рис. 3 Изменение концентрации Er^{3+} (1), CO_3^{2-} (2) и величины pH (3) в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Образование дикарбоната эрбия отражается на диаграмме (рис. 3), где экспериментально полученная кривая отклоняется от теоретической линии осаждения нормального карбоната эрбия.

При нагревании $\text{Cs}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до 600°C теряется вся кристаллизационная вода и происходит неполная декарбонизация соли. Конечным продуктом термического разложения при 900°C является $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cs}_2\text{CO}_3$. Состав полученной окисоли подтвержден химическим анализом. По результатам анализа в прокаленной соли соотношение $\text{CO}_3^{2-}:\text{Er}^{3+} = 0,5$. Потеря массы при прокаливании также свидетельствует о получении оксикарбоната цезия вышеуказанного состава.

Образование второй комплексной соли $\text{Cs}_3[\text{Er}(\text{CO}_3)_3]$ начинается при $p=2,5$ и заканчивается значительно позже (при $p=20$), чем в системе с карбонатом натрия.

По полученным результатам можно заключить, что с изменением катиона осадителя Na^+ на Cs^+ , склонность к образованию основной соли эрбия уменьшается.

Сопоставление результатов исследования систем $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{M}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Cs}$) показывает, что на механизм образования

карбонатов эрбия существенное влияние оказывает природа катиона, входящего в состав осадителя, и соотношение реагирующих веществ. Последнее является основным регулирующим фактором для получения карбонатов эрбия заданного состава.

Институт физической и
органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 17.III.1975

ბ. მზარეულიშვილი, ვ. ნათიძე

ნახტიშვილსა და ცაიშვილის კარბონატების ურთიერთქმედება ერბიუმის იონებთან

რეზიუმე

კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{—M}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (M—Na, Cs) სისტემები ერბიუმის იონების საწყისი კონცენტრაციისა, სარეაქციო ნარევის ტემპერატურისა და მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობისაგან დამოკიდებულებით.

დადგენილია, რომ ერბიუმის ნიტრატსა და ნატრიუმის კარბონატს შორის ურთიერთქმედების რეაქცია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციისა და ტემპერატურის ფართო ზღვრებში ოთხ საფეხურად მიმდინარეობს და თანმიმდევრულად წარმოიქმნება $\text{Er}(\text{OH})_{0,4}(\text{CO}_3)_{1,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ და $\text{Na}_3[\text{Er}(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{—Cs}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ სისტემაში ერბიუმის კარბონატის წარმოქმნის პროცესი ფუძე კარბონატის გამოყოფის გარეშე მიმდინარეობს. ურთიერთქმედების რეაქცია სამ საფეხურად მიმდინარეობს და თანმიმდევრულად წარმოიქმნება $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\text{Er}(\text{CO}_3)_3]$.

ნაჩვენებია, რომ ერბიუმის კარბონატის წარმოქმნის მექანიზმზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს საწყისი ნარევი მორეაგირე ნივთიერებათა თანაფარდობა; ეს უკანასკნელი წარმოადგენს ერთ-ერთ ძირითად მარეგულირებელ ფაქტორს მოცემული შედგენილობის ერბიუმის კარბონატის მისაღებად.

მიღებული ნაერთების ინდივიდუალობა დადასტურებულია ქიმიური, თერმული და ინფრაწითელი სპექტრული ანალიზის მეთოდებით.

N. V. MZAREULISHVILI, V. P. NATIDZE

ON INTERACTION OF ERBIUM IONS WITH SODIUM AND CESIUM CARBONATES

Summary

The reaction of interaction of erbium nitrate with sodium and cesium carbonates was studied by the method of residual concentrations and pH measurements in a wide range of ratios of reacting components. Studies were carried out at different temperatures of the reaction mixture and the initial concentration of Er^{3+} ions.

The results of studies of the system $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ permits to conclude that at all the studied concentrations of the reacting substances and the initial temperature of the reaction mixture interaction of Er with sodium carbonate proceeds in four stages with the formation of successively insoluble erbium salts $\text{Er}(\text{OH})_{0.4}(\text{CO}_3)_{1.3} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ and the soluble complex salt $\text{Na}_3[\text{Er}(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

In the system $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cs}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, in difference from the analogous system with sodium carbonate, the basic sodium carbonate could not have been isolated. Hence, in a given system the interaction of Er^{3+} ions with cesium carbonate proceeds in three stages with the successive formation of the compounds: $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}[\text{Er}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\text{Er}(\text{CO}_3)_3]$.

Individuality of the isolated compounds was confirmed by the data of chemical and thermographic analyses of solid phases, while the formation of the basic salt by IR-spectroscopic method as well.

It is established that the mechanism of interaction of Er^{3+} ions with CO_3^{2-} ions considerably affected by the ratios of the reacting components. The latter is the principal regulating factor for obtaining erbium carbonates with a given composition.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Charles R. G., J. Inorg. and Nucl. Chem., 27, 1489 (1965).
 2. Целик И. Н., Шварцман В. Я., Федоренко В. Д. ЖНХ, т. XIII, I, 106 (1968).
 3. Целик И. Н., Дейнека Г. Ф., Федоренко В. Д., Шварцман В. Я. ЖНХ, т. XIV, 9, 2356 (1969).
 4. Fromage Francine, Gorron Roland, C. r. Acad. Sci. 263, 7, 528 (1966).
 5. Мзареулишвили Н. В., Давиашвили Е. Г. Сообщения АН ГССР, 2, 351 (1968).
 6. Мзареулишвили Н. В. Сб.: Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Изд. «Мецниереба», Тб., 138 (1970).
 7. Мзареулишвили Н. В. Сообщения АН ГССР, 3, 593 (1972).
-

УДК 546.161

Н. Г. ГОГАДЗЕ

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СИСТЕМАХ «ФТОРИД ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ — ФТОРИД Р.З.Э.»

Известно, что твердые растворы с кубической структурой типа флюорит, которой обладают фториды щелочноземельных металлов, являются хорошими матрицами, а Р.З.Э. — активаторами. На основе фторидов указанных элементов был получен оптический квантовый генератор [1].

В связи с этим возрос интерес к исследованию двойных систем фторидов щелочноземельных элементов со фторидами Р.З.Э. Уже имеются отдельные публикации [2,3], касающиеся рентгенофазового анализа систем $\text{CaF}_2\text{—LnF}_3$, $\text{SrF}_2\text{—LnF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{—LnF}_3$ (где Ln—Р.З.Э.). Диаграммы плавкости были изучены в системах $\text{BaF}_2\text{—LnF}_3$, $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{—YbF}_3$. [4].

На основании данных дифференциально-термического, рентгенофазового анализов и анализа микрошлифов нами построены диаграммы состояния систем $\text{CaF}_2\text{—LnF}_3$ (где Ln—La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er и Yb) [5]. Сопоставление указанных работ с опубликованными [2—4]

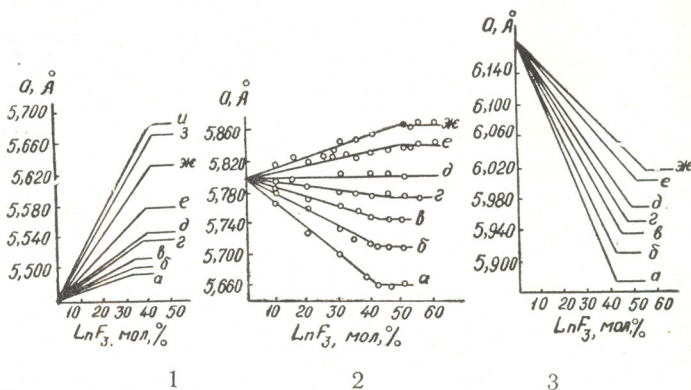


Рис. 1. Изменение параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{CaF}_2/\text{LnF}_3$ в зависимости от концентрации LnF_3 : а— $\text{CaF}_2/\text{LnF}_3$; б— $\text{CaF}_2/\text{YbF}_3$; в — $\text{CaF}_2/\text{TuF}_3$; г — $\text{CaF}_2/\text{ErF}_3$; д — $\text{CaF}_2/\text{HoF}_3$; е— $\text{CaF}_2/\text{GdF}_3$; ж— $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$; з— $\text{CaF}_2/\text{CeF}_3$; и— $\text{CaF}_2/\text{LaF}_3$

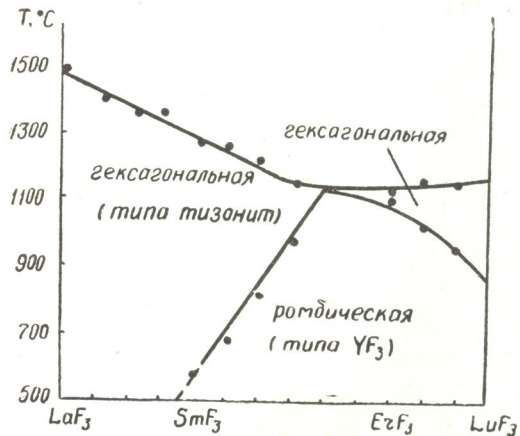
Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{SrF}_2/\text{LnF}_3$ в зависимости от концентрации LnF_3 : а— $\text{SrF}_2/\text{LuF}_3$; б— $\text{SrF}_2/\text{HoF}_3$; в — $\text{SrF}_2/\text{GdF}_3$; г — $\text{SrF}_2/\text{SmF}_3$; д— $\text{SrF}_2/\text{NdF}_3$; е— $\text{SrF}_2/\text{CeF}_3$; ж— $\text{SrF}_2/\text{LaF}_3$

Рис. 3. Изменение параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{BaF}_2/\text{LnF}_3$ в зависимости от концентрации LnF_3 : а— $\text{BaF}_2/\text{LuF}_3$; б— $\text{BaF}_2/\text{HoF}_3$; в — $\text{BaF}_2/\text{GdF}_3$; г — $\text{BaF}_2/\text{SmF}_3$; д — $\text{BaF}_2/\text{NdF}_3$; е— $\text{BaF}_2/\text{CeF}_3$; ж— $\text{BaF}_2/\text{LaF}_3$

дает возможность установить закономерность изменения параметров элементарных ячеек в твердых растворах, областей существования отдельных фаз и соединений в системах $\text{MeF}_2\text{—LnF}_3$ в зависимости от увеличения заряда в ряду Ca—Sr—Ba , от величины ионных радиусов Р.З.Э. и от структурных характеристик трифторидов Р.З.Э.

Во всех системах $\text{MeF}_2\text{—LnF}_3$ твердые растворы с кубической структурой типа флюорит образуются на основе фторидов щелочноземельных металлов, а твердые растворы с гексагональной структурой — на основе фторидов Р.З.Э. Области существования твердых растворов в системах меняются с увеличением ионного радиуса Р.З.Э. в ряду Ca—Sr—Ba растворимость LnF_3 и MeF_2 повышается. Наибольших величин она достигает в системе $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ (55% мол. LaF_3), а наименьших — в $\text{CaF}_2\text{—LuF}_3$ (32% мол. LuF_3). Параметры элементарных ячеек твердых растворов со структурой флюорита увеличиваются при замещении Ca^{2+} на Ln^{3+} (рис. 1) При замещении Ba^{2+} на Ln^{3+} они уменьшаются (рис. 3). Промежуточным является Sr^{2+} (рис. 2). С ростом концентрации LnF_3 размеры указанных ячеек в системах с LaF_3 и CeF_3 повышаются, а в системах с SmF_3 , GdF_3 , HoF_3 , LnF_3 — уменьшаются, при замещении же Sr^{2+} на Nd^{3+} они не изменяются.

Рис. 4. Температура плавления и полиморфного превращения трифторидов редкоземельных элементов



В процессе образования твердых растворов на основе фторидов Р.З.Э. ионы последних замещаются ионами щелочноземельных элементов. Замещение Ln^{3+} ионами Ba^{2+} вызывает увеличение параметров элементарных ячеек, а ионами кальция — уменьшение; в случае Sr^{2+} они практически постоянны.

По нашим наблюдениям, в системе $\text{MeF}_2\text{—LnF}_3$ с изменением структурных характеристик фторидов Р.З.Э., исследованных в работе [6], меняются типы диаграмм состояния с фторидами щелочноземельных элементов (рис. 4).

Из рисунка видно, что структурный тип тизонита сохраняется от лантана до неодима включительно. Начиная с самария, трифториды редкоземельных элементов претерпевают полиморфные превращения и имеют структуру высокотемпературную — гексагональную, типа тизонита, и низкотемпературную — ромбическую, типа фтористого иттрия. Начиная с гольмия, высокотемпературная модификация приобретает структуру, отличную от тизонита. Для иллюстрации на рис. 5 приводятся дифрактограммы NdF_3 и высокотемпературного YbF_3 .

Диаграммы состояния систем фторида кальция со фторидами ред-
 коземельных элементов с гексагональной структурой идентичны, с
 эвтектического типа, с двумя областями твердых растворов. Фторид
 кальция, помимо твердых растворов, образует с диморфными фтори-
 дами от самария до эрбия включительно, соединение $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{LnF}_3$. Со
 фторидом иттербия, который имеет гексагональную структуру, соеди-
 нение не образуется, т. к. по типу он отличается от тизонита. В систе-
 ме $\text{BaF}_2 - \text{YbF}_3$ выявлены два соединения состава $3\text{BaF}_2 \cdot 2\text{YbF}_3$ и

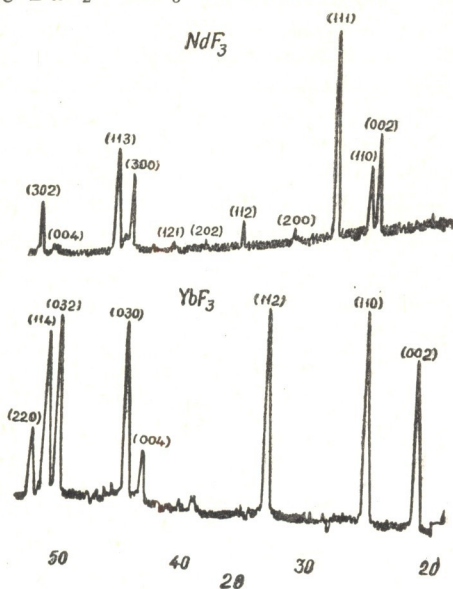


Рис. 5. Дифрактограммы структуры
 тизонита NdF_3 и высокотемпера-
 турной модификации YbF_3

$\text{BaF}_2 \cdot 2\text{YbF}_3$, образование которых, вероятно, зависит от величины
 заряда и ионного радиуса бария.

В этом направлении интересны диаграммы состояния со фтори-
 дом стронция, являющимся промежуточным между кальцием и ба-
 рием.

Как показывает сопоставление результатов нашей работы [5] с
 опубликованными [2—4], в системах $\text{MeF}_2 - \text{LnF}_3$ наблюдается измене-
 ние типа диаграмм в зависимости от структуры трифторидов Р.З.Э.

Учитывая зависимость изменения параметров элементарных ячеек
 в твердых растворах, областей существования отдельных фаз и соеди-
 нений от увеличения заряда, величины ионных радиусов и структурных
 характеристик компонентов системы, можно по методу подобия прог-
 нозировать состав веществ с заранее заданными свойствами.

Институт неорганической химии
 и электрохимии АН ГССР

Поступило 3.II.1975

Б. გობაძე

ზოგირითი კანონზომიერებანი სისტემებში «ტუტამიწა მებალის ფტორიდი —
 იზონიტოწა ელემენტის ფტორიდი»

რეზიუმე

დიფერენციალურ-თერმული, რენტგენოფაზური ანალიზის მონაცემების
 და მიკროშლიფების ანალიზის შედეგებით აგებულია მდგომარეობის დიაგრა-

მეტი სისტემებში $\text{CaF}_2\text{—LnF}_3$, სადაც $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er}$ და Yb მიღებული დიაგრამები ლიტერატურულ მონაცემებთან შედარებისას სისტემებში $\text{SrF}_2\text{—LnF}_3$ და $\text{BaF}_2\text{—LnF}_3$ იშვიათი ელემენტების სტრუქტურულ ფორმასთან და კომპლექსარმოქმნის უნართან რიგში — Ca—Sr—Ba იძლევა შესაძლებლობას გამოვიყვანოთ ზოგიერთი კანონზომიერებანი სისტემებში $\text{MeF}_2\text{—LnF}_3$.

სისტემებში $\text{MeF}_2\text{—LnF}_3$ წარმოიქმნება კუბური და ჰექსაგონალური სტრუქტურის მყარი ხსნარები. იშვიათი ელემენტების იონის რადიუსის ზრდასთან და რიგში — Ca—Sr—Ba იშვიათი ელემენტების ფტორიდების ხსნადობა ტუტეში მეტალების ფტორიდებში იზრდება.

მყარი ხსნარების წარმოქმნისას Ca^{2+} -ის ჩანაცვლებით Ln^{3+} -ით ელემენტარული მესერის პარამეტრები იზრდება, Ba^{2+} -ის ჩანაცვლებით Ln^{3+} -ით კი მცირდება. SrF_2 სისტემებში LaF_3 და CeF_3 -თან ელემენტარული მესერის პარამეტრები იზრდება, NdF_3 -თან კი უცვლელი რჩება, ხოლო SmF_3 , GdF_3 , HoF_3 და LuF_3 — მცირდება.

Ln^{3+} -ის ჩანაცვლებით Ba^{2+} -ით მესერის პარამეტრები იზრდება, Ca^{2+} შემთხვევაში მცირდება, ხოლო Sr^{2+} შემთხვევაში პრაქტიკულად არ იცვლება.

CaF_2 დიმორფულ ფტორიდებთან (Sm -დან Er ჩათვლით) წარმოქმნის ნაერთს შედგენილობით $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{LnF}_3$, Yb -თან, რომლის სტრუქტურა ჰექსაგონალურია, მაგრამ განსხვავდება ტიზონიტის ტიპისაგან, ნაერთი არ წარმოიქმნება. BaF_2 , რომელსაც კომპლექსარმოქმნის უნარი ეზრდება, წარმოქმნის ორ ნაერთს — $3\text{BaF}_2 \cdot 2\text{YbF}_3$ და $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{YbF}_3$. აქედან გამომდინარე, კომპლექსარმოქმნის პროგნოზირებისას, სხვა ფაქტორებთან ერთად, უნდა გავითვალისწინოთ კომპონენტების სტრუქტურული ფორმა.

N. G. GOGADZE

SOME REGULARITIES IN THE SYSTEMS «FLUORIDES OF ALKALI-EARTH METALS—FLUORIDES OF R. E. E.»

Summary

On the basis of the data of differential—thermal, roentgenophase analyses and of the analysis of microsections the structural diagrams of the system $\text{CaF}_2\text{—LnF}_3$ (where $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er}$ and Yb) were constructed and that in comparison with the data of other authors gives a possibility to establish the following regularities in the systems $\text{MeF}_2\text{—LnF}_3$ (where $\text{Me}=\text{Ca, Sr, Ba}$ and $\text{Ln}=\text{R. E. E.}$).

In all the systems $\text{MeF}_2\text{—LnF}_3$ solid solutions of hexagonal and cubic structure are formed. With an increase of the ionic radius of R. E. E. in the row Ca, Sr, Ba the solubility of LnF_3 in MeF_2 is increased. The highest solubility is observed in the system $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ (55 mole% La), the lowest in the system $\text{CaF}_2\text{—LuF}_3$ (32 mole% LaF_3). The parameters of the unit cells of solid solutions with the structure of fluoride are increased at the replacement of Ca^{2+} by Ln^{3+} . At the substitution of Ba^{2+} for Ln^{3+}

they are decreased. Sr^{2+} is an intermediate one. With increasing concentration of LnF_3 the sizes of the mentioned cells are increased in the systems with LaF_3 and CeF_3 , while they are decreased in the systems with SmF_3 , GdF_3 , HoF_3 and LuF_3 . At the substitution of SrF_2 by NdF_3 they are not changed.

Calcium fluoride with dimorphic fluorides from Sm to Er inclusive forms the compound of the composition $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{LnF}_3$, with Yb fluoride having the hexagonal structure, but differs from that of tizonite type, the compound is not formed. In difference from CaF_2 in the system BaF_2 — YbF_3 two compounds are found of the composition $3\text{BaF}_2 \cdot 2\text{YbF}_3$ and $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{YbF}_3$.

The comparison of our experimental data with the published for the systems MeF_2 — LnF_3 shows that the change of the structural diagram type in the row of lanthanides coincides from the point of view of structure on the limiting elements of R. E. E. trifluorides.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Каминский А. А., Осико В. В., Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., **1**, 2049 (1965).
 2. Ипполитов Е. Г., Гарашина Л. С., Жигарновский Б. М. Докл. АН СССР, **173**, 101 (1967). Изв. АН СССР, сер. хим., **4**, вып. 2, 49 (1968).
 3. Соболев Б. П., Ипполитов Е. Г., Гарашина Л. С., Жигарновский Б. М. Изв. АН СССР, сер. неорган. матер. **1**, 362 (1965).
 4. Жигарновский Б. М., Ипполитов Е. Г., Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., **5**, 1806 (1969); **5**, 1598 (1969); **6**, 1182 (1970).
 5. Гогодзе Н. Г., Ипполитов Е. Г., Жигарновский Б. М. Ж. неорган. хим., **25**, 3318 (1970), **4** (1972), **17**, 576 (1972), **17**, **9**, 2588 (1972).
 6. Jones D. A., Shond W. A. J. Cryst. Growth, **2**, 361 (1968).
-

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ДУДК 541.124/128

Х. И. АРЕШИДЗЕ, М. К. ГАДЖИЕВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТИОФЕНОЛА, ФЕНИЛМЕТАНТИОЛА, ДИФЕНИЛСУЛЬФИДА И 1,3-ДИФЕНИЛТИАПРОПАНА-2 В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

В предыдущих работах [1—5] нами было показано, что природный алюмосиликат—гумбрин, широко используемый в нефтеперерабатывающей промышленности, способствует превращению алифатических и циклических тиоспиртов и тиоэфиров в соответствующие углеводороды и сероводород.

В развитие предыдущих работ в настоящем сообщении описываются превращения на гумбрине тиофенола, фенилметантиола, дифенилсульфида и 1,3-дифенилтиапропана-2, которые обнаружены в нефтепродуктах высокосернистых нефтей [6].

Для того, чтобы внести ясность в такой сложный процесс, как контактная очистка нефтепродуктов от вредных сероорганических соединений необходимо знать химизм реакций превращения отдельных представителей этих соединений в присутствии соответствующих контактов.

Необходимые для проведения работы сероорганические соединения были получены синтетическим путем.

Тиофенол получен восстановлением бензолсульфохлорида по методике [7].

Фенилметантиол синтезирован из хлористого бензила и тиомочевины [8], а дифенилсульфид приготовлен из тиофенола [9].

1,3-дифенилтиапропан-2 синтезирован из хлористого бензила и сульфида натрия по методике [8].

Константы исходных соединений представлены в таблице 1. Чистота жидких продуктов контролировалась хроматографически.

Как видно из таблицы 1, константы синтезированных соединений совпадают с данными литературы.

Опыты по превращению указанных веществ осуществлялись на установке проточного типа, описанной в работе [2], при температурах 200 и 400°C и объемной скорости 0,1 час⁻¹. Приведенные температурные пределы используются при очистке и обессеривании нефтепродуктов.

Во всех случаях контакта сероорганических соединений с гумбрином наблюдалось выделение сероводорода.

Индивидуальные соединения из жидкой части катализатора выделяли фракционированием.

Полученные кристаллы отжимали на пористой тарелке и перекристаллизовывали из спирта.

Кристаллический продукт, полученный при 200°C и 400°C превращением тиофенола и дифенилсульфида, обладал темп. плавления 155°C.

Наименование исходных веществ	Физические константы					
	данные для синтезированных соединений			данные литературы [10]		
	Т. кип. °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип. °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
Тиофенол	167,4	1,5890	1,0760	168,7	1,5893	1,0766
Фенилметантиол	193,9	1,5750	1,0541	195,0	1,5757	1,0544
Дифенилсульфид	293,5	1,6310	1,1005	295,0	1,6312	1,1100
1,3—дифенилтиапропан—2	Темп. пл. 48,9	—	—	Темп. пл. 49,1	—	—

Таблица 2

Результаты превращения тиофенола, фенилметантиола, дифенилсульфида и 1,3—дифенилтиапропана—2

Наименование продуктов превращения	Темп. опыта, °С	Пропущено исходного сырья, г	Получено жидкого и кристаллического катализата, % вес.	Соединения, выделенные из катализата	Количество, % вес. (от веса катализата)
Тиофенол	200	15	86,6	Бензол Тиофенол Тиантрен	39,2 36,9 9,0
	400	15	82,0	Бензол Тиофенол Тиантрен	40,0 13,0 26,0
Фенилметантиол	200	15	85,2	Толуол Фенилметантиол 1,3—дифенилтиапропан—2	21,9 54,0 9,0
	400	15	81,9	Толуол Фенилметантиол 1,3—дифенилтиапропан—2	58,0 22,0 —
Дифенилсульфид	200	15	86,0	Бензол Тиофенол Дифенилсульфид Тиантрен	7,7 3,1 61,2 8,5
	400	15	80,0	Бензол Тиофенол Дифенилсульфид Тиантрен	15,0 1,6 42,0 16,0
1,3—дифенилтиапропан—2	200	15	86,4	Толуол Фенилметантиол 1,3—дифенилтиапропан—2	34,0 22,0 24,0
	400	15	86,0	Толуол Фенилметантиол 1,3—дифенилтиапропан—2	57,0 23,2 —

Элементным анализом найдено, %: С—66,60, 66,58; Н—3,70, 3,69;
S—29,60, 29,61.

Вычислено, %: С—66,61; Н—3,73, S—29,66.

Полученные данные позволяют сделать заключение, что в результате превращения тιοфенола и дифенилсульфида в присутствии природного алюмосиликата — гумбрина, образуется бензол и тиантрен, притом с повышением температуры выход бензола и тиантрена повышается.

Кристаллы, идентифицированные при превращении фенилметантиола при 200°C, обладали темп. плавления 48,0°C (данные литературы 47,8). Элементным анализом найдено, %: С—78,39, 78,38; Н—6,51, 6,55; S—14,93, 14,95.

Вычислено, %: С—78,45, Н—6,58, S—14,97.

Превращением фенилметантиола при 200°C получен 1,3-дифенилтиапропан-2 и толуол, а при распаде 1,3-дифенилтиапропана-2 фенилметантиол и толуол. Повышение температуры опыта способствует в обоих случаях образованию, в основном, толуола.

Индивидуальные соединения, идентифицированные в катализатах тιοфенола, фенилметантиола, дифенилсульфида и 1,3-дифенилтиапропана-2, представлены в таблице 2.

Образование дибензилового эфира превращением бензилового спирта в присутствии гумбрина наблюдали в работе [11], а тиантрена — превращением тιοфенола над другим контактом [12].

Институт физической и органической химии

им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 25.XII.1974

პრ. არეშიძე, მ. ბაჯინიძე

თიოფენოლის, ფენილმეთანთიოლის, დიფენილსულფიდის და
1,3-დიფენილთიაპროპან-2-ის გარდაქმნები გუმბრინზე
რეზიუმე

აღრე შესრულებული სამუშაოების განვითარების მიზნით, გამოკვლეულია თიოფენოლის, ფენილმეთანთიოლის, დიფენილსულფიდის და 1,3-დიფენილთიაპროპან-2-ის გარდაქმნები გუმბრინზე.

გარდასაქმნელი გოგირდორგანული ნაერთები მიღებულია სინთეზური გზით. თხევადი პროდუქტების სისუფთავე მოწმდებოდა ქრომატოგრაფიულად.

აღნიშნული ნივთიერებების გარდასაქმნელად ცდები ტარდებოდა გამტარი ტიპის დანადგარზე, რომელშიც შექმნილია სარეაქციო არის მუდმივი ტემპერატურისა და ნედლეულის თანაბარი მიწოდების სიჩქარის პირობებში ატმოსფერული წნევისას.

აღნიშნული ნაერთების გარდაქმნა ჩატარებულია 200 და 400° და 0,1 საათი⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის პირობებში.

თიოფენოლის და დიფენილსულფიდის გარდაქმნისას 200 და 400° მიღებულია ბენზოლი და თიანტრენი, ტემპერატურის გაზრდა ზრდის უკანასკნელთა გამოსავლიანობას.

ფენილმეთანთიოლის გარდაქმნისას 200°-ზე მიღებულია 1,3-დიფენილთიაპროპან-2 და ტოლუოლი, ხოლო 1,3-დიფენილთიაპროპან-2-ის დაშლისას — ფენილმეთანთიოლი და ტოლუოლი.

ცდის ტემპერატურის გაზრდა, ორივე შემთხვევაში, ხელს უწყობს ძირითადად ტოლუოლის წარმოქმნას.

TRANSFORMATION OF THIOPHENOL, PHENYLMETHANETHIOL,
DIPHENYLSULPHIDE AND 1,3-DIPHENYLTHIAPROPANE-2 IN THE
PRESENCE OF THE NATURAL ALUMINOSILICATE

Summary

Developing the previous works in the present paper transformations of thiophenol, phenylmethanethiol, diphenylsulphide and 1,3-diphenylpropane-2 on gumbrin are described.

The transformed sulphurorganic compounds were obtained in the synthetic way. The purity of the liquid products was controlled chromatographically.

The experiments on transformations of the above-mentioned substances were carried out with the facility of the flowing type, providing practically constant temperature of the reaction space and the uniform rate of supply of the raw material at the atmospheric pressure.

Transformations of the above-mentioned compounds were carried out at the temperatures of 200° and 400°C and the bulk speed 0,1 hour⁻¹.

Transformation of thiophenol and diphenylsulphide at 200° and 400°C gave benzene and thianthrene and with the temperature rise the yield of the latter was increased.

Transformation of phenylmethanethiol at 200°C gave 1,3-diphenylthiapropane-2 and toluene, and at the decay of 1,3-diphenylthiapropane-2 phenylmethanethiol and toluene are obtained. Temperature rise of the experiment promotes, in the both cases, formation, in the main, of toluene.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К. Сообщения АН ГССР, 68, 2, 346 (1972).
2. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К. Нефтехимия, 14, 1, 134 (1974).
3. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К. Тезисы докладов XII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Изд. «Зинатие», Рига, 315 (1971).
4. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К. Тезисы докладов XIII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Изд. «Химия», 290 (1974).
5. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К. Каталитические превращения сероорганических соединений на алюмосиликатах. Изд. «Мецниереба», Тб., 1974.
6. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. Изд. «Химия», 19, 1971.
7. Adams R., Marvel C. S.. Org. Synth., Coll. 1, 505 (1937).
8. Общий практикум по органической химии. Изд. «Мир», 188, 189, 1965.
9. Mauther F, Ber., 39, 3594 (1906)
10. Айвазов Б. В., Петров С. М., Хайруллина В. Р., Япрынцева В. Г. Физико-химические константы сероорганических соединений. Изд. «Химия», 1964.
11. Самсонова И. Н., Мотина Н. И. Ж. общ. химии, 29, 7, 2275, (1959).
12. Тиц-Скворцова И. Н., Леонова А. И., Левина С. Я., Красева Е. А. Ж. общ. химии, 23, 303 (1953).

УДК 547.915.665.3

М. Д. АЛАНИЯ, Н. Ф. КОМИССАРЕНКО, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АСТРАГАЛОВ ФЛОРЫ ГРУЗИИ

Во флоре Грузии насчитывается 73 вида рода *Astragalus* L. — астрагал (сем. Leguminosae L.), относящихся к 25 секциям [1, 2]. Многие астрагалы используются как пищевые и технические растения [3], но в химическом и фармакологическом отношении они изучены сравнительно мало.

Учитывая сравнительно широкую распространенность и значительное содержание в них флавоноидов, для углубленного исследования нами отобраны: *Astragalus caucasicus*, *A. falcatus*, *A. galegiformis*, *A. kadshorensis*, *A. maximus*.

Выделение флавоноидов из астрагалов было сопряжено с большими трудностями, так как в них содержались смолистые вещества, по полярности аналогичные флавоноидам. Для получения суммы флавоноидов и индивидуальных компонентов из этих растений, нам пришлось подбирать разные варианты известных методов и подбирать новые условия [4, 5]. В результате получено 8 флавоноидных соединений.

По характеру УФ-спектров ($\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 350, 335, 325, 268 нм) и полос поглощения в ИК-области спектра (1660, 1620, 1657, 1635, 1640, 1580, 1550, 1515, 1530, 3400, 3030 cm^{-1}), а также по данным ЯМР-спектроскопии выделенные вещества отнесены к производным 2-фенилбензо- ν -пирона. Цианидиновой реакцией по Брианту и кислотным гидролизом показана их гликозидная природа.

Структура агликонов установлена на основании изучения физико-химических свойств как самих генинов, так и продуктов их щелочной деструкции и дезметилирования, ИК-, УФ-спектральным анализом с диагностическими реагентами и бумажной хроматографией.

В астрагалах нами найдены гликозиды — производные апигенина, кемпферола и изорамнетина. Углеводная часть гликозидов представлена L-рамнозой, D-ксилозой, D-глюкозой и D-галактозой.

Место присоединения сахарных остатков в исследуемых гликозидах устанавливали УФ- и ЯМР-спектроскопией гликозидов и их агликонов, ферментным, щелочным и ступенчатым кислотным гидролизом, исчерпывающим метилированием с последующим гидролизом и анализом полученных продуктов, а также периодатным окислением. Конфигурацию гликозидных связей определяли по методу В. Кляйна, модифицированному В. И. Литвиненко, И. П. Ковалевым [6—8].

Ниже приводим доказательство строения наиболее сложных по своей природе выделенных нами флавоноидов AF-1 и AC-1, подобно которым установлена структура и других гликозидов.

Гликозид AF-1 — $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{19}$, с т. пл. 187—189° легко гидролизует-ся 2% H_2SO_4 и дает 36% агликона, что указывает на его триозидную

природу. В углеводной части гидролизата обнаружены D-галактоза и L-рамноза.

Данные химического анализа и продукты щелочного гидролиза AF-1 подтверждены ЯМР-спектроскопией (табл. 1).

Получение продуктов щелочного и ферментативного гидролиза указывает на замещение положений 7 и 3 кемпферола, ферментативный гидролиз рамнодиастазой говорит о присутствии биозы по C₃. Устойчивость к гидролизу ферментным препаратом *Aspergillus oryzae* дает основание полагать, что терминальным сахаром является L-рамноза.

ИК-спектр монозида, полученного в результате ферментативного гидролиза, идентичен ИК-спектру 7-рамнозида кемпферола, выделенного от достоверного робинина. Сравнение величин молекулярного вращения монозида с фенол- α и β -L-рамнозидами фураноз и пираноз указывает на α -конфигурацию гликозидной связи и пиранозной формы его окисного цикла.

На основании вышеизложенного, структуру гликозида AF-1 можно представить как кемпферол-3-(β -D-рамнопиранозил)-7-O- α -L-рамнопиранозид (робинин).

Вещество AC-1 — C₃₃H₄₀O₁₉, с т. пл. 180—182° является новым флавоноидным гликозидом, названным нами асказидом. Количественным гидролизом он соответствует триозиду, что подтверждается интенсивностью поглощения в области коротковолновой полосы УФ-спектра. Из гидролизата получен агликон кемпферол (II), D-галактоза (IV), L-рамноза (III).

Доказательство структуры AC-1 представлено на схеме.

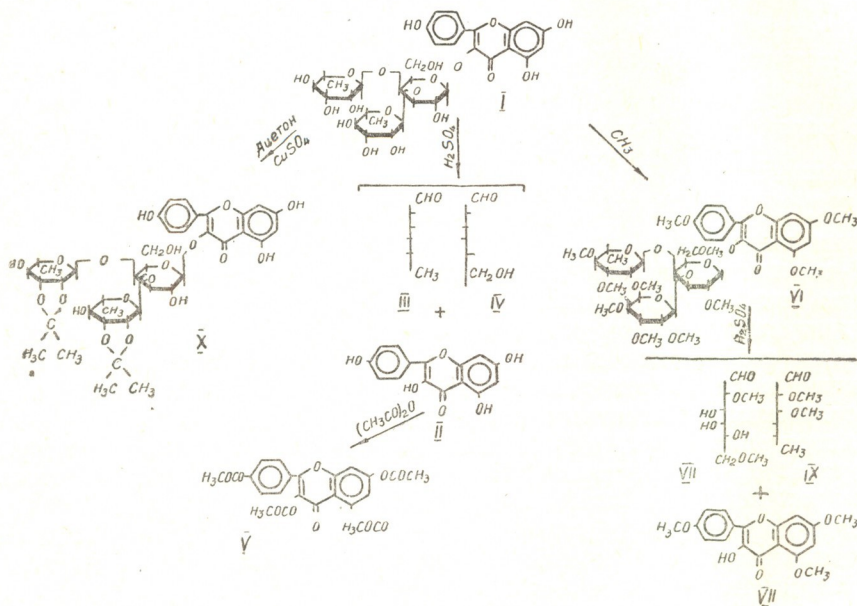


Схема химического превращения асказида (AC-1)

УФ-спектры с диагностическими реагентами указывают на замещение положения 3 в кемпфероле. В таком случае все три сахарных остатка гликозида соединены с агликоном в виде триозы, что подтверждается ЯМР-спектроскопией (табл. 1).

Таблица 1

Данные ЯМР-спектрального анализа флавоноидов из рода *Astragalus* L.

Содержание	Растворитель	Химсдвиги протонов в м. д.											
		H-6	H-8	H-2	H-6	H-5	H-3	-OCH ₃	-CH ₃	H-1	H-1''	H-1'''	5-OH
5-OH ТМС робинина (AF-1)	CCl ₄	д 6,78 J=2,5 гц	д 6,32 J=2,5 гц	д 7,97 J=8,5 гц	д 7,97 J=8,5 гц	д 6,82 J=8,5 гц	д 6,82 J=8,5 гц	—	1,18 (с)	д 5,73 J=6 гц	5,22 (с)	4,30 (с)	12,39 (с)
5-OH ТМС-7-рамнозид кемпферол	CCl ₄	д 6,60 J=2,5 гц	д 6,32 J=2 гц	д 7,97 J=8,5 гц	д 7,97 J=8,5 гц	д 6,82 —	д 6,82 J=8 гц	—	д 1,14 J=2 гц	5,22 (с)	—	—	12,15 (с)
5-OH ТМС — асказида (AC-1)	CCl ₄	д 6,15 J=2,5 гц	6,49 (м)	д 8,01 J=8,5 гц	д 7,98 J=8,5 гц	д 6,80 J=2,5 гц	д 6,80 J=2,5 гц	—	1,18 (м)	5,5 (м)	4,80 (с)	4,3 (с)	12,20 (с)
5-OH ТМС — Ag-1	CCl ₄	д 6,29 J=2,5 гц	д 6,43 J=2,5 гц	д 7,79 J=2,5 гц	д 7,41 J=2,5 гц J=9 гц	д 6,81 J=2 гц	—	3,88 (с)	—	4,89 (м)	5,82 (м)	—	12,4

Устойчивость гликозида к ферментам виноградной улитки и нодиастазе дает основание судить об отсутствии в качестве концевого сахара D-галактозы, а также галакто <6-1> рамнозы.

После периодатного окисления [7] обнаружение в реакционной смеси D-галактозы указывает на замещенность ее HO-группы у C₃. По этому признаку можно полагать, что D-галактоза присоединена непосредственно к агликону, одна из L-рамноз имеет <1-3> связь с D-галактозой. Образование ацетонида (X) дает основание утверждать, что в рамнозидных остатках свободны 2- и 3- HO-группы; метилированием (VI) установлено место сочленения второй молекулы L-рамнозы. Гидролизом метилированного продукта получен агликон, охарактеризованный как 5,7,4'-три-метокси-кемпферол.

Таблица 2

Флавоноиды, выделенные из некоторых видов рода *Astragalus* L.

Вещество	Суммарная формула	Т. пл., °С	Величина R ₁ * в системах растворителей			Из какого растения выделены
			I	II	III	
Группа апигенина						
АК-1-Апигенин-7-0-β-D-глюкопиранозид (космосин)	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	239—241	0,18	0,44	0,55	A- kadshorensis
Группа кемпферола						
АФ-1-Кемпферол-3-0-β-робинобозил-7-0-α-L-рамнопиранозид (робинин)	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₉	187—189	0,66	0,43	0,64	A. falcatus
АФ-2-Кемпферол-3-0-β-рутинозид	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	204—208	0,45	0,60	0,68	A. falcatus
Аг-2-Кемпферол-3-0-β-D-глюкопиранозид (астрагалин)	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	196—198	0,26	0,71	0,78	A. galegiformis
Ат-1-Кемпферол-3-0-β-D-галактопиранозид (трифолин)	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	192—194	0,22	0,77	0,70	A. maximus
Ат-2-Кемпферол-3-0-β-D-ксилопиранозид	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₀	198—201	0,23	0,75	0,74	A. maximus
АС-1-Кемпферол-3-0-β-D-галактопиранозил-(3'', 4'')-0-α-L-дирамнозид (асказид)	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₉	180—182	0,79	0,47	—	A. caucasicus
Группа изорамнетина						
Аг-1-Изорамнетин-диглюкозид	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₇	276—278	0,41	0,38	0,089	A. galegiformis

* Системы: I —5% уксусная кислота;

II —н-бутанол—уксусная к-та—вода (4:1:2);

III—этилацетат—муравьиная к-та—вода (10:2:3).

Наличие в углеводной части 2'', 6''-ди-метокси-D-галактозы (VIII) и 2'', 3'', 4'' три-метокси-L-рамнозы (IX) свидетельствует о <3'',4''-1> связи между одной молекулой D-галактозы и двумя молекулами L-рамнозы.

Следовательно, для АС-1 установлена наиболее вероятная структура как кемпферол-3-0-β-D-галактопиранозо-3'',4''-0-α-L-дирамнозид.

Вещество Ag-1, с т. пл. 276—278°, оказалось производным изорамина, где в качестве углевода обнаружена D-глюкоза. ЯМР-спектр указывает на дигликозидную его природу. Установление его структуры продолжается.

Подобным же путем охарактеризованы выделенные нами из астрагалов остальные флавоноиды AF-2, АК-1, Am-1, Am-2, Ag-2, представленные в таблице 2.

По подобранным методам [10] из *A. falcatus* выделены два индивидуальных кумарина, которые нами отождествлены с гликозидами скиммином (умбеллиферон-7-0-β-D-глюкопиранозид) и скополином (скополетин-7-0-β-D-глюкопиранозид).

Из *A. falcatus* с применением сефадексов изолировали и идентифицировали 4 аминокислоты, свойства которых представлены в таблице 3.

Таблица 3

Аминокислоты из *Astragalus falcatus* Lam.

Вещества	Суммарная формула	Т. пл., °С	$(\alpha)_D^{20}$	Величина R_f в н-бутанол-уксусная к-та-вода (4:1:2)	Окраска пятен с реактивом нингидрина
L-Аспарагин (А)	$C_4H_8O_3N_2$	225—227	+ 5,2°	0,15	фиолет.
α-Аланин (Б)	$C_3H_7O_2N$	295—298	+ 2,3°	0,33	"
D-Пролин (В)	$C_6H_9O_3N$	220—221	+ 81,9°	0,36	желтая
L-Валин (Г)	$C_6H_{11}O_2N$	312—316	+ 63,0°	0,55	фиолет.

Из *A. falcatus* и *A. caucasicus* выделен также многоатомный спирт с т. пл. 188—189°, который по физико-химическим свойствам, данным ИК-спектроскопии, ацетильному производному идентифицирован с дульцитом [7].

Робинин, полученный ранее из *Robinia pseudoacacia*, положительно действовал при заболеваниях почек.

Изолированный нами из листьев и цветков *A. falcatus* — робинин, по заключению лаборатории экспериментальной фармакологии Харьковского научно-исследовательского химико-фармацевтического института, оказался высокоэффективным средством.

Препарат рекомендуется при азотемиях, связанных с почечной недостаточностью, развивающейся в результате острых и хронических нефритов, пиелонефритов, нефросклерозах, а также при синдроме внепочечной азотемии.

Содержание робинина в листьях и цветках *A. falcatus* составляет 2,33%. Растение нами рекомендовано как богатый источник робинина [10], этого ценного препарата.

Предложенная технологическая схема (рис. 1) выделения робинина из *A. falcatus* легко выполняема, не требует больших затрат реактивов и растворителей при сравнительно хорошем выходе вещества (до 2%).

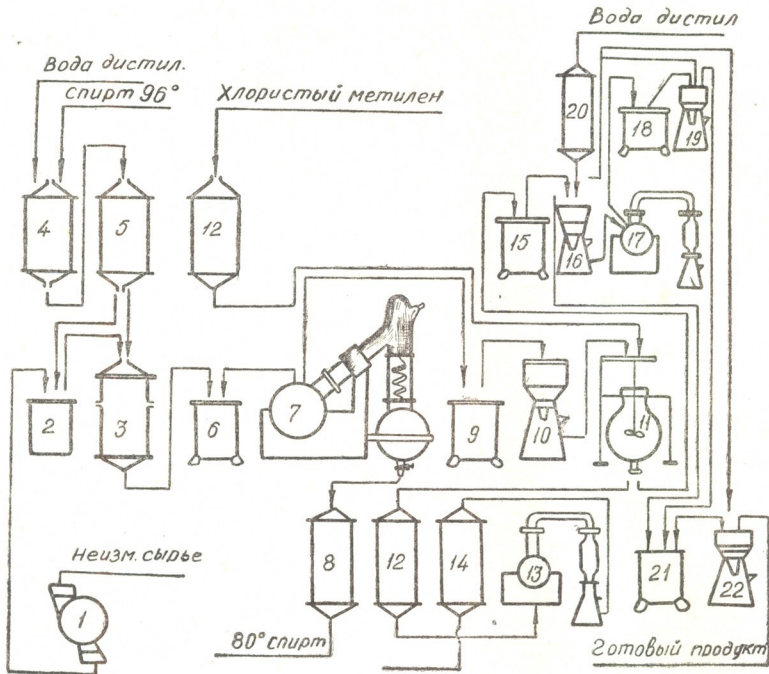


Рис. 1. Технологическая схема получения робинина

Дульцит, полученный из *A. falcatus* в фармакологических опытах, наряду с желчегонным свойством обладает высокой диуретической активностью. Разработана методика его получения из маточника робинина.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 22.IV.1975.

მ. ალანია, ნ. კომისარენკო, მ. ჰაბერბილიძე

საქართველოს ფლორის ასტრაგალუსების ფიტოქიმიური შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოში მოზარდი ასტრაგალუსის გვარის 22 სახეობა. დადგენილია, რომ ყველა სახეობა მდიდარია ფლავონოიდური გლიკოზიდებით და ამინომჟავებით. საპონინები, კუმარინები და ალკალოიდები წარმოადგენილია უმნიშვნელო რაოდენობით. 5 სახეობიდან (*Astragalus caucasicus*, *A. falcatus*, *A. galegiformis*, *A. kadshorensis*, *A. maximus*) გამოყოფილია 8 ინდივიდუალური ფლავონოიდური გლიკოზიდი, რომელთა სტრუქტურა დადგენილია ფიზიკურ-ქიმიური მონაცემების, ულტრაიისფერი-, ინფრაწითელი-, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის, ლობის ტემპერატურის, შერეული სიჩვის და ქიმიური გარდაქმნის პროდუქტების შესწავლის საფუძველზე.

გლიკოზიდური კონფიგურაცია და ჟანგური ციკლის სიდიდე დადგენილია გამოსაკვლევი გლიკოზიდებისა და ცნობილი მონოზიდების მოლეკუ-



ლურ ბრუნვათა შედარებით. მიღებული მონაცემების საფუძველზე ფლავონოიდური გლიკოზიდები დახასიათებულია, როგორც: კემპფეროლ-3-(0-β-რობინობიოზილ)-7-0-α-L-რამნობირანოზიდი (რობინინი), კემპფეროლ-3-რუტინოზიდი, კემპფეროლ-3-0-β-D-გლუკობირანოზიდი (ასტრაგალინი), კემპფეროლ-3-0-β-D-გალაქტობირანოზიდი (ტრიფოლინი), აპიგენინ-7-0-β-D-გლუკობირანოზიდი (კოსმოსინი), იზორამნეტინდიგლუკოზიდი, კემპეროლ-3-ქსილოპირანოზიდი და ახალი ფლავონოიდური გლიკოზიდი ასკაზიდი (კემპფეროლ-3-0-β-D-გალაქტობირანოზილ-(3'', 4'')-0-α-L-დირამნოზიდი. მიღებულია 4 ამინომჟავა: -α-ალანინი, L-ვალინი, L-ასპარაგინი, D-პროლინი; 2 კუმარინული გლუკოზიდი: უმბელიფერონ-7-0-β-D-გლუკობირანოზიდი (სკიმიანი), სკოპოლეტინ-7-0-β-D-გლუკობირანოზიდი (სკოპოლინი) და მრავალატომიანი სპირტი-დულციტი.

M. D. ALANIA, N. F. KOMISSARENKO, E.P. KEMERTELIDZE

PHYTOCHEMICAL STUDIES OF ASTRAGALI OF THE FLORA OF GEORGIA

Summary

Phytochemical studies of the representatives of the genus Astragalus growing in Georgia have been made. It was established that they are rich in flavonoid glycosides and in amino acids, while coumarins, saponins and alkaloids are presented in a negligible amount.

Eight flavonoid glycosides have been isolated from 5 species of astragali (*Astragalus caucasicus*, *A. falcatus*, *A. galegiformid*, *A. kadshorensis* and *A. maximus*). The structure of the isolated substances was determined on the basis of physico-chemical data, by UY-, IR-, NMR-spectroscopy, by temperature of melting, sample of mixing products of chemical transformation, comparison with reliable samples.

Configuration of glycoside bonds and the size of the oxide cycle were determined by the comparison of molecular rotations of the studied glycosides with monosides of furans and pyrans.

On the basis of the obtained data flavonoid glycosides have been characterized as apigenin-7-0-β-D-glucopyranosoid (cosmosiin), kaempferol-3-0-β-robinobiosil-7-0-α-L-rhamnopyranoside (robinin), haempferol-3-rutinoside, kaempferol-3-0-β-D-glucopyranoside (astragalin), kaempferol-3-0-β-D-galactopyranoside (trifolin), haempferol-3-0-β-D-xilo-pyranoside, isorhamhettin—diglucoside and a new compound—kaempferol-3-0-β-D-galactopyranosyl-(3'', 4'')-0-α-L-dirhamnoside (ascaside).

In addition to flavonoid glycosides there were isolated: 4 amino acids -L-asparagine, L-alanine, D-proline, L-valine; 2 coumarin glycosides-skimmin (umbelliferone-7-0-β-D-glucopyranoside), scopolin (scopoletin-7-0-β-D-glucopyranoside; polyatomic alcohol—dulcitol).

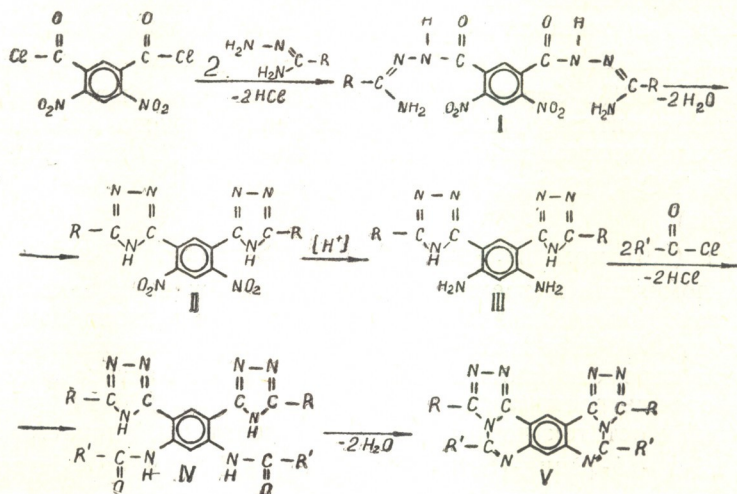
1. Флора СССР, т. XII (1949).
 2. საქართველოს ფლორა, V, 156 (1949).
 3. Икрамова М. М., Трофимова Е. П. Изв. АН Тадж. ССР, I (30), 42 (1968).
 4. Алания М. Д., Комиссаренко Н. Ф., Кемертелидзе Э. П. Сообщ. АН ГССР, 6, 82, 357 (1972).
 5. Алания М. Д., Комиссаренко Н. Ф., Кемертелидзе Э. П. Химия природных соединений, 6, 302 (1972)
 6. Klyne W. Optical Rotation—In A. F. Braude. F. Nachod. Determination of original structures by Physical methods. N - Y, 98 (1955).
 7. Биохимические методы анализа растений. ИЛ, М., 1960.
 8. Ковалев И. П., Литвиненко В. И. Химия природных соединений 6, 802 (1972).
 9. Кинтя И. К., Исаева И. Е., Чирва В. Я., Лазуревский Г. В. Химия природных соединений, 3, 308 (1972).
 10. Алания М. Д. Кандидатская диссертация, Тб., 1974.
-

УДК 547.855.7

В. В. КОРШАК, Л. А. РУСАНОВ, М. К. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ

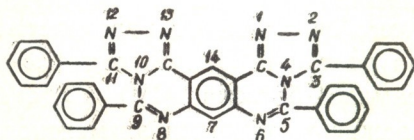
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗО-ДИ-(S-ТРИАЗОЛО-ПИРИМИДИНОВЫХ) СИСТЕМ

Моделируя реакции синтеза «лестничных» полигетероариленов — высокомолекулярных соединений, содержащих в основных цепях макромолекул высококонденсированные ароматические гетероциклы, мы осуществили синтез не известной ранее гетероциклической системы — тетразамещенных бензо-ди-(S-триазоло-пиримидинов), в соответствии со следующей схемой:



(в приведенной схеме R' может быть идентичен R, или отличаться от него).

Поскольку при синтезе полигетероариленов наибольший интерес представляют полностью ароматические системы, в качестве целевой гетероциклической структуры мы выбрали соединение, в котором R'=R=C₆H₅ — и которое условно, как и V, может быть представлено в виде 3,5,9,11-тетрафенил [бензо (1,2-а; 4,5-а) ди-(S-триазоло[4,3-с] пиримидина) — одного из возможных изомерных продуктов реакции:



синтез которого был осуществлен в соответствии с нижеописанным: 2,70 г (0,02 мол) бензамидразона, полученного по модифицированной методике Кауфмана [1], помещали в трехгорлую колбу, снабженную

мешалкой, вводом и выводом для аргона. В колбу заливали 30 мл свежеперегнанного N,N-деметилацетамида, прибавляли (0,02 мол) углекислого натрия и в токе аргона при перемешивании прибавляли к реакционной смеси 2,93 г (0,01 мол) дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты, синтезированного и очищенного по методике [2]. Полученный темно-красный реакционный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2-х часов и выливали в 200 мл воды; при этом выделялся ярко-оранжевый осадок, который отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе, а затем перекристаллизовывали из смеси диметилформаид: вода до т. пл. 338—340°. Выход (4,6-динитроизофталойл)-дибензамидразона-72%.

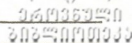
Строение и состав продукта были подтверждены данными элементного (табл. 1) и ИК-спектрального анализов. Так, в ИК-спектре продукта содержались максимумы поглощения в областях 1350 и 1530 см⁻¹ (NO₂), 1670 см⁻¹ (C=O амида) и 2800—3200 см⁻¹ (NH и NH₂).

4,9 г (0,01 мол) (4,6-динитроизофталойл)-дибензамидразона помещали в конденсационную пробирку и подвергали термообработке (250—270°) в вакууме (ост. давл. 1 мм рт. ст.) в течение 3-х часов. Цвет порошкообразного продукта в процессе термообработки менялся от оранжевого до светло-бежевого. Продукт термообработки извлекали из пробирки и очищали до т. пл. 345—346° перекристаллизацией из изопропанола. Выход {1,3-ди[5-фенил-(S-триазол)-3-ил]-4,6-динитро} бензола (II) 63%. Строение и состав соединения были подтверждены данными элементного (табл. 1) и ИК-спектрального анализов: в ИК-спектре содержались максимумы поглощения в областях 1350 и 1540 см⁻¹ (NO₂), 1610 см⁻¹ (C=N S-триазола) и 2600—3500 см⁻¹ (NH S-триазола).

4,54 г (0,01 мол) {1,3-ди-[5-фенил-(S-триазол)-3-ил]-4,6-динитро} бензола помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, заливали в колбу 300 мл изопропанола, добавляли 0,5 см³ Ni Ренея и 25—30 мл гидразина, и нагревали смесь до кипения при перемешивании в течение 3-х часов. Раствор в горячем состоянии отфильтровывали от Ni Ренея, отгоняли 200 мл изопропанола и охлаждали остаток до комнатной температуры, причем выделили 3,02 г {1,3-ди-[5-фенил-(S-триазол)-3-ил] 4,6-диамино} бензола (III). Продукт очищали перекристаллизацией из изопропанола до т. пл. 335—336°. Выход 77%. Строение и состав продукта подтверждены данными элементного (табл. 1) и ИК-спектрального анализов; в ИК-спектре продукта не наблюдалось максимумов поглощения, характерных для нитрогрупп.

Бензоилирование {1,3-ди-[5-фенил-(S-триазол)-3-ил]-4,6-диамино} бензола было осуществлено путем взаимодействия 3,94 г (0,01 мол) диамина с 2,81 г (0,02 мол) бензоилхлорида в 60 мл гексаметилфосфорамида при комнатной температуре. Полученный однородный раствор выливали в воду, выпавший белый порошок отфильтровывали и промывали водой, после чего очищали его перекристаллизацией из смеси диметилформаид-вода до т. пл. 367°. Выход {1,3-ди-[5-фенил-(S-триазол)-3-ил]-4,6-добензамидо}-бензола (IV) 73%. Строение и состав продукта были подтверждены данными элементного анализа и наличием в его ИК-спектре максимумов поглощения в областях 1630 см⁻¹ (C=N S-триазола), 1670 см⁻¹ (C=O амида) и 2600—3500 (NH амида и S-триазола).

Некоторые характеристики синтезированных соединений

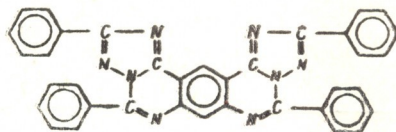


№№	Структурная формула	Выход %	Т. пл, °C	Элементный анализ					
				Вычислено, %		Найдено, %			
				C	H	N	C	H	N
I		72	338—340	53,6	3,69	22,8	53,61	3,93	23,00
II		63	345—346	58,12	3,10	24,66	58,15	3,33	24,58
III		77	335—336	66,99	4,54	28,40	66,28	4,78	28,79
IV		73	367	71,76	4,32	18,60	69,05	4,59	17,83
V		86	400—402	76,30	3,91	19,77	75,98	3,99	20,17

3,01 გ (0,005 მოლ) {1,3-დი[5-ფენილ-(S-ტრიაზოლ)-3-ილ]-4,6-დიბენზო-მიდო}-ბენზოლა помещали в конденсационную пробирку и подвергали термообработке при 150° в течение 2-х часов в вакууме (ост. давл. 1 мм. рт. ст.), после чего продукт реакции подвергали циклизации при 370° и давлении 10⁻³ мм рт. ст.; циклизация сопровождалась сублимацией продукта. При повторной сублимации, или перекристаллизации из диметилформаида, был получен продукт с т. пл. 400—402°, данные элементного анализа которого (табл. 1) совпадали с расчетными для тетрафенил [бензо-ди-(S-триазоло)пиримидина]. В ИК-спектре продукта содержатся максимумы поглощения в областях 1630 см⁻¹ (C=N

в гетероциклах), 1380 см⁻¹ (—N—) и отсутствуют какие-либо максимумы поглощения, характерные для C=O и NH амида, а также NH S-триазольного цикла. Выход 86%.

Необходимо отметить, что наряду с вышеприведенной изомерной структурной бензоди-(S-триазолопиримидина), конечным продуктом реакции может быть и другой изомер, содержащий S-триазоло [1,5-c]-хиназолиновые циклы:



подобно отмеченному ранее [3] при синтезе S-триазолохиназолиновых систем. Образование подобной системы может иметь, согласно Поттсу [4], место и в результате перегруппировки S-триазоло [4,3-c] пиримидиновой системы.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.V.1975

ვ. კორუბაძე, ლ. რუსანოვი, ა. კახიასელიძე, თ. ჯაფარიძე

ბენზო-დი-(S-ტრიაზოლ-პირიმიდინული) სისტემების სინთეზი და გამოკვლევა

რეზიუმე

განხორციელებულია მადალკონდენსირებული არომატული ჰეტეროციკლის-ტეტრაფენილ [ბენზო-დი-(S-ტრიაზოლ)-პირამიდიდის] სინთეზი.

გამოსავალ ნივთიერებებად გამოიყენებოდა 4,6-დინიტრობოფტალის მჟავას დიქლორანჰიდრიდი და ბენზამიდრაზონი, რომელთა კონდენსაციით მიღებულია (4,6-დინიტრობოფტალილ)-დიბენზამიდრაზონი.

(4,6-დინიტრობოფტალილ)-დიბენზამიდრაზონის დიპიდროციკლიზაციით და შემდგომი აღდგენით გამოყოფილია {1,3-დი [5-ფენილ-(S-ტრიაზოლ)-3-ილ]-4,6-დიამინო}-ბენზოლი.

მიღებული ამინისა და ბენზოილქლორიდის ურთიერთქმედებით მიიღება {1,3-დი [5-ფენილ (S-ტრიაზოლ)-3-ილ]-4,6-დიბენზამიდო}-ბენზოლი, რომლის ციკლიზაციითაც წარმოიქმნება ტეტრაფენილ-[ბენზო-დი-(S-ტრიაზოლ)-პირიმიდინი].

რეაქციის შედეგად შეიძლება წარმოიქმნას S-ტრიაზოლო-[1,5-C]-ხინოლინური ციკლის შემცველი სხვა იზომერიც.

მიღებული ნივთიერებები შესწავლილია ინფრაწითელი სპექტროსკოპიისა და ელემენტური ანალიზის მეთოდებით.

V. V. KORSHAK, L. A. RUSANOV, M.K. KERESLIDZE, T. K. JASHIASHVILI

SYNTHESIS AND STUDIES OF BENZO-DI-(S-TRIAZOLO-PYRIMIDINE) SYSTEMS

Summary

Synthesis of highly condensed aromatic heterocycle—tetraphenyl [benzo-di-(S-triazolo-pyrimidine)] was made.

To make the above-mentioned synthesis the following initial products were used: dichloranhydride of 4,6-dinitroisophthalic acid and benzamidrazon, at the condensation of which (4,6-dinitroiso-phthaloil) — dibenzamidrazon was obtained.

{1,3-di[5-phenyl-(S-triazol)-3-il] 4,6-diamino} benzene was isolated by ring formation of (4,6-dinitroisophthaloil) — dibenzamidrazon with the following reduction.

{1,3-di[5-phenyl (S-triazol)-3-il] 4,6-dibenzamido} benzene was obtained by interaction of the obtained amine and benzochloride, at its ring formation tetraphenyl {benzo[di-(S-triazolo-pyrimidine)]} or another isomer, containing S-triazolo[1,5-C]-quinosoline cycles were obtained.

The products produced at the reaction were isolated and characterized by the data of element and IR-spectral analyses.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Kaufman T. Ber, 97, 3436 (1964).
2. Ruggli, P., Schmid O., Helv. Chim. Acta 18, 247 (1935).
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Журавлева И. В., Гитис С. С., Вулах Е. Л., Иванова В. М. ХГС, 1574 (1973).
4. Potts K. T., Brugel E. G., J. Org. Chem, 35, 3448 (1970).

УДК 541.183.5+549.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Д. М. ШАВЛАДЗЕ,
З. П. ЦИНЦКАЛАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АММИАКА НА ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТА ТИПА X

Исследование свойств цеолитов проводится рядом физико-химических методов (адсорбционным, хроматографическим, микрокалориметрическим и др.). Проведение ИК-спектроскопических, микрокалориметрических и других исследований при высоких температурах технически трудно осуществимо и выполнено лишь в отдельных случаях. При этом именно данные, полученные при высоких температурах, близких к температурам процессов каталитического превращения, являются необходимыми для выяснения природы активных центров, ответственных за протекание каталитических реакций. Согласно широко распространенному мнению [1], течение каталитических процессов по карбоний-ионному механизму обуславливается наличием кислотных центров в цеолите. Для исследования природы кислотных центров (а также установления их количества, спектра силы кислотности) используют соединения основного характера. В качестве молекулярного зонда особенно широко применяются молекулы аммиака [1,2]. Выбор аммиака обуславливается его сильно выраженным основным характером, небольшими размерами молекул и термостойкостью.

В настоящей работе нами изучена адсорбция аммиака на декаатионированных формах цеолита типа X.

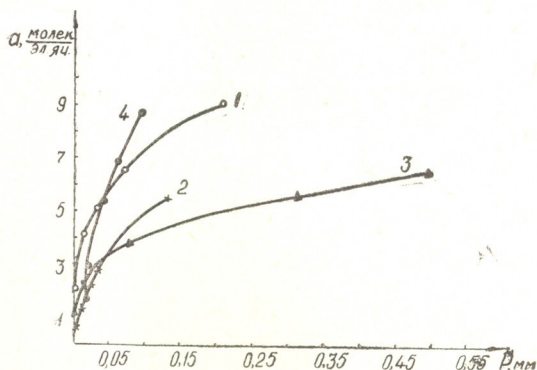
Экспериментальная часть. Высокотемпературная адсорбция аммиака была исследована на объемной установке. Температура опыта поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{K}$. В качестве исходного цеолита применялся NaX фирмы Linde Division of Carbide Corp. $\left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,48\right)$.

Декатионированные формы цеолитов (DcNaX) готовились длительной вакуумной термообработкой аммонийных форм цеолитов при температуре $723\text{--}773^\circ\text{K}$. Для получения аммонийных форм цеолитов применяли методику, описанную в [3]. По изотермам адсорбции рассчитывались изостерические теплоты адсорбции.

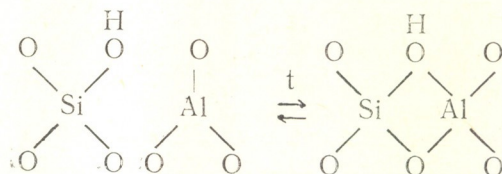
Результаты и их обсуждение. Сравнение изотерм (рис. 1) показывает, что при температуре 423°K для низких давлений изотерма адсорбции аммиака на 0,20 DcNaX лежит значительно выше, чем на 0,40 DcNaX и 0,70 DcNaX. По-видимому, при этой температуре прева-

лирующим является адсорбционное взаимодействие «диполь-катионного» характера. Образец 0,20 DcNaX, имеющий большое количество катионов по сравнению с 0,40 DcNaX и 0,70 DcNaX образцами проявляет повышенную адсорбционную способность; для водородных форм

Рис. 1. Изотермы адсорбции аммиака на NaX (4) 0,20 DcNaX (1); 0,40 DcNaX (2); 0,70 DcNaX (3) синтетических цеолитах. $T=423^{\circ}\text{K}$



цеолитов, термообработанных до 637° — 723°K , на основе ИК-спектроскопических данных допускается образование структуры типа [4]:



Если принять, что действительно образуется указанный структурный элемент, то причиной снижения адсорбционной способности 0,40 DcNaX и 0,70 DcNaX цеолитов по сравнению с 0,20 DcNaX можно назвать также уменьшение количества активных центров за счет дelokализации протона. До адсорбции, соответствующей 3—4 молек./эл.яч., изотерма, соответствующая цеолиту 0,70 DcNaX, идет выше, чем изотерма 0,40 DcNaX. Небольшой размер молекул аммиака позволяет им проникнуть в малые полости цеолита — в кубооктаэдры [5]. Такому проникновению, по-видимому, способствует декатионирование образца — чем выше степень этого процесса, тем свободнее проникают молекулы аммиака к активным центрам малых полостей и тем выше адсорбция. При величине адсорбции, соответствующей 3—4 молек./эл.яч., адсорбированные молекулы аммиака уже препятствуют проникновению новых порций молекул в малые полости, доступ в малые полости прекращается, и в дальнейшем изотерма 0,40 DcNaX цеолита, содержащего большее количество катионов, ответственных за адсорбцию при 423°K , проходит выше, чем изотерма для 0,70 DcNaX образца. Рассмотрение зависимости $q=f(a)$ (рис. 2) для изученных образцов в температурном интервале $423 \div 448^{\circ}\text{K}$ свидетельствует о том, что силы взаимодействия адсорбент-адсорбат, преимущественно обуславливающие адсорбцию, имеют различный характер; изостерическая теплота адсорбции, соответствующая 0,20 DcNaX цеолиту, значительно больше, чем для более декатионированных образцов, что, по-видимому, можно объяснить большим содержанием катионов, способных более сильно взаимодействовать с молекулами аммиака, по сравнению с другими центрами структуры. Аналогичное объяснение можно предложить и для кривых 2 и 3. До адсорбции, соответствующей 3—4 молек./эл.яч., катионы ма-

лых полостей 0,70 DcNaX образца более доступны для молекул адсорбата и в начальной стадии «диполь-катионное» взаимодействие для этого цеолита интенсивнее, чем для 0,40 DcNaX, что и обуславливает повышение изостерической теплоты адсорбции. После прекращения доступа в малые полости теплота адсорбции, соответствующая 0,40 DcNaX цеолита, больше, так как этот образец содержит больше катионов.

При температуре 448°K (рис. 3) изотерма, соответствующая 0,70 DcNaX, вначале до $a=2-4$ молек./эл.яч., лежит выше изотермы 0,40

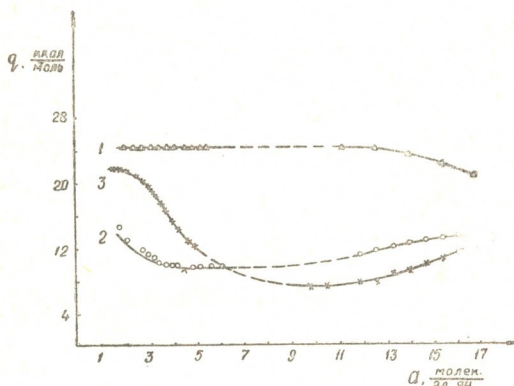
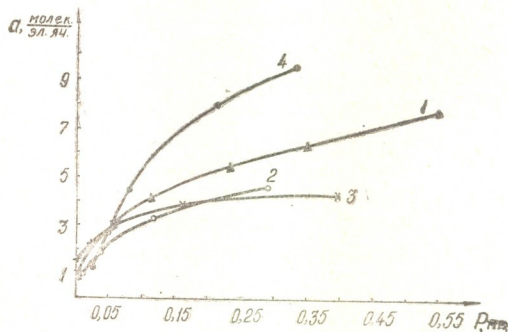


Рис. 2. Зависимость изостерических теплот адсорбции аммиака от величины адсорбции. 0,20 DcNaX (1); 0,40 DcNaX (2); 0,70 DcNaX (3).

DcNaX, а затем отстает; аналогично случаю для предыдущей температуры высокая степень декатионирования (степень замещения $\alpha=0,70$) открывает возможности участия катионов малых полостей в процессе адсорбции. После адсорбции небольшого количества аммиака (2—3 молек./эл.яч.) вход в малые полости прекращается и адсорбция на менее декатионированных цеолитах 0,40 DcNaX и 0,20

Рис. 3. Изотермы адсорбции аммиака на NaX (4), 0,20 DcNaX (1); 0,40 DcNaX (2); 0,70 DcNaX (3) синтетических цеолитах. $T=448^{\circ}\text{K}$

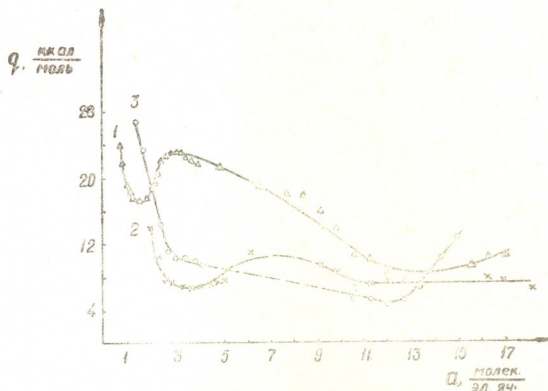


DcNaX превышает адсорбцию на 0,70 DcNaX. Повышение температуры существенно влияет на зависимость $q=f(a)$ (рис. 4—5). При $a \approx 2$ молек./эл.яч. кончается адсорбция, обусловленная взаимодействием одного характера, и начинается образование нового максимума, соответствующего взаимодействию иного характера. Из рис. 4 видно, что, начиная с $a \approx 1,3$ и 3 молек./эл.яч. и далее для кривой 1 и 2 замечается образование пика, который можно отнести к проявлению взаимодействия адсорбат — адсорбат.

При температуре 473°K изотерма цеолита 0,70 DcNaX по уже указанным причинам до $a \approx 2$ молек./эл.яч. лежит чуть выше изотермы 0,40 DcNaX. Для больших значений адсорбции изотермы ложатся в следующей последовательности (рис. 6): 0,40 DcNaX \geq 0,70 DcNaX $>$ 0,20 DcNaX. Замеченная инверсия изотерм, последовавшая вслед-

стве повышения температуры, вызвана и тем, что в адсорбцию аммиака больший вклад вносят взаимодействия, отличающиеся по природе от

Рис. 4. Зависимость изостерических теплот адсорбции аммиака от величины адсорбции 0,20 DcNaX (1); 0,40 DcNaX (2); 0,70 DcNaX (3) $T=448^{\circ}-473^{\circ}\text{K}$



«диполь-катионного» взаимодействия. Под влиянием повышенной температуры и молекул аммиака возможно образование протондонорных

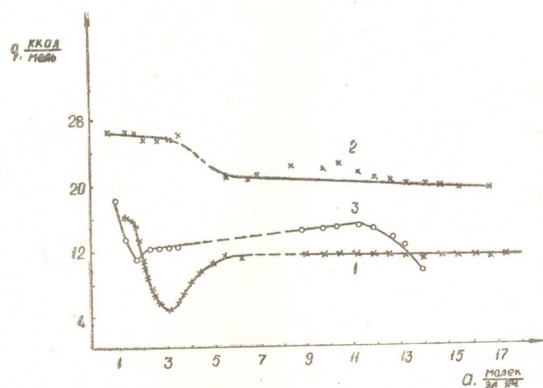
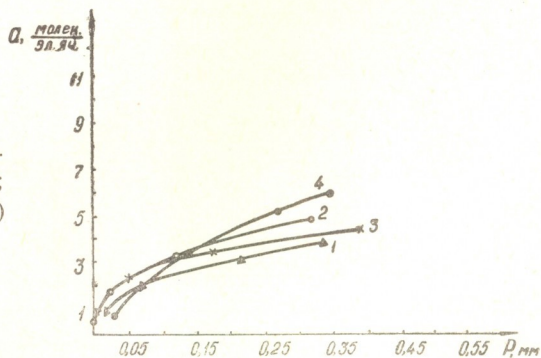


Рис. 5. Зависимость изостерических теплот адсорбции аммиака от величины адсорбции 0,20 DcNaX (1); 0,40 DcNaX (2); 0,70 DcNaX (3). $T=473-533^{\circ}\text{K}$

и электроакцепторных центров. В образце 0,40 DcNaX, по-видимому, осуществляются более благоприятные условия для восстановления кис-

Рис. 6. Изотермы адсорбции аммиака на NaX (4), 0,20 DcNaX (1); 0,40 DcNaX (2); 0,70 DcNaX (3) синтетических цеолитах. $T=473^{\circ}\text{K}$



лотных центров, чем в 0,70 DcNaX (на рис. 6 кривая 2 расположена выше кривых 1 и 3).

Тбилисский государственный университет

Поступило 3.II.1975

ამიაკის ადსორბცია X ტიპის ცეოლითების დეკათიონირებულ ფორმებზე

რეზიუმე

მაღალვაკუუმურ მოცულობით ადსორბციულ დანადგარზე 423—533°K ტემპერატურის ინტერვალში შესწავლილია ამიაკის ადსორბცია X ტიპის სინთეზური ცეოლითების დეკათიონირებულ ფორმებზე ($\alpha=0,20; 0,40; 0,70$).

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები გვიჩვენებს, რომ ადსორბციის $a=3-4$ $\frac{\text{მოლექ.}}{\text{ელ. უჯ.}}$ სიდიდემდე დეკათიონირების ხარისხის ზრდის კვალობაზე მცირე ღრუებში ამიაკის ადსორბცია მატულობს. სავარაუდოა, რომ ადსორბციის ზრდა ძირითადად „დიპოლ-კათიონური“ ურთიერთმოქმედებითაა გაპირობებული.

ტემპერატურის გაზრდით „დიპოლ-კათიონური“ ურთიერთქმედების უპირატესი როლი კლებულობს და ჩნდება ადსორბციის პროტონულ-დონორული და ელექტრონულ-აქცეპტორული ცენტრების წარმოქმნის ხელისშემწყობი პირობები.

ადსორბციის იზოთერმების და იზოსტერული სიტბოების მნიშვნელობების განხილვა უჩვენებს, რომ ტემპერატურა გავლენას ახდენს ადსორბციის მექანიზმზე, რაც ცვლის ადსორბციაში მონაწილე აქტიური ცენტრების როლს.

G. V. TSITSISHVILI, SH. I. SIDAMONIDZE, D. M. SHAVLADZE,
Z. P. TSINTSKALADZE

ADSORPTION OF AMMONIA ON DECACTIONIZED FORMS
OF TYPE X ZEOLITE

Summary

Adsorption of ammonia on decationized forms (the extent of substitution $\alpha=0,20; 0,40; 0,70$) of Type X zeolite was studied in the range 423—533°K. The obtained experimental data show that before adsorption $a=3-4$ molec./e.u., decationization of zeolites promotes adsorption of ammonia molecules in small cavities. The increase of adsorption is, evidently, caused in the main by dipole-cation interaction. The effect of dipole-cation interaction is decreased with rising temperature, conditions are created favourable for appearance of proton-donor and electron-acceptor centres of adsorption.



On the basis of the data on the character of isotherms and on the values of isosteric heats suggestions were made on the nature of temperature effect on the active centres causing high temperature adsorption.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Романовский Б. В., Топчиева К. В., Столярова Л. В., Алексеев А. М. Кинетика и катализ, **12**, вып. 4, 1003—1007 (1971).
2. Бруева Т. Р., Клячко-Гурвич А. Л. Шестая Всесоюзная конференция по калориметрии. Тб., «Мецნიერება», 1973, 186.
3. Цинцкаладзе З. П., Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И. Кинетика и катализ, **10**, 1667 (1969).
4. J. W. Ward J. Cat., 9, 225 (1967).
5. Хвощев С. С., Жданов С. П. Сб.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М., «Наука», 1973, 45.



УДК 543.253

Р. К. КВАРАЦХელია

О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ГИДРОКСИЛАМИНА НА ТВЕРДЫХ МИКРОЭЛЕКТРОДАХ

Полярографическое восстановление гидроксиламина на твердых микроэлектродах, за исключением платинового [1], в литературе не описано.

В настоящей статье излагаются результаты изучения полярографического поведения NH_2OH на микроэлектродах из титана, никеля, цинка, серебра, кадмия, вольфрама и амальгамированного серебра. Случай медного микроэлектрода был описан нами ранее [2].

Полярографические изменения на вращающихся микроэлектродах производились на стандартной установке с помощью электронного полярографа ППТ-1. Осциллополярোগраммы снимались на осциллографическом полярографе ПО-5122 (модель 03). Микроэлектроды перед измерениями полировались тонким наждаком и фильтровальной бумагой, затем обрабатывались смесью азотной и уксусной кислот (в случае Zn и Cd), концентрированным раствором щелочи (в случае Ti, Ni и W) и 35—40% HNO_3 (в случае Ag). Для приготовления микроэлектрода из амальгамированного серебра подготовленный вышеописанным способом серебряный электрод амальгамировался ртутью, предварительно очищенной для использования в полярографии. После упомянутых операций микроэлектроды помещались в измерительную ячейку, где подвергались в течение 1—1,5 часа катодной поляризации в растворе фона при следующих потенциалах: — 1,2 в (Cd) — 1,0 в (Ti), — 0,7 в (Ni), — 1,1 в (Ag), — 0,6 в (W) и — 1,4 в (Zn и Ag—Hg) с одновременным продуванием ячейки чистым аргоном (все потенциалы даются относительно насыщенного каломелевого электрода). На всех металлах в процессе поляризации ток с десятков микроампер уменьшался до долей микроампера, что указывало на достаточную степень восстановленности поверхности. Все использованные в работе твердые реактивы были дважды перекристаллизованы из бидистиллята. Растворы готовились на свежем бидистилляте.

Проведенное нами исследование электрохимического поведения гидроксиламина на макрокатодах из перечисленных выше металлов показало, что восстановление гидроксиламина в аммиак (или ион NH_4^+) с высокими выходами, близкими или равными количественному, происходит в широкой области экспериментальных условий как в пределах доминирования катионной формы (иона NH_3OH^+), так и в области преобладания молекулярной формы. Единственным конкурирующим процессом является выделение водорода.

На вращающемся микроэлектроде из Ti солянокислый гидроксиламин дает две волны, первая из которых — необратимая диффузи-

онная, как и в случае электрода из Cu [2], обусловлена восстановлением катионов NH_3OH^+ , а вторая, высота которой не зависит от скорости вращения электрода ω , соответствует восстановлению молекулярного NH_2OH . Однако рост высоты второй волны с увеличением адсорбируемости катиона фона в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$, а также наличие спадов тока на полярограммах NH_2OH в буферных растворах с $\text{pH} > 6$ свидетельствуют о том, что, наряду с восстановлением NH_2OH , имеет место и разряд отрицательной частицы — аниона NH_2O^- , о существовании которого известно из химии гидросиламина [3,4] (на возможность восстановления этого аниона указывали ранее С. И. Жданов и А. Н. Фрумкин [5]). При подкислении раствора наблюдается явление «скрытого» предельного тока на второй волне. Двумя независимыми методами — из значения кинетического тока i_k второй волны в небуферных растворах по уравнению

$$i_k = nFkc\mu, \quad (1)$$

где n — число электронов, F — постоянная Фарадея, k — константа скорости, c — концентрация деполаризатора, μ — порядок реакции, и на основе того факта, что предельные токи волн NH_2OH в щелочных буферных растворах подчиняются закономерностям смешанной кинетики:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkc} + \frac{1,61\nu^{1/6}}{nFD^{2/3}c\nu^{1/2}}, \quad (2)$$

где ν — кинематическая вязкость, D — коэффициент диффузии (экстраполяцией прямолинейной зависимости $1/i - 1/\sqrt{w}$ к $w \rightarrow \infty$ для нахождения величины кинетического тока) были определены значения константы скорости процесса восстановления NH_2OH , равные $(1,5-4,4) \cdot 10^{-3}$ см/сек.

В случае вращающегося никелевого электрода $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ образует две необратимые диффузионные волны, первая из которых соответствует восстановлению катионов NH_3OH^+ , а вторая — молекул NH_2OH . Подкисление раствора и в этом случае приводит к возникновению явления «скрытого» предельного тока на второй волне.

На вращающемся цинковом микроэлектроде $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ дает две волны, причем, первая из них плохо выражена и соответствует восстановлению катионов NH_3OH^+ , а вторая, предельный ток которой является кинетическим, обусловлена восстановлением молекул NH_2OH . Наличие заметных спадов тока на полярограммах гидросиламина в щелочных растворах, где первая волна отсутствует, указывает на возможное восстановление анионов NH_2O^- (совместно с NH_2OH). При подкислении раствора на первой волне наблюдается явление «скрытого» предельного тока.

В случае вращающегося серебряного электрода на полярограммах $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ имеется одна необратимая диффузионная волна, соответствующая восстановлению молекулярного NH_2OH . Факт некоторого увеличения высоты волны с ростом поверхностной активности и заряда катиона фона указывает на возможность участия анионов NH_2O^- в электродном процессе. На данном электроде также наблюдается явление «скрытого» предельного тока при подкислении.

На вращающихся микроэлектродах из Cd, W и Ag-Hg $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ образует по одной волне, соответствующей восстановлению молекулы NH_2OH . В случае Ag-Hg предельный ток подчиняется закономерностям смешанной кинетики, а в случае электродов из Cd и W волны являются необратимыми диффузионными. Во всех случаях подкисление раствора приводит к возникновению явления «скрытого» предельного тока.

На рис. 1 показаны полярограммы $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, снятые на вращающихся микроэлектродах из Ti, Ag, Cd и Ag-Hg. Рис. 2 иллюстрирует явление «скрытого» предельного тока в подкисненных растворах $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ на микроэлектроде из Ag-Hg.

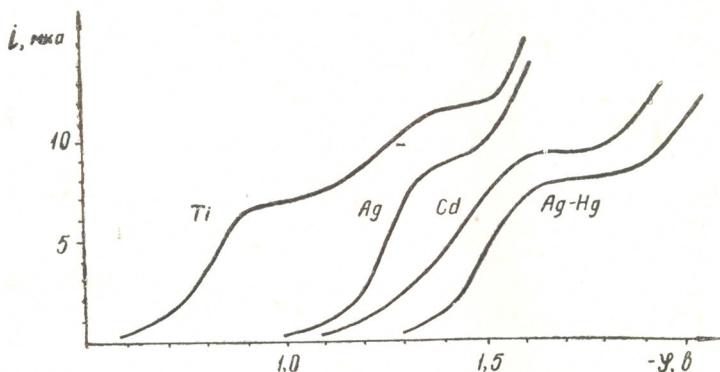


Рис. 1. Полярограммы $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ на вращающихся микроэлектродах из Ti, Ag, Cd и Ag-Hg. 0,1 М NaCl, $2\cdot 10^{-3}$ М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 900 об/мин, 20°C; кривые исправлены на ток фона

Ниже приводятся значения потенциалов полуволны ($\varphi_{1/2}$) иона водорода и молекулярного NH_2OH на всех изученных нами микроэлектродах в 0,1М NaCl.

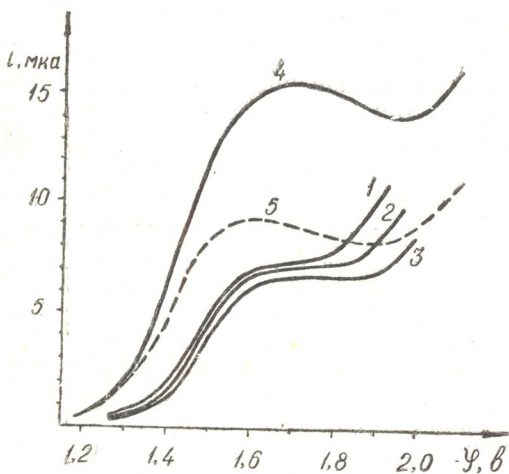


Рис. 2. Влияние кислотности на полярографическое поведение $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (электрод—Ag-Hg). 0,1 М NaCl, $2\cdot 10^{-3}$ М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 900 об/мин, 20°C; кривые исправлены на ток фона. 1—без HCl; 2— $2,5\cdot 10^{-4}$ М HCl; 3— $5\cdot 10^{-4}$ М HCl; 4— 10^{-3} М HCl; 5— $5\cdot 10^{-4}$ М HCl (без $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)

	W	Ni	Cu	Ag	Ti	Zn	Cd	Ag-Hg
$\varphi_{1/2}\text{H}^+$ -иона, в	-0,5	-0,81	-1,02	-1,13	-1,2	-1,24	-1,35	-1,38
$\varphi_{1/2}\text{NH}_2\text{OH}$, в	-0,66	-0,73	-1,17	-1,21	-1,25	-1,29	-1,4	-1,47

Эти данные показывают, что: а) потенциал полуволны NH_2OH и но-

нов водорода на всех изученных электродах очень близки; б) $\varphi_{1/2}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{OH}$ на всех электродах, кроме никеля, несколько отрицательнее $\varphi_{1/2}$ ионов водорода; в) с ростом перенапряжения выделения водорода увеличивается и перенапряжение процесса восстановления NH_2OH . Эти экспериментальные факты вместе с тем обстоятельством, что на всех электродах при подкислении наблюдается явление «скрытого» предельного тока, свидетельствуют о восстановлении молекулярного NH_2OH атомарным водородом. В связи с этим представляются большой интерес значения теплоты адсорбции атомарного водорода на использованных нами металлах. В работе Конуэя и Бокриса [6] приводятся эти значения, однако лишь для ограниченного числа металлов, в частности, для W, Hg, Cu, Ni. Эти металлы располагаются в следующий ряд по убыванию значений — $\Delta H_{\text{ад}}$: $\text{W} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Hg}$ (последняя может быть отождествлена с $\text{Ag}-\text{Hg}$), совпадающий с обнаруженной нами и приведенной выше последовательностью данных металлов. В упомянутой работе Конуэя и Бокриса приводятся также вычисленные по методу Полинга значения энергии диссоциации связи Me-H для многих металлов, практически адекватные — $\Delta H_{\text{ад}}$. (из интересующих нас металлов нет лишь Ti). Эти данные также указывают на согласие с по-

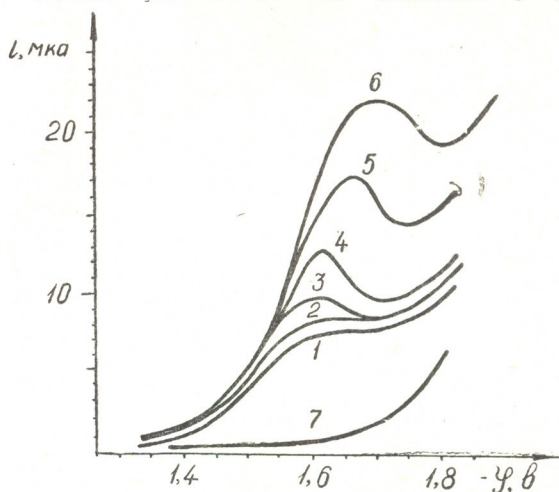


Рис. 3. Оциллополярограммы $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (электрод — $\text{Ag}-\text{Hg}$). 0,1 М KCl , $3 \cdot 10^{-3}$ М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 960 об/мин, 20°C .
1—0,125 в/сек; 2—0,25 в/сек;
3—0,5 в/сек; 4—1 в/сек;
5—2 в/сек; 6—4 в/сек;
7—кривая фона

рядком расположения металлов по значениям $\varphi_{1/2}$ NH_2OH . Таким образом, можно заключить, что молекулярный гидросиламин легче восстанавливается на металлах, хорошо адсорбирующих атомарный водород. На металлах с высоким перенапряжением выделения водорода, плохо адсорбирующих атомы H, велико и перенапряжение восстановления NH_2OH .

Данные полярографических измерений совпадают с результатами изучения электровосстановления гидросиламина на макрокатодах. Здесь гидросиламин восстанавливается при весьма отрицательных потенциалах ($-1,4 \div -1,5$ в) на катодах с высоким перенапряжением выделения водорода и в более положительной области (≤ -1 в) — на других катодах.

Особенно наглядно проявляется связь процессов восстановления NH_2OH и разряда ионов водорода при оциллополярографическом исследовании электрохимического поведения гидросиламина. На рис. 3 показаны оциллополярограммы $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, снятые на вращающемся микроэлектроде из $\text{Ag}-\text{Hg}$ в 0,1М KCl при линейно-меняющемся во времени напряжении, а на рис. 4 — оциллополярограммы

ионов водорода, снятые в тех же условиях. Из рисунков видно, что по форме и области расположения эти осциллополярограммы практически идентичны. Начиная со скорости поляризации 1 в/сек, на полярограммах NH_2OH (рис. 3) появляются пики, характерные для необратимых процессов, — сглаженные, имеющие большую протяженность по оси потенциалов. Аналогичная картина наблюдается и на осциллополярограммах ионов водорода начиная с 2 в/сек. (рис. 4). Низ-

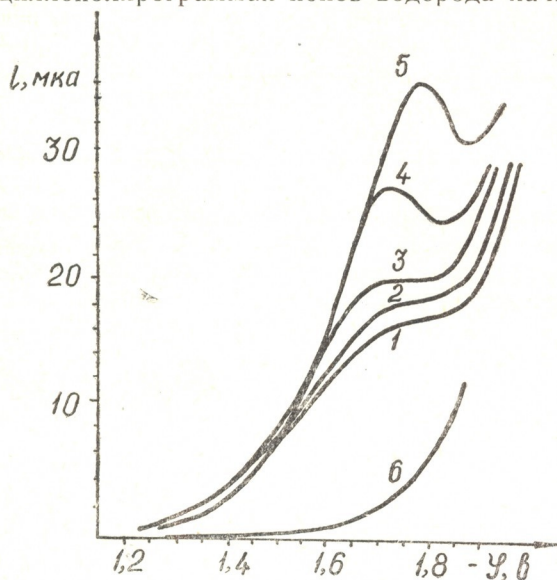


Рис. 4. Осциллополярограммы ионов водорода (электрод — Ag-Hg), 0,1 М KCl , 10^{-3} М HCl , ω 60 об/мин, 20°C . 1—0,25 в/сек; 2—0,5 в/сек; 3—1 в/сек; 4—2 в/сек; 5—4 в/сек; 6—кривая фона

кие значения критерия Семерано (0,33) и отсутствие анодных пиков на циклических вольтамперограммах $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ свидетельствуют о необратимом характере процесса; эти данные согласуются с результатами изучения восстановления NH_2OH на Ag-Hg методом классической полярографии. Интересной особенностью циклических вольтамперограмм NH_2OH , снятых на микроэлектродах из Cd и Ag-Hg , является наличие гистерезиса в области положительнее — 1,6 в. Причиной этого явления можно считать то обстоятельство, что образующиеся при поляризации в катодную сторону продукты реакции — ионы NH_4^+ в условиях записи кривой обратного хода выступают в роли доноров протонов для восстановления NH_2OH , приводя к увеличению скорости процесса.

Институт неорганической химии и
электрохимии АН ГССР

Поступило 5.V.1975

რ. კვარაცხელია

ჰიდროქსილამინის კოლაროგრაფიული ძვევა მზარ მიკროელექტროდებზე

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ტიტანის, ნიკელისა და თუთიის მბრუნავ მიკროელექტროდებზე ჰიდროქსილამინის ქლორიდი წარმოქმნის ორ პოლაროგრაფიულ ტალღას, რომლებიც შეესაბამებიან ჰიდროქსილამონიუმის კათიონებისა და მოლეკულური ჰიდროქსილამინის ადღვენას, რაც შეეხება ვერცხლის, ამალგამირებული ვერცხლის, კადმიუმისა და ვოლფრამის მიკროელექტროდებს, მათზე შეიმჩნევა მოლეკულური ჰიდროქსილამინის თითო ტალღა. ამ უკანასკნე-

ლის ნახევარტალღის პოტენციალები ყველა შესწავლილ ლითონზე ოდნავ უარყოფითია, ვიდრე წყალბადის იონების ნახევარტალღის პოტენციალები; წყალბადის გამოყოფის გადაძაბვის ზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროქსილამინის აღდგენის პროცესის გადაძაბვაც. ამასთან ერთად ყველა შესწავლილ მიკროელექტროდებზე ჰიდროქსილამინის ქლორიდის შემყავებულ ხსნარებში შეიმჩნევა „ფარული“ ზღვრული დენის მოვლენა. ეს გვიჩვენებს, რომ მოლეკულური ჰიდროქსილამინის აღდგენა წარმოებს ატომური წყალბადის საშუალებით. ამასვე ადასტურებს ატომური წყალბადის აღსორბციის სიბოხსა და ჰიდროქსილამინის ნახევარტალღის პოტენციალების მნიშვნელობათა შორის არსებული კორელაცია და ოსცილოპალაროგრაფიულ კვლევათა შედეგები.

R. K. KVARATSKHELIA

ON POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF HYDROXYLAMINE ON SOLID MICROELECTRODES

Summary

It is shown that hydroxylamine chloride forms two polarographic waves on rotating microelectrodes made of titanium, nickel and zinc, these waves correspond to reduction of cations of hydroxylammonium and of molecular hydroxylamine to ions of ammonium, while on microelectrodes made of silver, cadmium and tungsten there is formed one wave of the molecular hydroxylamine. The potentials of half-wave of the latter are close, on all studied electrodes, to the potentials of the half-wave of hydrogen ions on the same metals and are somewhat more negative than the latter; with increasing overvoltage of hydrogen liberation overvoltage of the process of reduction of molecular hydroxylamine is increased. These facts together with the fact that on all the electrodes at acidification one observes the phenomenon of "hidden" limiting current, show the reduction of the molecular hydroxylamine by atomic hydrogen. That is also confirmed by the existence of correlation between the values of heats of adsorption of atomic hydrogen and the potentials of hydroxylamine half-wave on different metals and also by the similarity in oscillopolarographic behaviour of the molecular hydroxylamine and hydrogen ions on the corresponding microelectrodes, expressed in the identity of the principal parameters and shapes of oscillopolarograms of hydroxylamine and hydrogen ions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Möller D, Heckner K.—H. Z. Phys. Chem., 255, 1, 33 (1974).
2. Кварацхелия Р. К., Электрохимия, 9, 11, 1630 (1973).
3. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, London, 1940, 8, 279.
4. Pascal P, Nouveau traite'de chimie minerale, Paris, 1956, 10, 272.
5. Жданов С. И., Фрумкин А. Н. Доклады Академии наук СССР, 92, 4, 789 (1953).
6. Conway B. E., J. O'M. Bockris, J. Chem. Phys., 26, 3,532 (1957).

УДК 678.746.22:541.1

Г. А. ДЖАПАРИДЗЕ, В. С. ЧАГУЛОВ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОВОДОВ

Оптические волокна-световоды находят все большее применение в медицине, биологии, измерительной технике, а также в оптических и электронно-оптических системах [1, 2]. К световодам предъявляются высокие требования в отношении их светопропускания и устойчивости в эксплуатации.

Волоконные световоды могут быть изготовлены из полимерных материалов, так, например, сердцевина из полистирола, а оболочка из полимера, полученного полимеризацией этилов или бутилов метакриловой или акриловой кислот или их смесей [3].

Параметрами, влияющими на оптические свойства полимерных световодов, являются молекулярный вес полимера, из которого изготовлен сердечник световода, и количество остаточного мономера в нем.

Целью данной работы является выявление зависимости светопропускания оптического полимерного световода, сердцевина которого изготовлена из полистирола, от молекулярного веса полистирола и установление предельного допустимого количества остаточного мономера (стирола), не влияющего на светопропускание световода при старении.

Полистирол изготовлялся из свежеперегнанного стирола в стеклянных ампулах методом блочной термической полимеризации [4,5]. В результате полимеризации получались полистирольные заготовки цилиндрической формы. Изменяя температурный режим полимеризации, получали образцы полистирола, отличающиеся друг от друга молекулярным весом.

Для выявления зависимости светопропускания полистирола от величины молекулярного веса были использованы цилиндрические полистирольные заготовки, обладающие разным молекулярным весом, с примерно равным содержанием в них остаточного мономера, колеблющимся от 0,9% до 1,1%. Молекулярный вес определялся вискозиметрическим методом [6], а содержание остаточного мономера — методом некомпенсационного потенциометрического титрования [7]. Для проведения экспериментов из полученных цилиндрических заготовок вырезались диски, которые затем подвергались полировке. Светопропускание отполированных дисков замерялось на спектрофотометре СФ-4. Образцы с замеренным светопропусканием были подвергнуты искусственному старению в климатической камере типа «Фейтрон» в течение 400 часов при следующем режиме: температура 25°, облучение ртутно-кварцевой лампой, влажность $93 \pm 3\%$. Затем на тех же образцах проводилось определение светопропускания. Режим искусственного старения был принят идентичным режиму искусственного старения для органических стекол [8].

В таблице 1 показан средний процент светопропускания (в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм) в различных образцах полистирола до и после старения.

Как видно из таблицы 1, проверялся широкий диапазон молекулярных весов от 130000 до 1780000, при этом светопропускание у всех образцов до и после старения оказалось примерно равным и колебалось от 87% до 92%.

Следовательно, можно заключить, что величина молекулярного веса не оказывает значительного влияния на его светопропускание ни до, ни после старения.

Таблица 1

Зависимость светопропускания полистирола от молекулярного веса

Вид образца	Молекулярный вес	Светопропускание, % (λ —от 400 до 1100 нм)	
		до старения	после старения
Диск диаметр 12 мм толщина 5 мм	130000	88	87
"	270000	92	91
"	850000	89	89
"	1140000	90	88
"	1780000	91	91

Таким образом, безразлично каким молекулярным весом будет обладать полистирол, предназначенный для изготовления световодов. На физико-механические же свойства величина молекулярного веса полимера оказывает существенное влияние. По данным литературы известно, что по мере увеличения молекулярного веса возрастает прочность, уменьшается хрупкость, но затрудняется переработка полистирола в изделия [4]. Интервал молекулярных весов полистирола, позволяющий легко перерабатывать его в волокна, лежит в пределах от 100000 до 800000.

При полимеризации стирола, независимо от технологии его изготовления, не удается получить готовый продукт, совершенно лишенный остаточного мономера (стирола). Освобождение от остатков мономера представляет трудности. Между тем, остаточный мономер, присутствующий в полистироле, отрицательно сказывается на его оптических свойствах при старении, ибо присутствие остаточного мономера вызывает с течением времени помутнение полистирола. Поэтому представляло интерес установление зависимости светопропускания полистирола в процессе старения от количества остаточного мономера.

Для этой цели были изготовлены цилиндрические полистирольные заготовки с различным содержанием остаточного мономера, которое колебалось от 0,7% до 4,2%. Все они были изготовлены по режиму, в соответствии с которым получается полимер с молекулярным весом около 200000. Эксперименты проводились на дисках, вырезанных из заготовок и подвергнутых полировке.

В таблице 2 показаны результаты среднего светопропускания до и после искусственного старения в образцах полистирола с различным содержанием остаточного мономера.

Рассматривая таблицу 2, можно заметить, что остаточный мономер в количестве до 1,0% не снижает светопропускание полистирола в процессе старения. Содержание мономера в количестве 1,3% и выше понижает светопропускание полистирола, причем полистирол, содер-

Влияние количества остаточного мономера на светопропускание полистирола

Вид образца	Количество остаточного мономера, %	Среднее светопропускание, % (λ =от 400 до 1100 нм)		Понижение светопропускания, %
		до старения	после старения	
Диск диаметр 12 мм толщина 5 мм	0,7	88	88	—
"	1,0	90	90	—
"	1,3	90	85	5,6
"	1,7	85	74	12,9
"	2,7	90	30	66,7
"	4,2	88	8	90,9

жащий 4,2% остаточного мономера, практически уже совсем не пропускает свет (понижение светопропускания равно 90,9%).

На основании полученных результатов можно заключить, что содержание остаточного мономера в количестве, не превышающем 1%, не оказывает отрицательного влияния на светопропускание полистирола в результате старения.

Следовательно, можно рекомендовать вести технологический процесс изготовления полистирола, предназначенного для волоконной оптики, таким образом, чтобы количество остаточного мономера в нем не превышало 1,0%. Что касается молекулярного веса полистирола, то выбор его может быть продиктован только теми физико-механическими нагрузками, которые будет нести световод, в связи с тем, что, как установлено нами ранее, молекулярный вес полистирола не влияет на его оптические свойства ни до, ни после старения.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 17.IV.1975

ბ. ჯაფარიძე, ვ. ჩაბულოძე

ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების გავლენა პოლიმერული უწყვეტბარობის ოპტიკურ თვისებებზე

რეზიუმე

შესწავლილია პოლიმერული ოპტიკური უწყვეტბარების — პოლისტიროლის უწყვეტბარობის დამოკიდებულება მოლეკულურ წონასა და ნარჩენი მონომერის რაოდენობაზე, პოლიმერის დაბერების პროცესის გათვალისწინებით.

პოლისტიროლის ნიმუშები მზადდებოდა სტიროლისაგან ბლოკური თერმოპოლიმერიზაციის მეთოდით.

პოლისტიროლის უწყვეტბარობის დამოკიდებულების შესწავლა მოლეკულური წონისაგან წარმოებდა პოლისტიროლის სხვადასხვა მოლეკულური წონისა და ნარჩენი მონომერის დახლოებით ერთნაირი შემცველობის ნიმუშების უწყვეტბარობის (იზომებოდა სპექტრომეტრით $СФ-4$) დაპირისპირებით „ფეიტრონის“ ტიპის კლიმატურ კამერაში ხელოვნურ დაბერებამდე და დაბერების შემდეგ.

პოლისტიროლის უწყვეტბარობის ნარჩენი მონომერის რაოდენობისაგან დამოკიდებულების განსასაზღვრავად დაპირისპირებული იყო ერთნაირი მოლეკულური წონისა და ნარჩენი მონომერის სხვადასხვა რაოდენობის შემცველობის ნიმუშები ხელოვნურ დაბერებამდე და მის შემდეგ.

დადგენილია, რომ მოლეკულური წონის სიდიდე არ ახდენს არსებობა გავლენას პოლისტიროლის შექცევაპროცესზე არც დაბერებამდე და არც შემდეგ, ხოლო ნარჩენი მონომერის (სტიროლის) რაოდენობა პოლიმერში არ უნდა აღემატებოდეს 1,0%-ს.

G. A. JAPARIDZE, V. S. CHAGULOV

INFLUENCE OF SOME PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS ON THE OPTICAL PROPERTIES OF POLYMERIC LIGHT GUIDES

Summary

The dependence of light transmission of polystyrene on the molecular weight and the amount of the residual monomer was studied, taking into account the influence of processes of ageing taking place in polystyrene.

Polystyrene blanks were made of styrene by the method of block thermal polymerization.

Determination of the dependence of polystyrene light transmission on the molecular weight was made by means of comparison of light transmission (measured at a spectrophotometer CФ—4) before and after artificial ageing in a climatic chamber "Feitron" in the specimens of polystyrene having different molecular weight and approximately the same content of the residual monomer.

To determine the dependence of polystyrene light transmission the amount of the residual monomer in it, light transmission was compared before and after the artificial ageing in the polystyrene specimens having the same molecular weight, but containing different amounts of the residual monomer.

It was established that the value of the molecular weight does not influence appreciably the light transmission of polystyrene neither before nor after ageing and the amount of the residual monomer (styrene) in polystyrene, destined for fibre optics, must not exceed 1,0%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Капани Н. Волоконная оптика, изд. «Мир», 1969.
2. Свечников С. В. Элементы оптоэлектроники, изд. «Советское радио», 117—123, 1971.
3. Шепурев Э. И. Оптико-механическая промышленность, II, 56—59 (1972).
4. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд. «Химия», 89—91, 114—116, 1966.
5. Кухарский М., Линдеман Н., Мальчевский Я., Рабек Т. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, изд. «Химия», 15—16, 1965.
6. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения, изд. «Химия», 11—29, 1964.
7. Баландина В. А., Гурвич Д. Б., Клещева М. С., Никитина В. А., Николаева А. П., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс, изд. «Химия», 317—318, 1967.
8. Справочник по пластическим массам, изд. «Химия», том I, 186, 1967.

УДК 547.242

Н. И. ПИРЦХАЛАВА, В. М. ЦЕНТОВСКИЙ, З. И. МАЧАИДЗЕ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИЗОПРОПАНОЛЕ

Исследование электропроводности растворов электролитов открывает широкие возможности для установления состояния вещества в растворе, взаимодействия растворенного вещества с растворителем и расчета таких важных характеристик, как степень и константа диссоциации и размеры ионов.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности растворов галогенидов щелочных металлов в изопропанол. Как среда при исследованиях электропроводности он применялся сравнительно редко [1—5].

Электропроводность измеряли на установке, описанной в работе [6], при температуре 20°C. Очистка солей, подготовка растворителя и методика измерений также даются в [6].

Обработка экспериментальных данных проводилась по методике [7], которая предусматривает последовательное решение уравнений электропроводности Кольрауша, Онзагера и Фуосса-Онзагера-Скиннера для ассоциированных и неассоциированных электролитов [8] с помощью ЭВМ. Первоначальные значения предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) находили экстраполяцией изотерм электро-

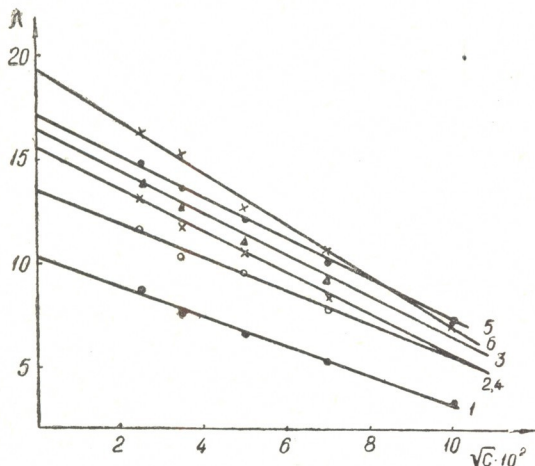


Рис. 1. Изотермы электропроводности при 20°C в изопропанол для: 1—LiCl, 2—LiBr, 3—LiJ, 4—NaBr, 5—NaJ, 6—KJ

проводности разбавленных ($10^{-2} \div 10^{-4}$ г-экв/л) растворов в координатах $\lambda - \sqrt{C}$ (рис.1). В таблице 1 приведены результаты расчетов для изученных систем, а также для этих же электролитов в пропанол по данным [6].

Сопоставление наклона экспериментальных прямых ($S_{\text{эксп}}$) с теоретическим ($S_{\text{теор}} = \alpha \lambda_0 + \beta$) показывает, что галогениды лития, нат-



рия и калия в пропаноле и изопропаноле находятся в слабоассоциированном состоянии, поскольку $S_{\text{эксп}} > S_{\text{теор}}$. При этом минимальное различие между экспериментальным и теоретическим наклоном наблюдается для литиевых солей, максимальное — для йодистого калия.

Значения λ_0 , рассчитанные по разным уравнениям, практически равны и увеличиваются с увеличением кристаллографического радиуса аниона или катиона, причем в изопропаноле λ_0 для соответствующего электролита всегда меньше λ_0 в пропаноле (табл. 1).

Таблица 1

Параметры электропроводности при 20°C					
Электролит	У р а в н е н и я				
	Кольрауша		Онзагера	Фуосса—Онзагера— —Скиннера	
	$\lambda_0 \pm \sigma$	λ_0	$S_{\text{теор}}$	$\lambda_0 \pm \sigma$	λ_0
И з о п р о п а н о л					
LiCl	10,4±0,8	63,4±13,3	63,2	10,2±1,4	843,3
LiBr	15,4±1,2	109,5±19,1	74,9	14,8±2,7	202,3
LiJ	16,0±0,9	107,1±14,6	76,7	16,7±2,2	45,6
NaBr	13,9±0,9	88,4±14,9	72,9	12,8±1,5	-327,6
NaJ	17,1±1,0	95,7±16,3	79,8	18,2±3,3	113,1
KJ	19,6±0,4	135,2± 6,3	83,3	17,6±2,9	-388,7
П р о п а н о л					
LiCl	13,0±0,5	69,9± 8,9	68,8	15,2±1,0	418,1
LiBr	16,5±0,4	78,0± 7,3	74,7	17,9±0,5	171,6
LiJ	17,7±0,7	77,5±10,9	76,9	18,2±1,8	10,8
NaBr	20,5±1,1	123,7±17,7	79,9	17,9±3,1	-394,1
NaJ	23,4±0,7	105,8±11,7	84,6	25,6±1,0	230,1
KJ	23,7±0,8	131,7±13,2	84,1	24,1±5,7	43,3

Трехпараметровое уравнение Фуосса-Онзагера-Скиннера позволяет рассчитать величину параметра $K_{\text{асс}}$, который при положительных значениях будет являться константой ассоциации, в то время как при отрицательных значениях эта величина является только поправочным членом в уравнении. Действительно, для NaBr в пропаноле и изопропаноле, KJ в изопропаноле этот параметр является подгоночной величиной в теории Фуосса-Онзагера-Скиннера. Значения $K_{\text{асс}}$ показывают, что ассоциация галогенидов щелочных металлов уменьшается с увеличением размера аниона: $K_{\text{асс}}\text{LiCl} > K_{\text{асс}}\text{LiBr} > K_{\text{асс}}\text{LiJ}$.

Значения параметра «а», рассчитанные по двухпараметровому уравнению Фуосса-Онзагера-Скиннера, возрастают при переходе от LiJ к LiCl (табл. 2), т. е. расстояние между ионами в ионной паре растет с уменьшением кристаллографического радиуса аниона, что свидетельствует об образовании сольваторразделенных ионных пар. Надо отметить, что значения параметра «а», рассчитанные по двухпараметровому уравнению Фуосса-Онзагера-Скиннера всегда положительные и равны или меньше суммы $r_{\text{кр}}^{\pm}$ тогда как параметр «а» по трехпараметровому уравнению, при его положительных значениях, почти в 2—3 раза превосходит сумму кристаллографических радиусов.

По полученным значениям λ_0 солей рассчитаны предельные подвижности отдельных ионов (λ_0^{\pm}) (табл. 2). По известной предельной

Таблица 2
Значения предельной эквивалентной электропроводности и радиусов ионов в изопропаноле

Электродит	λ_0^+	λ_0^-	$r_s^+, (A^\circ)$	$r_s^-, (A^\circ)$	$r_s^+ + r_s^- (A^\circ)$	$r_{кр.}^+ + r_{кр.}^- (A^\circ)$	Фюосс—Онзагер— —Скиннер	
							„а“ по 2-х- -пар. урав.	„а“ по 3-х- -пар. урав. [A ⁶]
LiCl	6,5	3,0	4,85	10,51	15,36	2,51	2,46	3,67
LiBr	6,5	8,6	4,85	3,68	8,53	2,66	2,13	8,35
LiJ	6,5	10,2	4,85	3,09	7,94	2,90	2,01	9,87
NaBr	7,5	8,4	4,20	3,76	7,96	2,93	2,37	4,65
NaJ	7,5	10,2	4,20	3,09	7,29	3,17	2,65	-1,22
KJ	9,2	10,2	3,43	3,09	6,52	3,53	1,90	8,11

подвижности йодид-аниона в пропаноле [6], найдена подвижность в изопропанолe по правилу Вальдена-Писаржевского. Дальше все значения λ_0^\pm рассчитывались согласно правилу аддитивности Кольрауша. Значения λ_0^\pm использовались для определения сольватационных радиусов ионов по Стоксу: $r_s^\pm = \frac{0.820}{\lambda_0^\pm \cdot \eta_0}$.

Как видно из таблицы 2, ион лития имеет наибольший стоковский радиус, по сравнению с радиусами ионов натрия и калия. Особенно велика разность в величине r_s^- иона хлора и других галогенид-ионов. Сумма стоковских радиусов во всех случаях значительно больше суммы кристаллографических радиусов, это особенно характерно для LiCl. Таким образом, для галогенидов щелочных металлов характерно наличие сильной сольватации в изопропанолe, аналогичной сольватации в пропанолe [6].

Тбилисский государственный университет Поступило 21.II.1975

ბ. ფირცხალავა, ვ. ცენტოშვილი, ზ. შახიძე

ბუბე მებალეზის ჰალოგენიდების ელექტროგამტარობა იზოპროპანოლში
რეზიუმე

შესწავლილია ტუტე მეტალების ჰალოგენიდების (LiCl, LiBr, LiJ, NaBr, NaJ, KJ) ელექტროგამტარობა იზოპროპანოლის განზავებულ ხსნარებში 0,01 — 0,000625 გ-ეკვ/ლ კონცენტრაციის ფარგლებში (20°).

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე $\lambda - \sqrt{C}$ კოორდინატებში გამოისახება სწორი ხაზით, რომლის დახრის კუთხის ტანგენსი ($S_{ექს.}$) მეტია თეორიულად გაანგარიშებულზე ($S_{თეორ.}$). ეს მიუთითებს აღნიშნული ელექტროლიტების არასრულ დისოციაციაზე.

ზღვრული ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის სიდიდეები — λ_0 , ასოციაციის კონსტანტები — K_A და იონური პარამეტრები „ა“ გამოთვლილია ფუოსს—ონზაგერ—სკინერის სამპარამეტრიანი განტოლებიდან ელექტრონულ-გამომთვლელ მანქანაზე.

ასოციაციის კონსტანტების სიდიდეები მიუთითებენ ტუტე მეტალების ჰალოგენიდების მცირე ასოციაციაზე იზოპროპანოლში.

ELECTRIC CONDUCTIVITY OF HALOGENIDES OF ALKALI
 METALS IN ISOPROPANOL

Summary

The method of electric conductivity was used to study diluted solutions (0.01—0.00625 g—equiv/l) of halogenides of alkali metals in isopropanol at 20°C.

The first treatment of the experimental results was made in the form of the concentration dependence of the equivalent electric conductivity in the coordinates $\lambda - \sqrt{c}$, which is linear in the mentioned concentration range for all the studied salts (LiCl, LiBr, LiJ, NaBr, NaJ, KJ).

It was established by the comparison of the experimental slope of the straight line $\lambda - \sqrt{c}$ (S_{exp}) and of the theoretical one (S_{theor}) that given electrolytes (except LiCl) are weakly associated ($S_{\text{exp}} > S_{\text{theor}}$).

The final treatment of the results was made by means of the three parameter equation of Fuoss—Onsager—Skinner for associated electrolytes. The equation was solved by a computer by the method of least squares. The values of the limiting equivalent electric conductivity, λ_0 , of the association constants K_A , and ionic parameter "a", were calculated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

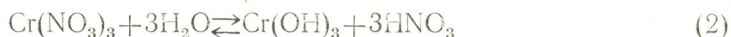
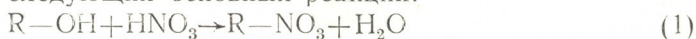
1. Van Russelberghe P., Hunt G. J. I. Amer. Chem. Soc., 66, 1488 (1944).
2. Smiley H. M., Sears P. G. Trans. Kentucky Acad. Sci., 80, 40 (1957).
3. Novorka F., Simms J. C. J. Amer. Chem. Soc., 59, 92 (1937).
4. Barthel J., Wachter R., Knepp H., Electrochimica Acta., 16, 723 (1971).
5. Семенченко К. Е., Шукуров Е. Б. Докл. АН Узбек. ССР, 12, 16, 1959.
6. Пирцхалава Н. И., Центовский В. М., Мачаидзе З. И. Сообщ. АН ГССР, 73, 625 (1973).
7. Центовский В. М., Центовская В. С. Обработка экспериментальных данных по электропроводности растворов электролитов, Казань, 1974.
8. Fuoss R. M., Onsager L., Skinner J. F. J. Phys. Chem., 69, 2581 (1965).

УДК 543.669

Н. Г. МАХАРОБЛИШВИЛИ, В. С. ГОЛУБЕВ, В. Д. ЭРИСТАВИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОСАДОЧНОЙ СОРБЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ ГИДРОЛИЗА В РАСТВОРЕ

Как показано ранее [1], в процессе осадочной сорбции ряда металлов (Ti, Al, Fe, Cr) на анионитах происходит гидролиз их солей в хроматографируемом растворе. Этот процесс получил определенное описание [2, 3]. С целью выяснения некоторых закономерностей динамики осадочной сорбции, протекающей по гидролитическому механизму, и проверки развитой теории [2, 3] нами изучена (на первом этапе лишь качественно) динамика формирования осадка гидроокиси хрома на анионитах АВ-16 и АВ-17 в OH' -форме из азотнокислых растворов. Процесс формирования осадка гидроокиси хрома при этом схематически можно представить в виде следующих основных реакций:*



В результате реакции (1) концентрация ионов водорода в растворе уменьшается, что вызывает гидролиз азотнокислого хрома (2). Образующийся при этом осадок гидроокиси хрома закрепляется на сорбенте. При дальнейшем поступлении хроматографируемого раствора осадок гидроокиси хрома растворяется, но при последующем контакте образующегося раствора с зернами сорбента, не принимавшими участие в процессе сорбции, вновь происходит образование осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Многократное повторение последовательных реакций осаждения-растворения-осаждения приводит к перемещению зоны осадка по колонке.

Через колонку диаметром 0,8 см, заполненную соответствующим анионитом, пропускали сверху вниз с постоянной скоростью (3 или 5 мл/мин) раствор азотнокислого хрома с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 г/л и $\text{pH}=2,5$. Визуально измерялись координаты окрашенной зоны осадка в колонке при разных временах вплоть до полного вымывания осадка из колонки за счет протекания реакции (2) в обратном направлении. Всего проведено 12 опытов на колонках высотой (h) 5, 10 и 15 см. На рис. 1 представлена типичная зависимость координат передовой и тыловой границ зон осадка гидроокиси хрома от времени на колонке с высотой слоя (h) 10 см гидроксильной формы анионита АВ-17 при исходной концентрации хроматографируемого раствора (C_0) 0,2 мг/мл и скорости фильтрации (v) 5 мл/мин. На рис. 2 представлена зависимость координат передовой и тыловой границ зоны осадка гидроокиси хрома от времени на колонке с высотой слоя гидроксильной формы анионита АВ-16 (h 10 см) при различ-

* Азотная кислота присутствует в исходном растворе азотнокислого хрома для предотвращения его гидролиза до контакта с сорбентом.

ных исходных концентрациях (C_0) хроматографируемого раствора (0,1; 0,2) и скорости фильтрации (v) 5 мл/мин. На рис. 3 приведены типичные выходные кривые сорбции хрома на колонках с различной высотой слоя сорбента.

Во всех рассматриваемых случаях исходные хроматографируемые растворы хрома — разбавленные. Для этих случаев теория [2] предсказывает существование нестационарной стадии осадкообразования, когда зона осадка, увеличиваясь пропорционально времени, перемещается по колонке.

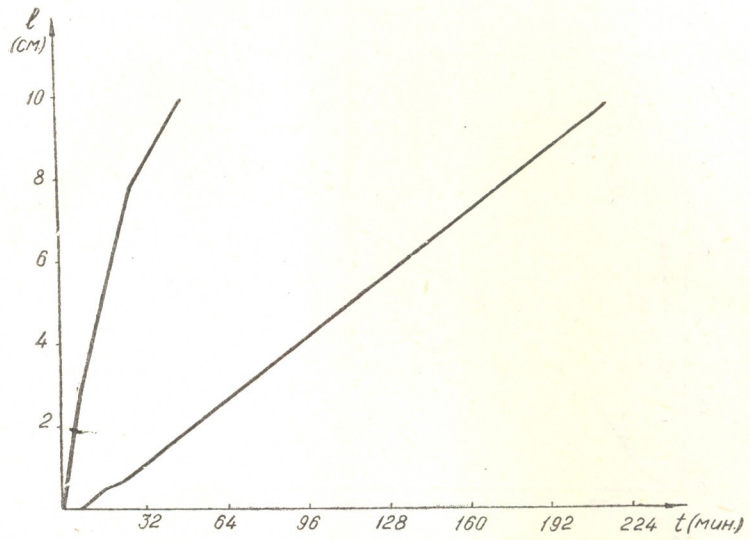


Рис. 1. Зависимость координат передовой и тыловой границ зоны осадка гидроокиси хрома от времени на колонках с анионитом АВ—17 в ОН-форме; $h=10$ см

Если же сорбция протекает из исходного насыщенного раствора, то нестационарная стадия осадкообразования отсутствует [3], осадок, образующийся сразу при поступлении раствора в колонку, не растворяется.

Как следует из теории [2], в нестационарную стадию на подвижном барьере по рН происходит непрерывное концентрирование металла в хроматографируемом растворе и осадке благодаря многократному повторению последовательных реакций: осаждение-растворение-осаждение. Это качественно иллюстрируется данными рис. 3, из которых видно увеличение концентрации в растворе на выходе из колонки по сравнению с исходным хроматографируемым раствором. Эффект концентрирования тем сильнее, чем больший путь прошла по колонке зона осадка, что также согласуется с теорией.

Скорость движения тыловой границы зоны осадка определяется соотношением [2]:

$$w = v_0 \left(1 - \frac{C_0}{C_n} \right) \tag{3}$$

Скорость движения барьера по рН выражается зависимостью:

$$v_0 = \frac{u}{1 + \frac{q_0}{C_0}} \tag{4}$$

В (3) и (4) C_0 и C_0' — концентрация ионов хрома и водорода в исходном растворе, q'_0 — емкость сорбента по NO'_3 -иону, C_n — концентрация ионов хрома в насыщенном растворе; u и v — скорости движения раствора и физико-химического барьера (в данном случае барьера по pH).

Поскольку аналитические решения задачи динамики осадкообразования получены ранее [2, 3] в предположении, что на барьере не достигается емкость сорбента, то скорость движения передовой границы осадка определяется барьером (формула (4)).

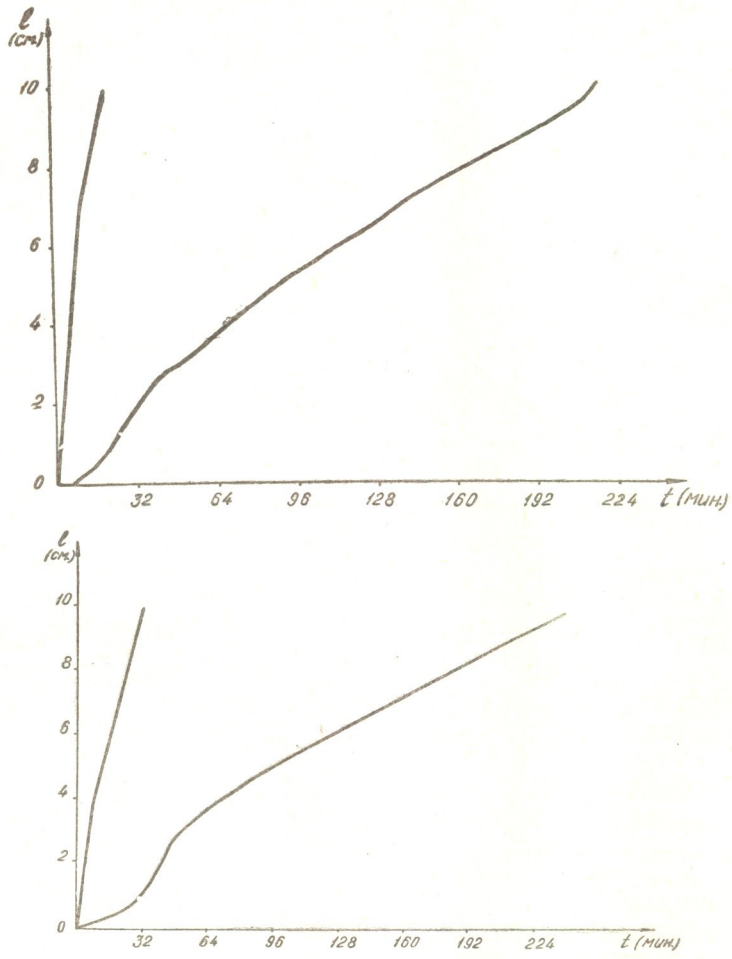


Рис. 2. Зависимость координат передовой и тыловой границ зоны осадка гидрооксида хрома от времени на колонках с анионитом АВ-16 в ОН-форме. а) $C_0=0,1$ мг/мл, б) $C_0=0,2$ мг/мл

Как было установлено в опытах, скорости движения границ зоны осадка постоянные, что согласуется с теорией (2). Скорости движения передовой (v') и тыловой (v'') границы зоны осадка, найденные из эксперимента, приведены в таблице. Здесь же дана скорость подвижного барьера по pH, рассчитанная по формуле (4).

Как видно из данных, приведенных в таблице, скорость движения передовой границы зоны осадка существенно больше скорости барьера ($v' \gg v_6$). Это обусловлено относительно малой емкостью анионитов

по гидроксиду хрома. Поэтому при интерпретации результатов, полученных в данных экспериментах, необходимо дополнительно учесть емкость сорбента по осадку.

Рост концентрации осажденного металла (при $t < \tau$) происходит на барьере до тех пор, пока не достигается емкость q_0 сорбента по осадку. Начиная с момента τ , передовая граница зоны осадка перемещается по колонке со скоростью большей v_0 .

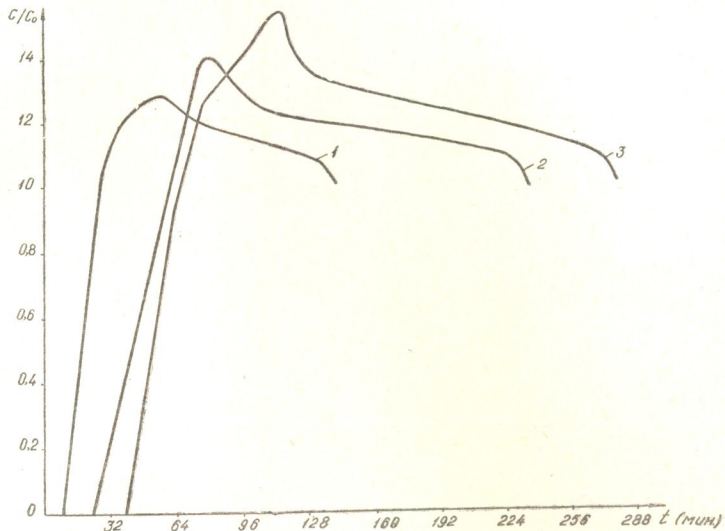


Рис. 3. Выходные кривые сорбции хрома на гидроксильной форме анионита АВ-16 при различных высотах (h) слоя сорбента.
1) $h=5$ см; 2) $h=10$ см; 3) $h=15$ см

Будем искать асимптотическое (для достаточно большого времени, см. ниже) решение задачи динамики осадкообразования в предположении, что скорость движения передовой границы зоны осадка постоянна и равна $v_c (v_c > W)$. Тогда уравнения материального баланса хроматографируемого вещества (в пренебрежении продольной диффузией) и кинетики осадкообразования (средние для областей осаждения и растворения) можно записать в виде [1, 2]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta(C - C_n^0), & (x > v_c t) \text{ (кристаллизация);} \\ -\beta(C_n - C), & (x < \omega t) \text{ (растворение),} \end{cases} \quad (6)$$

где C_n^0 — осредненная концентрация металла в его насыщенном растворе в области осаждения $x > v_c t$.

Примем следующие начальные и граничные условия задачи:

На движущихся границах кристаллизации $l_1 = v_c t$ и растворения $l_2 = \omega t$ концентрация в жидком и твердом состояниях постоянна:

$$C(v_c t, t) = C(\omega t, t) = C_0 \quad (7)$$

$$q(v_c t, t) = q(\omega t, t) = q_0 \quad (8)$$

Скорости движения передовой (v') и тыловой (v'') границ зоны осадка гидроокиси хрома

Система	l см	рН	C_0 мг/мл	u		v' см/мин	v'' см/мин	v_c см/мин	v_0 см/мин
				мл/мин	см/мин				
АВ—16	5	2,5	0,2	5	26	0,5	0,050	0,43	0,05
	10	2,5	0,2	5	26	0,5	0,045	0,45	0,05
			0,1	5	26	0,5	0,035	0,30	0,05
			0,5	5	26	1,0	0,070	0,98	0,05
			0,2	3	15,6	0,25	0,050	0,21	0,03
	15	2,5	0,2	5	26	0,5	0,050	0,40	0,05
АВ—17	5	2,5	0,2	5	31	0,25	0,020	0,25	0,036
	10	2,5	0,2	5	31	0,30	0,025	0,20	0,036
			0,1	5	31	0,10	0,025	0,13	0,036
			0,5	5	31	0,75	0,030	0,63	0,036
			0,2	3	18,6	0,25	0,030	0,16	0,022
	15	2,5	0,2	5	31	0,25	0,030	0,18	0,036

Начальные условия*:

$$C(x, 0) = 0, \quad q(x, 0) = 0 \quad (9)$$

Подставляя (6) в (5) и интегрируя при условиях (7), (8), будем иметь следующее распределение концентрации на фронте кристаллизации:

$$C = C_H^0 + (C_0 - C_H^0) \exp \left[-\frac{\beta(x - v_c t)}{u - v_c} \right], \quad (x \geq v_c t) \quad (10)$$

$$q = q_0 - \frac{u - v_c}{v_c} (C_0 - C_H^0) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\beta(x - v_c t)}{u - v_c} \right] \right\}, \quad (x \geq v_c t) \quad (11)$$

На фронте движения раствора $x = ut$ концентрация металла в осадке меняется по закону

$$q(ut, t) = q_0 - \frac{u - v_c}{v_c} (C_0 - C_H^0) [1 - \exp(-\beta t)] \quad (12)$$

При $q(ut, t) = 0$, в том числе при $t \gg \frac{1}{\beta}$, из (12) получим

$$C_0 = \frac{v_c}{u - v_c} q_0 + C_H^0 \quad (13)$$

Аналогично находится распределение концентрации на фронте растворения:

$$C = C_H - (C_H - C_0) \exp \left[-\frac{\beta(x - wt)}{u - w} \right], \quad (x \leq wt) \quad (14)$$

$$q = q_0 - (C_H - C_0) \frac{u - w}{w} \left\{ \exp \left[-\frac{\beta(x - wt)}{u - w} \right] - 1 \right\}, \quad (x \leq wt) \quad (15)$$

Решение (14), (15) справедливо при $x_0 \leq x \leq wt$; причем координата x_0 находится из (15) при $q = 0$:

* Здесь пренебрегается количеством вещества, осажденного к моменту τ_0 (поскольку процесс рассматривается для времени $t \gg \tau_0$).



$$x_0 = \omega t - \frac{u - \omega}{\beta} \ln \left[1 + \frac{q_0 \omega}{(u - \omega)(C_n - C_0)} \right]. \quad (16)$$

Поскольку при $x = x_0$ и $C = C_0$, то подставляя в (14) вместо x и C значения x_0 и C_0 , найдем концентрацию раствора в области $\omega t \leq x \leq v_c t$:

$$C_0 = \frac{v_0}{u - v_0} q_0 + C_0. \quad (17)$$

Из сопоставления (13) и (17) следует выражение для скорости движения фронта кристаллизации:

$$v_c = u \frac{q_0 \omega + (C_0 - C_n^0)(u - \omega)}{q_0 u + (C_0 - C_n^0)(u - \omega)} \approx \omega + \frac{C_0}{q_0} u. \quad (18)$$

Приближенное равенство справедливо при $\omega \ll u$, $C_0 \ll q_0$, $C_n^0 \ll C_0$.

В системе координат, движущихся со скоростью барьера, скорость движения стационарного фронта кристаллизации определяется той же зависимостью, что и на неподвижном барьере [4].

Таким образом, скорости движения v_c передовой границы зоны осадка, рассчитанные по формуле (18), удовлетворительно совпадают с наблюдаемыми (v') в проведенных нами экспериментах (см. таблицу). Теоретическая скорость движения тыловой границы осадка определяется уравнениями (3), (4). Как видно из таблицы, для анионита АВ-16 наблюдаемые (v'') и теоретические (v_0) скорости близки друг к другу (в частности, это означает, что $\frac{C_0}{C_n} \ll 1$) в то время как для анионита АВ-17 $v'' \neq v_0$ ($v'' < v_0$). Последнее может быть вызвано относительно различными адгезионными свойствами анионитов АВ-16 и АВ-17 по отношению к осадку гидроокиси хрома.

Так как при закреплении осадка на сорбенте его растворение ухудшается, то константы скорости кристаллизации β и растворения β_0 в общем случае неодинаковы, причем обычно $\beta_0 < \beta$. Это легко учесть в развитой здесь и ранее [2] теории динамики осадкообразования. В частности, тогда вместо (4) будем иметь:

$$\omega = v_0 \left(1 - \frac{\beta C_0}{\beta_0 C_n} \right) \quad (19)$$

На основе уравнения (19) случай $v'' < v_0$ для анионита АВ-17 интерпретируется так, что величиной $\frac{\beta C_0}{\beta_0 C_n}$ нельзя пренебречь по сравнению с единицей (ибо, хотя $\frac{C_0}{C_n} \ll 1$, из данных по сорбции хрома на анионите АВ-17 следует, что $\frac{\beta}{\beta_0} \gg 1$). Это означает, что осадок гидроокиси хрома относительно более прочно связан с анионитом АВ-17, чем с АВ-16 ($\frac{\beta_0}{\beta}$ (АВ-17) \ll $\frac{\beta_0}{\beta}$ (АВ-16)).



რ ე ზ ი უ მ ე

ანიონიტების OH—ფორმაზე მეტალთა კათიონების დალექვიითი სორბცია მიმდინარეობს ჰიდროლიზური მექანიზმით. ქრომატოგრაფირებული ხსნარის სორბენტთან შეხებისას, ხსნარის მუავიანობა მცირდება, რაც იწვევს მარილთა ჰიდროლიზს და ნალექის გამაგრებას სორბენტზე. პროცესის გახანგრძლივებისას ფორმირდება ნალექის ზონა, რომელიც დროის განმავლობაში გადაადგილდება სვეტში.

გამოკვლეულია ქრომის (III) სორბცია AB—16 და AB—17 ანიონიტების ფორმაზე სორბენტის სიმაღლის, ქრომატოგრაფირებული ხსნარის კონცენტრაციისა და მისი ფილტრაციის სიჩქარისაგან დამოკიდებულებით.

ქრომის ჰიდროქსიდის ნალექის შეფერილი ზონის გადაადგილების ვიზუალურმა შესწავლამ, ზონის წინა და უკანა ფრონტის კოორდინატების გაზომვების გზით, აჩვენა წინა ფრონტის მოძრაობის სიჩქარის დამოკიდებულება სორბენტის ტევადობისაგან, ხოლო უკანა ფრონტის — მისი ადგეზიური თვისებებისაგან.

განხილულია ნალექწარმოქმნის დინამიკა ნალექის მიხედვით სორბენტის ტევადობის გათვალისწინებით. გამოყვანილია განტოლება კრისტალიზაციის ფრონტის მოძრაობის სიჩქარისათვის. დადგენილია, რომ ნალექის ზონის წინა ფრონტის ექსპერიმენტულად ნაპოვნი მოძრაობის სიჩქარე დამაკმაყოფილებლად ემთხვევა თეორიულს.

N. G. MAKHAROBILISHVILI, V. S. GOLUBEV, V. D. ERISTAVI

STUDIES OF THE DYNAMICS OF PRECIPITATION SORPTION IN THE PRESENCE OF HYDROLYSIS IN A SOLUTION

Summary

Precipitation sorption of metal cations on anionites in the hydroxylic form proceeds by the hydrolytic mechanism. At the contact of the chromatographed solution with the sorbent the acidity of the solution is decreased and that causes hydrolysis of salts. The forming precipitate is fixed on the sorbent. At the long duration of the process the zone of the precipitate is formed which with time is shifted along the column.

Sorption of chromium on anionites AB—17 and AB—16 was studied depending on the height of the sorbent layer, concentration of the chromatographed solution and the rate of its filtration.

Visual studies of the motion of the coloured zones of precipitate of chromium hydroxide along the column by means of measurements of the coordinates of the front and thermal boundaries of the precipitate zones showed the dependence of the velocity of the front boundary on the sorbent capacity and of the rear one on its adhesion properties.



The dynamics of precipitation is considered with taking into account the sorbent capacity by precipitate. The equation for the velocity of the crystallization front motion is derived. It is established that the velocities of the motion of the front boundary of the precipitate zone, found experimentally, coincide satisfactorily with the theoretical ones.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави В. Д., Голубев В. С., Ольшанова К. М., Кекелия Р. А., Мгалоблишвили М. Г. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, 3(167), 40—43 (1974).
 2. Голубев В. С., Эристави В. Д., Махароблишвили Н. Г. Сообщения АН СССР, 80, 1, 109 (1975).
 3. Голубев В. С., Эристави В. Д., Махароблишвили Н. Г. Известия АН СССР, сер. хим., т. I, 4 (1975).
 4. Голубев В. С., Шаратов В. Н. Динамика эндогенного рудообразования, «Недра», М., 1974.
-

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.13

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Г. А. ЦАГАРЕЛИ, Л. Ш. ГОНИАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА НА ТИТАНОВЫХ АНОДАХ

Как известно, даже небольшое количество примеси ионов железа в растворе электролита существенно уменьшает выход по току ЭДМ-2*. В связи с разработкой способа получения ЭДМ-2 на титановых анодах [1] возникла необходимость исследовать влияние ионов железа на процесс осаждения ЭДМ-2 именно на этих электродах.

Основные условия проведения опытов были следующие: плотность тока — 10 ма/см², концентрация $MnSO_4$ — 100 г/л, концентрация H_2SO_4 — 20 г/л, температура — 93—97°C, концентрация ионов железа в растворе электролита указана в таблицах 1 и 2.

Таблица 1
 Результаты электролиза растворов $MnSO_4$ с титановыми анодами

Концентрация ионов железа в электролите, г/л	Выход по току, %	Количество железа в ЭДМ-2, %
—	100,0	—
0,001	100,0	0,040
0,005	100,0	0,045
0,015	100,0	0,070
0,030	100,0	0,120
0,060	100,0	не опр.
0,120	99,0	„
0,180	98,5	„
0,400	90,0	„
0,500	81,3	„
0,600	79,3	„

Как видно из таблицы 1, выход по току практически не зависит от присутствия ионов железа в растворе вплоть до концентрации ~0,18 г/л.

Полученные результаты противоречат данным литературы, согласно которым уже ~0,03 г/л железа в растворе электролита заметно снижает выход ЭДМ по току [2, 3].

При переходе от электролиза с графитовыми анодами к электролизу с титановыми анодами оптимальный режим процесса требует повышения температуры электролита примерно на 15° [4].

* ЭДМ-2 — крупнокристаллическая, элементарноактивная двуокись марганца, полученная электролизом.

Таким образом, отсутствие влияния железа в пределах указанной выше концентрации на выход ЭДМ по току можно связать как с природой анодного материала, так и с повышением температуры. Чтобы исключить влияние природы анодного материала, нами был проведен электролиз с графитовыми анодами при обычно применяемой для этих анодов температуре, а также при температуре, характерной для электролиза с титановыми анодами.

Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Концентрация ионов железа в электролите, г/л	Температура, °C	Выход по току, %
0	80	100,0
0,06	80	95,0
0,12	80	88,7
0,18	80	86,0
0	95	100,0
0,06	95	100,0
0,12	95	100,0
0,20	95	100,0

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что с повышением температуры уменьшение выхода ЭДМ-2 по току наступает при более высоких концентрациях железа в растворе электролита.

Ранее нами было показано, что уменьшение выхода по току пропорционально количеству железа, переходящего из раствора в состав ЭДМ-2 [5].

Поэтому, причиной ослабления влияния ионов железа в растворе на процесс электролиза могло быть уменьшение количества железа, переходящего в ЭДМ-2. Однако, как видно из таблицы 1, количество железа, переходящего в ЭДМ-2, зависит от концентрации ионов железа в растворе так же, как и для случая электролиза с графитовыми анодами.

Уменьшение выхода по току в присутствии ионов железа в основном связано с тем, что часть тока расходуется на выделение кислорода. Выделение кислорода обусловлено повышением потенциала, при котором происходит осаждение ЭДМ-2 на электродах, содержащих железо, и сближением его с потенциалом выделения кислорода [5, 6]. Поэтому мы исследовали зависимость потенциала анодов из MnO_2 , содержащих и не содержащих железо, от температуры.

Таблица 3

Зависимость потенциала анодов из MnO_2 от температуры

Вид ЭДМ	Потенциал, мв		Температура, °C
	в H_2SO_4	в $H_2SO_4 + MnSO_4$	
Не содержит Fe	908	814	25
содержит Fe	944	946	25
Не содержит Fe	882	562	87
содержит Fe	930	590	87

Примечание: ЭДМ-2 с примесью железа получали из растворов, содержащих 1 г/л железа.



В одном случае измерение потенциала проводили в растворе H_2SO_4 (20 г/л), когда на аноде протекает только процесс выделения кислорода, а в другом случае — в растворе H_2SO_4 (20 г/л) + $MnSO_4$ (100 г/л), когда возможно протекание как процесса выделения кислорода, так и MnO_2 . Плотность тока в этих опытах равнялась 10 ма/см². При температуре 25°C потенциал электрода, не содержащего железа, в растворе $H_2SO_4 + MnSO_4$ оказался на 94 мв положительнее, чем в H_2SO_4 . Для электродов, содержащих железо (в виде включения в состав ЭДМ-2), потенциалы в обоих растворах совпали. Эти результаты позволяют объяснить уменьшение выхода ЭДМ-2 по току в присутствии ионов железа. При повышении температуры в растворе H_2SO_4 потенциал как электродов, содержащих железо, так и электродов без железа меняется незначительно, тогда как потенциалы этих же электродов в растворе $H_2SO_4 + MnSO_4$ существенно сдвигаются в отрицательную сторону и имеют тенденцию к сближению. Эти результаты, в свою очередь, объясняют независимость выхода по току при высоких температурах (95°C) в присутствии значительного количества ионов железа в растворе (0,1—0,2 г/л).

Следует отметить, что приведенные величины потенциалов электродов из ЭДМ-2 относятся к начальному моменту измерений. Со временем потенциал в растворе $H_2SO_4 + MnSO_4$ увеличивается быстрее, чем в растворе H_2SO_4 . Однако при достижении стационарного состояния потенциалы всех исследованных электродов при 95°C все же положительнее потенциалов, измеренных в H_2SO_4 .

Таким образом, приведенные результаты позволяют сделать вывод, что в условиях проведения электролиза с титановыми анодами предельно допустимая концентрация ионов железа в растворе электролита, вызывающая уменьшение выхода по току, значительно выше (по крайней мере до 0,1 г/л), чем при электролизе с графитовыми анодами.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 6.III.1975

ლ. ჯაფარიძე, ბ. ცაგარელი, ლ. ლონიაშვილი

რკინის იონების მინარევის გავლენა მანგანუმის ელექტროლიზური ორქანის ტიტანის ანოდებზე მიღების პროცესზე

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ელექტროლიტის ხსნარში რკინის იონების მინარევის გავლენა მანგანუმის ელექტროლიზური ორქანის მიღების პროცესზე ტიტანის ანოდების გამოყენებით.

მანგანუმის ელექტროლიზური ორქანის დენით გამოსავალი ტიტანის ანოდების შემთხვევაში უფრო ნაკლებადაა დამოკიდებული ელექტროლიტში რკინის იონების არსებობაზე, ვიდრე გრაფიტის ანოდების გამოყენებისას. გრაფიტის ანოდის ტიტანის ანოდით შეცვლისას პროცესის ოპტიმალური რეჟიმი მოითხოვს ელექტროლიტის ტემპერატურის აწევას დაახლოებით 15°-ით.

დადგენილია, რომ მანგანუმის ელექტროლიზური ორქანის ტიტანის ანოდებზე მიღებისას რკინის იონების გავლენის შესუსტების მიზეზი არის ტემპერატურის გაზრდა, ვინაიდან ამ დროს მცირდება დენის ის წილი, რომელიც იხარჯება ქანგბადის გამოყოფაზე.

EFFECT OF IMPURITY OF IRON IONS ON THE PROCESS OF PRODUCTION OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE ON TITANIUM ANODES

Summary

The effect of impurity of iron ions in the solution of electrolyte on the process of production of electrolytic manganese dioxide (EMD) on titanium anodes has been studied.

It was shown that EMD current efficiency depends on the presence of iron ions in the solution to a smaller extent than in the case of EMD deposition on graphite anodes.

Application of titanium anodes is connected with an increase of electrolyte temperature for about 15°.

It is established that the cause of weakening of the effect of iron ions on the process of EMD deposition on titanium anodes is the temperature increase since then the fraction of the current spent for oxygen release becomes smaller.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе Л. Н., Чахунашвили Т. А., Отиашвили Д. Г., Чагунава Р. В. Сб: Марганец, 4, 17, Тб., 1969, 86.
 2. Зарецкий С. А. Сборник статей к двадцатилетию ГИПХ-а, М., 1939.
 3. Kuldа D. Chem.prumysle, 4, 372 1954,
 4. Джапаридзе Л. Н., Чахунашвили Т. А., Чагунава Р. В. Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции по прикладной электрохимии, Л., III, 1971.
 5. Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш. Сообщения АН ГССР, 58 1 (1970).
 6. Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш. Сборник трудов молодых научных сотрудников и аспирантов, Тб., 1971.
-

УДК 621.746.75

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, А. Г. ГАБИСИАНИ, З. А. МУШКУДИАНИ,
Д. Л. МАГЛАКЕЛИДЗЕ, И. Б. ШЕНГЕЛАЯ

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА КАЧЕСТВО МАЛОУГЛЕРОДИСТОГО СТАЛЬНОГО СЛИТКА

Во многих работах [1—4] установлено, что при раскислении спойной мало- и среднеуглеродистой стали большими добавками алюминия наблюдается улучшение эксплуатационных характеристик готового изделия. Влияние повышенных добавок алюминия на качество стального слитка исследовано мало, хотя, как известно, оно во многом предопределяет свойства деформированного металла.

В настоящей работе исследованы макроструктура, химическая неоднородность, содержание газов (кислорода, водорода и азота) и неметаллических включений в двух 6 тонных слитках марки Ст. 20, выплавленных в 200 тонных основных мартеновских печах и раскисленных — один по обычной заводской технологии, а второй — по опытному варианту.

Заводская технология предусматривает раскисление стали в печи силикомарганцем, в ковше 45% ферросилицием и чушковым алюминием в количестве 800 г/т металла. Сталь разливали в уширяющиеся кверху изложницы с утепленной прибыльной надставкой на четырехместных поддонах сифонным способом.

В опытном варианте сталь дополнительно раскисляли при разливке в центровую гранулированным алюминием в количестве 1 кг/т.

Для исследования из слитков были изготовлены продольно-осевые темплеты, на которых, после снятия отпечатков по Бауману и макротравления, изучали кристаллическое строение, зональную и осевую ликвацию и другие макродефекты.

После этого из темплетов на пяти горизонтах по высоте слитка (А, Б, В, Г, Д) были вырезаны пять полос шириной по 20 мм. Из каждой половины полос были изготовлены образцы для металлографических исследований (по 5 шлифов из каждой полосы соответственно расположению в слитке от края к центру). Из другой половины полос в 5 точках (симметричных местам вырезки образцов для металлографических шлифов) сверлом диаметром 10 мм отбирали стружку для изучения химической неоднородности слитка по содержанию С, Р, S, Al, Mn, Si.

Для исследования неметаллических включений методом электролитического растворения и содержания газов из трех горизонтов (Б, Г, Д) были вырезаны по 3 образца, соответствующих корковой (1), промежуточной (3) и центральной (5) зонам слитка. Схема вырезки образцов из продольно-осевых темплетов приведена на рис. 1.

На металлографических шлифах при различных увеличениях (от $\times 300$ до $\times 1350$) исследовали форму, размер и распределение оксидных, сульфидных и нитридных включений.

Образцы для анодного выделения неметаллических включений растворяли в электролите Фиттерера-Лукашевич-Дувановой [5]. Карби-

ды в анодных осадках (после их отмывания на центрифуге от адсорбированных катионов электролита) разрушали медно-аммонийной солью [6]. Затем осадок тщательно отмывался от ионов меди на центрифуге, и аморфный углерод, образовавшийся в результате разрушения карбидов, отделяли от неметаллических включений методом гравитации в тяжелой жидкости (бутиловом спирте). Осадок неметаллических включений переносили на часовое стекло и устанавливали их характер под микроскопом в проходящем и поляризованном свете.

Результаты изучения макроструктуры слитков и химического анализа проб позволили отметить следующее: слиток, дополнительно раскисленный алюминием, в отличие от контрольного характеризуется более плотной структурой и отсутствием осевой пористости.

Зональная ликвация слитков по отпечаткам по Бауману представлена в виде внеосевой ликвации — „усов“. Интенсивность проявления этих „усов“ по высоте обоих слитков равномерная. Ширина зоны „усов“ у контрольного слитка больше, чем у опытного. В опытке подусадочная ликвация выражена значительно слабее.

Кристаллическое строение слитков характеризуется наличием корковой зоны мелких равноосных кристаллов, зоны столбчатых кристаллов и зоны крупных равноосных кристаллов. Протяженность каждой зоны в обоих слитках одинаковая. Конус осаждения отсутствует в обоих слитках.

Ликвидация Mn, Si и P в слитках не обнаруживается. В обоих слитках наблюдается ликвация по углероду и сере. В нижней части слитков C и S ликвидируют отрицательно, в верхней части — положительно. В опытке ликвация этих элементов выражена слабее (рис. 2).

Содержание остаточного алюминия в опытке меняется в пределах 0,06—0,07%, в контрольном — 0,01—0,012%. В опытке

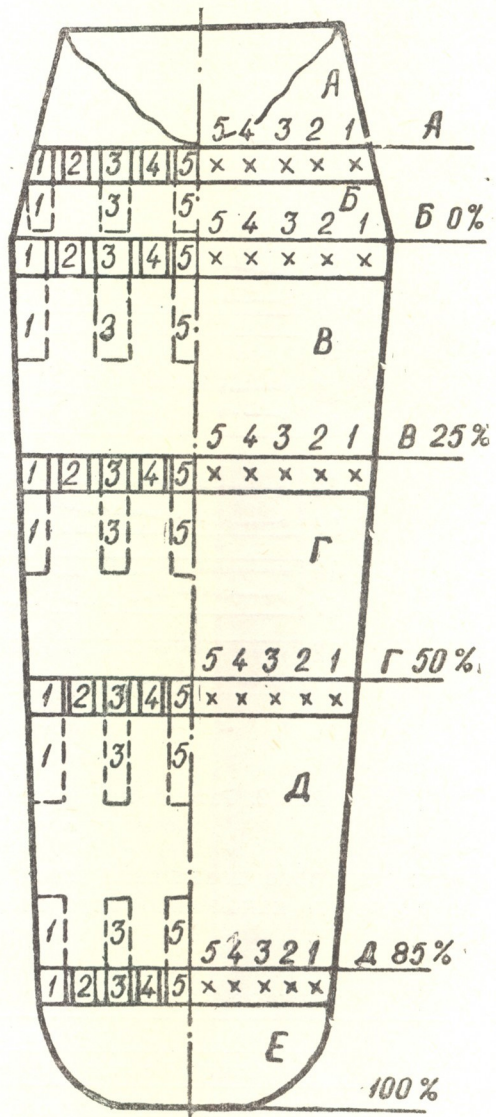


Рис. 1. Схема вырезки образцов из продольно-осевых темплетов

слитке наблюдается слабо выраженная обратная ликвация алюминия (повышение содержания алюминия в периферийных участках) в головной и донной частях слитка.

Результаты анализа газов* (О, Н, N) на трех горизонтах (Б, Г, Д) и зонах (1, 3, 5, рис. 1) слитков, приведенные в таблице 1, показали, что наибольшее содержание кислорода отмечается в донной части слитков (горизонт Д), наименьшее — в верхней и средней части опытного слитка и в средней части контрольного слитка. В обоих слитках отме-

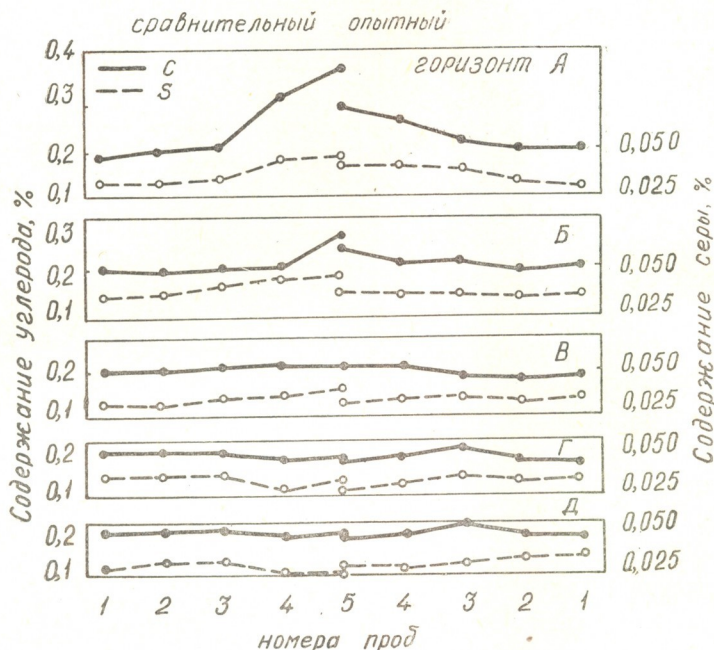


Рис. 2. Распределение углерода и серы в контрольном и опытном слитках по горизонтам

чается некоторое повышение азота в головной части. По распределению водорода какой-либо определенной закономерности не наблюдается.

Таблица 1

Содержание газов на различных горизонтах и зонах слитков

№№ образцов	Содержание газов, %					
	Опытный слиток			Контрольный слиток		
	кислород	водород	азот	кислород	водород	азот
Б-1	0,002	0,0001	0,004	0,003	0,0004	0,004
Б-3	0,002	0,0004	0,005	0,003	0,0005	0,006
Б-5	0,003	0,0004	0,004	0,003	0,0005	0,006
Г-1	0,002	0,0002	0,004	0,003	0,0003	0,004
Г-3	0,002	0,0001	0,003	0,002	0,0005	0,004
Г-5	0,003	0,0004	0,004	0,002	0,0005	0,004
Д-1	0,003	0,0003	0,004	0,004	0,0003	0,004
Д-3	0,004	0,0004	0,004	0,005	0,0005	0,004
Д-5	0,005	0,0003	0,005	0,005	0,0003	0,005

* Содержание газов определяли на газоанализаторе фирмы «Бальцерс».

Следует отметить, что содержание кислорода и, особенно, водорода в опытном слитке меньше, чем в контрольном. Содержание азота в обоих слитках почти одинаковое.

Исследование неметаллических включений на металлографических шлифах и после их анодного выделения под микроскопом в отраженном и проходящем свете при различных увеличениях позволило установить следующие виды включений:

1. Высокодисперсные, мелкие и средних размеров ($5\div 40$ мкм) оксидные частицы силикатного стекла и корунда глобулярной и неправильной кристаллической формы. На шлифах эти частицы обнаруживаются как в виде обособленных включений, так и в виде мелких и крупных скоплений.

2. Сульфидные включения II и III типов (по классификации К. Симса [7]) мелких, средних и крупных размеров ($10\div 200$ мкм). На шлифах сульфиды II типа обнаруживаются в виде интергранулярных строчек, цепочек и эвтектических образований, а сульфиды III типа в виде граненных частиц, часто имеющих форму правильных многоугольников: треугольников, квадратов, трапеций, шестигранников и т. д. На рис. 3 демонстрируются сульфиды II и III типов после их анодного выделения.

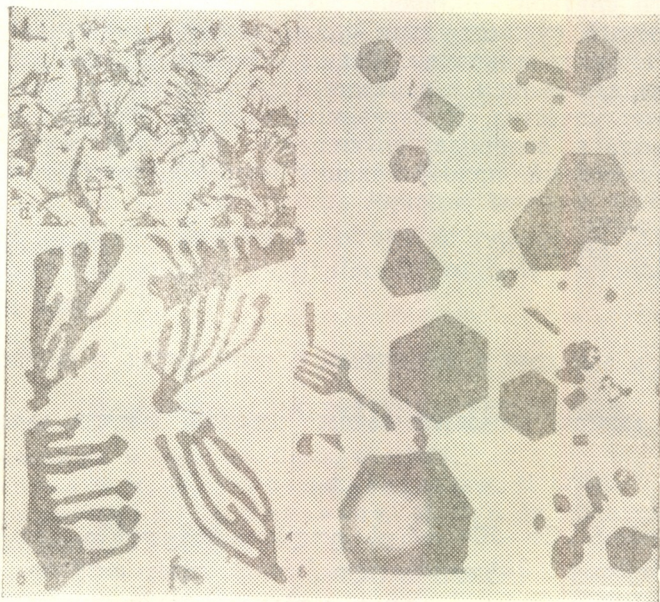


Рис. 3. Сульфиды II (а, б) и III (в)—типов после их анодного выделения (а— $\times 135$; б, в— $\times 600$)

3. Гетерогенные частицы оксисульфидов от мелких до крупных размеров, иногда обнаруживаемые в виде скоплений.

4. Высокодисперсные ($1\div 5$ мкм) частицы нитрида алюминия в виде кристалликов правильной и игольчатой формы.

Распределение установленных видов неметаллических включений по сечению слитков неодинаково. Так, глобулярные частицы кремния обнаруживаются, в основном, в верхнем горизонте контрольного слитка. В опытном слитке таких частиц значительно меньше. В донной части обоих слитков наблюдаются большие скопления корунда. Характер сульфидных включений по всем горизонтам слитков изменяется одинаково: в наружном слое они распределены беспорядочно, в основ-

პომ, высокодисперсны и имеют неопределенную форму. По мере перехода от периферии к центру сульфиды укрупняются. Сульфиды наиболее крупных размеров обнаруживаются в осевой зоне головной части слитков. В отличие от контрольного, в опытном слитке в большом количестве наблюдаются сульфиды III типа, что, по-видимому, связано с высоким содержанием остаточного алюминия в металле. Образование сульфидов III типа (менее вредных для качества стали, чем сульфиды II типа) при добавках алюминия выше «критического» ($>0,03\%$) при одновременном присутствии углерода и кремния отмечается и в других работах [7—8].

Нитриды алюминия как в контрольном, так и в опытном слитках наблюдаются в незначительном количестве. Они в основном высокодисперсны и распределяются в теле слитка без какой-либо определенной ориентации. Повышение содержания остаточного алюминия в опытном слитке до $0,07\%$, по-видимому, не оказывает заметного влияния на формирование нитридов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что, очевидно, повышенное содержание остаточного алюминия выполняет роль легирующих микродобавок. Модифицирующее действие алюминия сказывается на степени распределения зональной и осевой ликвационной неоднородности слитков — литой металл опытного варианта получается более плотный, сужается зона «усов», заметно уменьшается пористость и подусадочная ликвация. Таким образом, дополнительное раскисление стали алюминием в центровых способствует получению слитка повышенного качества. В изучаемом металле уменьшается содержание кислорода и водорода, улучшается характер распределения сульфидных включений, приобретающих более благоприятную форму.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 17.II.1975

ფ. თაყაიძე, ა. ბაბინიანი, ზ. მუშაუდინი, დ. მაღლაკელიძე, ი. შინგულიანი

ალუმინის გავლენა მცირენახშირბადიანი ფოლადის სხმულის ხარისხზე

რ ე ზ ი მ ე

ორ ექვსტონიან „Ст—20“ მარკის ფოლადის სხმულებში, რომელიც გამოდნობილია რუსთავის მეტალურგიული ქარხნის ფუძე მარტენის ღუმელში და ჩამოსხმულია სიფონური მეთოდით ოთხადგილიან ბოცებში, გამოკვლეულია მაკროსტრუქტურა, ქიმიური არაერთგვაროვნება, აირების (ყანგბადი, აზოტი, წყალბადი) შემცველობა, არალითონური ჩანართების განაწილება და მორფოლოგია. ერთი სხმული შედარებისათვის (საკონტროლო) განეხილეს ქარხანაში მიღებული ტექნოლოგიით: ღუმელში SiMn-ით, ხოლო ციცხეში 45%-იანი FeSi-ით და ლითონური ალუმინით (800 გ/ტ).

საცდელი სხმული დამატებით განეხილეს გრანულირებული ალუმინით (1 კგ/ტ) ბოცეში ჩამოსხმის დროს.

დადგენილია, რომ დაბალნახშირბადიანი ფოლადების სხმულებში, თუ ნარჩენი ალუმინის რაოდენობა აღემატება $0,06\%$ -ს, მაშინ ალუმინი ასრულებს მიკრომაღვივებელი ელემენტის როლს. მიღებული სხმული ხასიათ-



დება მაღალი სიმკვრივით, ნაკლები ფორიანობითა და ჩაჯდომის ნიქარის შემცირებით, შემდგენელი კომპონენტების უმნიშვნელო ლიკვაციით. ლითონი შეიცავს ძალზე მცირე რაოდენობით ქანგბადსა და წყალბადს. სულფიდური ჩანართები შედარებით თანაბრადაა განაწილებული და ხასიათდება ნაკლებად მავნე ფორმით.

F. N. TAVADZE, A. G. GABISIANI, Z. A. MUSHKUDIANI,
D. L. MAGLAKELIDZE, I. B. SHENGELAIA

ALUMINIUM EFFECT ON THE QUALITY OF LOW-CARBON
STEEL INGOT

Summary

Microstructure, chemical inhomogeneity, content of gases (oxygen, nitrogen, hydrogen), distribution and morphology of nonmetal inclusions were studied in two six ton ingots of St.20 smelt at the Rustavi metallurgical plant in the basic Marten furnaces and poured by the siphon method to four-seat crucibles. One of the ingots was deoxidized according to the plant technology for the control: in the furnace by SiMn and in the ladle by 45% FeSi and by metallic aluminium (800g/t). The experimental ingot was additionally deoxydized by granulated aluminium (1kg/t).

It was established that an increase of the content of the residual aluminium (0.06—0.07%) performs the role of microalloying. The cast metal of the experimental ingot is denser, porosity and shrinkable liquation are considerably decreased the zone off the axis liquation becomes narrower. In the experimental metal one observes a decrease of contents of oxygen and hydrogen, a more homogeneous distribution of sulphide inclusions, acquiring a favourable form.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мчедlishვილი В. А. и др. Сталь, 6 (1967).
2. Доброхотов Н. Н., Прохоренко К. К. Сталь, 11 (1961).
3. Баптизманский В. И., Бейликов М. И. и др. Металлургия и горная промышленность, 1, (1968).
4. Оссюк Г. К., Тимченко А. Ф., Харьковский И. Г. Литейное производство, 6 (1960).
5. Лукашевич-Дуванова Ю. Т. Шлаковые включения в стали, М., Металлургиздат, 1954.
6. Клячко Ю. Я., Атласов А. Г., Шапиро М. М. Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в стали, М., Металлургиздат, 1953.
7. Кейз С. Л., Ван Горн. Алюминий в чугунах и стали, М., Металлургиздат, 1959.
8. Даль В. В., Хемгстенберг Г., Дюрэн К. Черные металлы, 13 (1966).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.54+546.882

Ф. И. БРОУЧЕК, М. В. МИРИАНАШВИЛИ

СОРБЦИЯ НИОБИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) ИЗ ВИННО-КИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ

Определению ниобия (V) большинством принятых в аналитической практике методов мешает присутствие вольфрама (VI) [1, 2], поэтому поиски новых методов разделения этих элементов представляют собой одну из актуальных задач аналитической химии.

Успехи, достигнутые в разработке хроматографических методов разделения переходных металлов на анионитах АВ-16 и АВ-17, модифицированных анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) [3—5], свидетельствуют о целесообразности изучения этих сорбентов с точки зрения возможностей разделения ниобия (V) и вольфрама (VI).

Одним из лучших реагентов для перевода ниобия (V) в раствор является винная кислота [1, 2]. В этой связи нам представлялось интересным изучить процессы сорбции ниобия (V) и вольфрама (VI) из виннокислых растворов на ЭДТА-формах указанных выше анионитов.

Эксперименты проводились в динамических условиях путем фильтрации растворов, содержащих ниобий (V) или вольфрам (VI), через колонки с анионитами, предварительно переведенными в ЭДТА-форму путем многократной обработки исходных ОН-форм 0,2н раствором комплексона III (высота слоя сорбента 9 см, диаметр 1,6 см). При этом непрерывно отбирались фракции фильтратов по 10 мл, в которых производилось количественное определение вольфрама (VI) или ниобия (V) фотометрическими методами [1, 6].

В качестве ниобийсодержащего раствора использовался раствор, полученный после сплавления пятиоксида ниобия с пиросульфатом калия и растворения плава в 3%-ной винной кислоте (0,5 мг/мл, рН 2), а в качестве вольфрамсодержащего — раствор вольфрамата натрия в 3%-ной винной кислоте (1,0 мг/мл, рН 2). Линейные скорости потока (u) при фильтрации этих растворов через колонки варьировались в пределах 2,5—5,0 см/мин (5—10 мл/мин).

Для получения информации о сорбционных и кинетических свойствах изучаемых анионитов по результатам описанных выше экспериментов были построены представленные на рис. 1 и 2 выходные кривые сорбции ниобия (V) и вольфрама (VI) на этих сорбентах.

На рис. 1 и 2: С — содержание элемента во фракции фильтрата, мг/10 мл; № — номера фракций.

По выходным кривым рис. 1 были рассчитаны величины динамических сорбционных емкостей (ДСЕ) анионитов АВ-16 и АВ-17 по ниобию (V) (рис. 3).

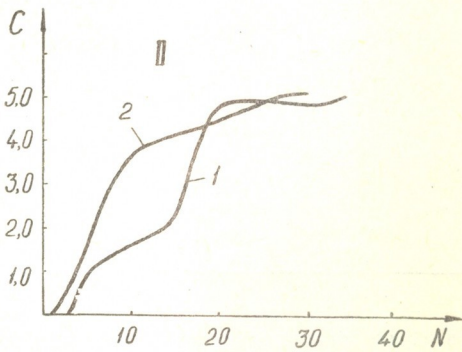
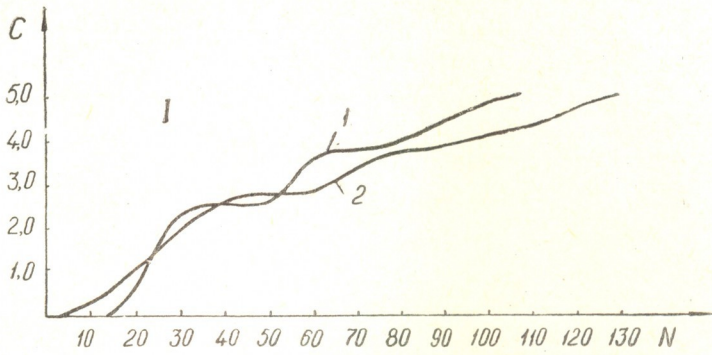


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ниобия (V) из 3%-ного раствора винной кислоты (рН 2) при различных скоростях потока (μ) на ЭДТА-формах анионитов. 1—анионит АВ-16; II—анионит АВ-17. 1— $\mu=2,5$ см/мин; 2— $\mu=5,0$ см/мин

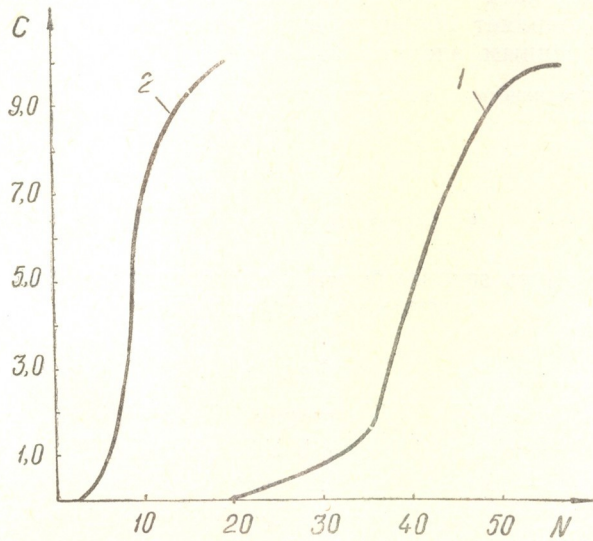


Рис. 2. Выходные кривые сорбции вольфрама (VI) из 3%-ного раствора винной кислоты (рН 2) на ЭДТА-формах анионитов при скорости потока 2,5 см/мин. 1—анионит АВ-16; 2—анионит АВ-17

Как видно из представленных на рисунках 1—3 данных, оба изученных анионита достаточно эффективно сорбируют ниобий (V) и вольфрам (VI) из виннокислых растворов и могут быть использованы для извлечения из этих растворов миллиграммовых количеств указанных элементов с целью их дальнейшего хроматографического отделения. При этом предпочтение следует отдать ЭДТА-форме анионита

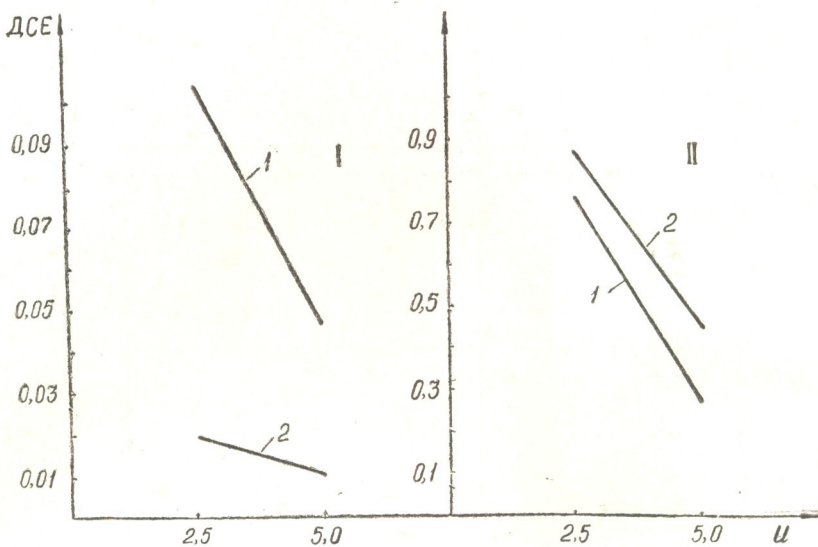


Рис. 3. Диаграммы зависимости динамической сорбционной емкости (ДСЕ) ЭДТА-форм анионитов по ниобию (V) от скорости потока (u). I—ДСЕ выражена в мг-экв/мл; II—ДСЕ выражена в мг-экв/г. 1—анионит АВ-16; 2—анионит АВ-17

АВ-16, который, хотя и обладает более низкими кинетическими свойствами, но проявляет бóльшую динамическую сорбционную емкость по обоим изученным элементам.

Грузинский политехнический институт
и.м. В. И. Ленина

Поступило 20.VI.1975

ფ. ბროუზიკი, მ. მირიანაშვილი

ნიობიუმის (V) და ვოლფრამის (VI) სორბცია ლვინის მჟავას ხსნარებიდან ედტა-ანიონებით

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ნიობიუმის (V) და ვოლფრამის (VI) სორბციის პროცესი ლვინის მჟავას ხსნარებიდან ედტა-ს ანიონებით მოდიფიცირებულ AB—16 და AB—17 ანიონიტებზე.

ექსპერიმენტულად მიღებული სორბციის მრუდების მონაცემების განზოგადების საფუძველზე დადგენილია გამოკვლეული ანიონიტების და კერძოდ ანიონიტ AB—16-ის სორბენტად გამოყენების შესაძლებლობა ნიობიუმისა (V) და ვოლფრამის (VI) დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდის შემუშავების დროს.

NIOBIUM (V) AND TUNGSTEN (VI) SORPTION FROM TARTARIC ACID SOLUTIONS ON EDTA—FORMS OF ANIONITES

Summary

The processes of niobium (V) and tungsten (VI) sorption from tartaric acid solutions on AB—16 and AB—17 anionites modified by anions have been studied in dynamic conditions.

On the basis of examinations of experimentally obtained output curves of sorption the conclusion has been drawn on the possibility of using the given anionites and of AB—16 anionite, in particular, as the sorbents in chromatographic method of niobium (V) and tungsten (VI) separation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. «Химия», 187—215, 1966.
 2. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. Изд. «Наука», 1967.
 3. Броучек Ф. И., Беришвили Л. А., Гоциридзе Ш. П., Тохадзе З. В., Орлова О. В. Сб.: Ионный обмен и хроматография, часть II, Воронеж, 152, 1971.
 4. Броучек Ф. И., Гоциридзе Ш. П., Кочиашвили Е. А. Сообщения АН ГССР, 66, 3, 593 (1972).
 5. Броучек Ф. И., Деметрашвили Р. А. Сообщения АН ГССР, 75, 1, 93 (1974).
 6. Трамм Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаборатория, 30, 1, 20 (1964).
-

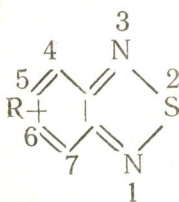
УДК 543.253

В. Ш. ЦВЕНИАШВИЛИ

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗ-2,1,3-ТИАДИАЗОЛА

Ранее [1] нами было показано, что при полярографическом восстановлении монозамещенных бенз-2,1,3-тиадиазола в небодной среде механизм восстановления не меняется и значения $E_{1/2}$ удовлетворительно коррелируются с константами заместителей σ_m , σ_p Гаммета и σ° Тафта. Исключение составляют нитробенз-2,1,3-тиадиазолы [2], в случае которых до электрохимического восстановления тиадиазольного кольца имеет место перенос электрона на нитрогруппу деполяризатора и оксибенз-2,1,3-тиадиазолы [3], на полярограммах которых, в результате внутримолекулярного автопротонирования, $E_{1/2}$ одноэлектронной волны сдвинута к более положительным величинам, чем $E_{1/2}$ соответствующей волны незамещенного деполяризатора.

На полярограммах бенз-2,1,3-тиадиазола в диметилформамиде наблюдаются две волны, из которых первая одноэлектронная обратимая и отвечает процессу образования соответствующих анион-радикалов [4]. Нами обнаружено, что в тех же условиях первая волна восстановления бромпроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола (I—VI) раздваивается; раздвоение особенно четко проявляется в случае дибромбенз-2,1,3-тиадиазолов. В качестве примера на рис. 1 представлены классическая (1) и дифференциальная (2) полярограммы 4-бромбенз-2,1,3-тиадиазола, а на рис. 2 представлена полярограмма 5,6-дибромбенз-2,1,3-тиадиазола на фоне 0,1 М $LiClO_4$.



I R=4—Br; II R=4,5 —Br₂; III R=4,7—Br₂

IV R=5,6—Br₂; V R=4—Br—5,6—(CH₃)₂

VI R=4,7—Br₂—5,6—(CH₃)₂

На полярограммах дибромбенз-2,1,3-тиадиазолов на фоне 0,1 М $LiClO_4$ наблюдаются три хорошо выраженные волны. Изучение природы этих волн показало, что они имеют диффузионную природу. Об этом свидетельствует прямопропорциональная зависимость величины предельного тока от концентрации деполяризатора и \sqrt{t} , а также низкое значение температурного коэффициента. Электролиз на макрокатоде, проведенный в потенциостатическом режиме, при контролируемом потенциале предельного тока первых двух волн, качественными химическими реакциями, позволяет обнаружить ионы Br^- . Следовательно, при потенциалах указанных волн до переноса электронов на гетерокольцо

деполяризатора имеет место предварительное стадийное двухэлектронное восстановление С—Вг связи. Величина критерия Томеша указывает на то, что этот процесс необратим. Третья волна, как и в случае незамещенного бенз-2,1,3-тиадиазола [4], одноэлектронная и обратимая. Суммарная волна расщепления тиадиазольного кольца на полярограм-

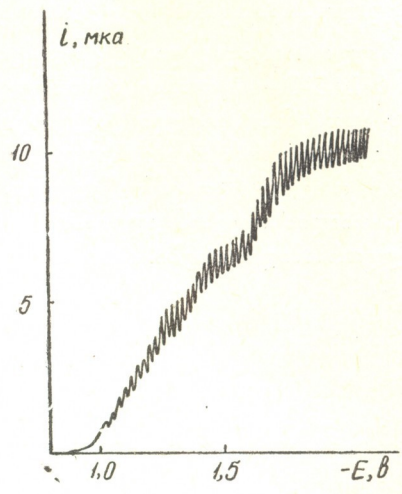
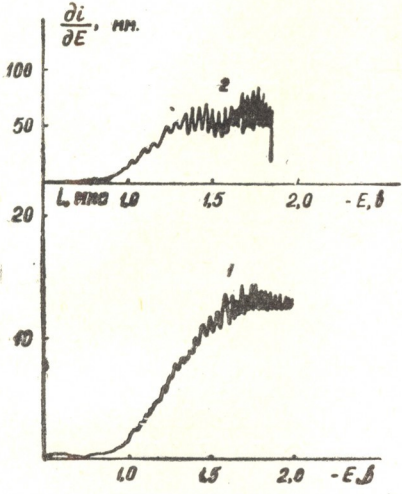
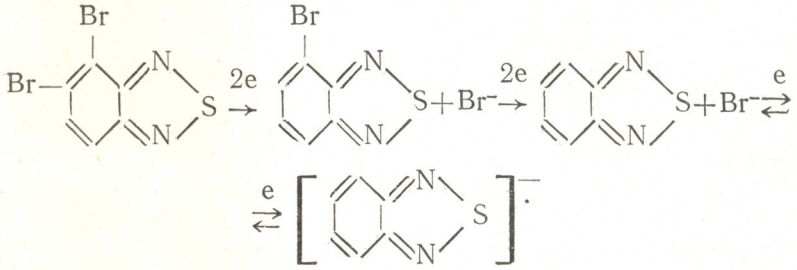


Рис. 1. Классическая (1) и дифференциальная (2) полярограммы 4—бромбенз-2,1,3—тиадиазола в диметилформамиде на фоне 0,1 М LiClO₄. Концентрация деполяризатора—2·10⁻³ М

Рис. 2. Полярограмма 5,6-дибромбенз-2,1,3—тиадиазола в диметилформамиде на фоне 0,1 М LiClO₄. Концентрация деполяризатора—10⁻³ М

мах (I—VI) на фоне 0,1 М LiClO₄ не наблюдается. Она скрыта фоном. Таким образом, механизм электродного процесса восстановления бромбенз-2,1,3-тиадиазолов на ртутном капельном электроде на примере соединения (III) можно выразить следующей схемой:



По аналогичному механизму восстанавливаются дибромбенз-2,1,3-тиадиазолы и на платиновом микроэлектроде [5]. Техника полярографических измерений описана в [3].

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 24.VI.1975

ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის ბრომფარმობულების ელექტროქიმიური აღდგენის
მექანიზმისათვის

რეზიუმე

შესწავლილია ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის მონო- და დიბრომფარმობულების პოლაროგრაფიული ქცევა დიმეთილფორმამიდის არეში. დადგენილია, რომ 0,1 მ LiClO_4 -ის ფონზე აღნიშნული ნაერთების პოლაროგრაფიულ შეინიშნება აღდგენის პირველი ტალღის გაორება, რაც გამოწვეულია დეპოლარიზაციის ჰეტეროგენულზე ელექტრონების გადატანამდე C—Br ბმის წინასწარი ორელექტრონიანი შეუქცევადი აღდგენით. მოწოდებულია ბრომბენზ-2,1,3-თიადიაზოლების აღდგენის ელექტროდული პროცესის მექანიზმი დიმეთილფორმამიდის არეში.

V. SH. TSVENIASHVILI

ON THE MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF
BROMODERIVATIVES BENZ—2,1, 3—THIADIAZOL

Summary

Polarographic behaviour of mono—and dibromoderivatives benz—2, 1, 3—thiadiazol in dimethylformamide was studied. It has been established that bifurcation of the first wave, caused by preliminary bielectron irreversible reduction of C—Br bond, is observed on the background of 0,1 M LiClO_4 on polarograms of the above—mentioned compounds. A scheme of the electrode process of reduction of brombenz—2, 1, 3—thiadiazol in dimethylformamide is suggested.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тодрес З. В., Жданов С. И., Цвенишвили В. Ш. Изв. АН СССР, Сер. хим. 975 (1968).
2. Тодрес З. В., Цвенишвили В. Ш., Жданов С. И., Курсанов Д. Н. ДАН СССР, 181, 906 (1968).
3. Цвенишвили В. Ш., Гаприндашвили В. Н., Цкалобадзе Л. А. ЖОХ, 45, 1090 (1975).
4. Zhdanov S. I., Tsveniashvili V. Sh., Todres Z. V. J. Polarogr. Soc., London, 13, 100 (1967)
5. Sherman E. O., Lambert S. M., Pilgram K., J. Heterocyclic Chem., 11, 763 (1974)

УДК 547.913

У. Д. БРЕГВАДЗЕ

ДЕЙСТВИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ГЕРАНИОЛ

Действие ионизирующих излучений на эфирные масла изучено далеко недостаточно.

Работа [1] касается действия γ -излучения, в основном, на физические свойства эфирных масел.

Об аналогичных результатах говорит и работа [2], в которой исследовалось розовое и гераниевое эфирные масла. Найдено, что воздействие гамма-излучения и быстрых электронов повышает стабильность эфирных масел [3].

При изучении влияния гамма-излучения на состав мятного эфирного масла установлено, что изменение претерпевает только камфен [4].

Исследование [5], проведенное на индивидуальных душистых веществах, показало, что облучением изоэвгенола получается ванилин, а изосафрولا — гелиотропин.

Изучено действие гамма-излучения на промышленный гераниол и найдено, что облучение дозами до 100 Мрад в потоке кислорода частично превращает его в нерол [5].

Мы задались целью изучить действие γ -излучения на гераниол в присутствии ограниченного количества воздуха, как в свободном состоянии, так и в составе гераниевого эфирного масла.

Гераниол выделяли из цветов лимона, помещали в одном случае в склянки с притертыми пробками, а в другом — в запаянные ампулы и облучали как в присутствии воздуха, так и без него.

Облучение проводили на радиационной установке Всесоюзного научно-исследовательского института консервной и овощесушильной промышленности источником кобальта-60. Мощность дозы составляла 800 рад/сек. Дозы облучения составляли 5, 10, 20, 50 и 100 Мрад.

После облучения проводили исследование образцов методом газожидкостной хроматографии на приборе УХ-1. Хроматографирование проводили на колонке из нержавеющей стали $100 \times 0,4$ см, заполненной полиэтиленгликолем (15%) на целите = 545 (60—80 меш). Температура колонки 180°C . В качестве газоносителя применяли водород, скорость течения которого была 50 мл/мин. Детектор — пламенно-ионизационный.

Анализируемое вещество разбавляли пятью объемами этанола. Это позволило уменьшить вязкость вводимой смеси и избежать ошибки при дозировании. Контрольные и облученные пробы разбавляли одинаково и анализировали в идентичных условиях.

Вещества идентифицировали путем добавления в анализируемую смесь известных чистых веществ и сравнением времени их удерживания со временем удерживания искоемых компонентов. Результаты анализа приведены на рис. 1.

В хроматограммах облученного гераниола наблюдается хорошо заметный пик, соответствующий неролу. В хроматограмме контрольного образца указанный пик очень слабый. У образца, облученного дозой 50 Мрад, хорошо заметный, а у образца, облученного дозой 100 Мрад, довольно сильный. Таким образом, содержание нерола в смеси растет с увеличением дозы облучения. Присутствие нерола в продуктах радиоллиза гераниола было подтверждено и методом инфракрасной спектроскопии.

На основании указанных данных можно заключить, что под влиянием γ -излучения гераниол частично превращается в нерол. При дозе облучения 50 Мрад в нерол превращается около 10%, а при 100 Мрад — до 30% гераниола.

Результаты нашего исследования подтверждают данные литературы [6], согласно которым облучение в присутствии кислорода вызывает превращение гераниола в нерол.

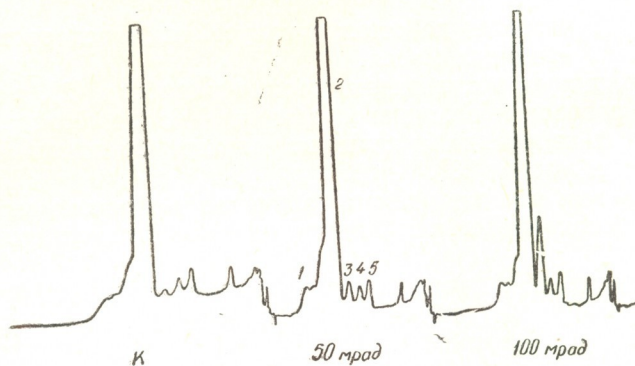


Рис. 1. Хроматограмма гераниола: К—контрольный образец; 50 Мрад—образец, облученный дозой 50 Мрад; 100 Мрад—образец, облученный дозой 100 Мрад. 1— β -фенилэтиловый спирт, 2—гераниол, 3—нерол, 4—цитранеллол, 5—терпинеол

Вместе с тем нашими опытами установлено, что под влиянием облучения из гераниола образуется нерол не только в присутствии кислорода, но и без него.

Исходя из полученных результатов, мы заинтересовались поведением гераниола в составе гераниевого эфирного масла, но материала по этому вопросу в литературе не нашли.

Гераниевое эфирное масло, помещенное в запаянные ампулы, облучали дозами 50 и 100 Мрад. Контрольные и облученные образцы анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Результаты анализа приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что на хроматограммах облученных образцов гераниевого эфирного масла на пике, образованном цитранеллолом, появился новый пик, обусловленный наличием нерола.

Можно полагать, что радиационное превращение гераниола в нерол происходит путем поворотной изомеризации.

Нерол обладает лучшими парфюмерными свойствами по сравнению с гераниолом. Поэтому превращение гераниола в нерол означает улучшение качества содержащего их эфирного масла.

Таким образом, действие высоких доз гамма-излучения вызывает химические изменения в гераниоле.

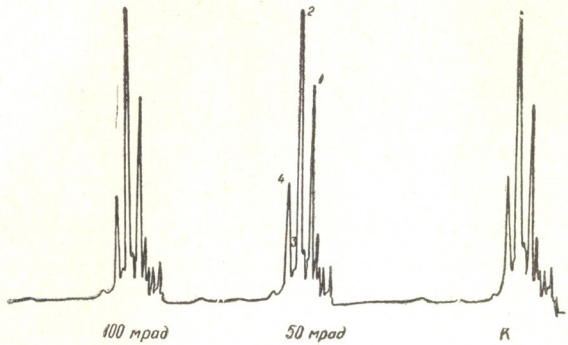


Рис. 2. Хроматограмма гераниевого эфирного масла; К-контрольный образец; 50 Мрад—образец, облученный дозой 50 Мрад; 100 Мрад—образец, облученный дозой 100 Мрад. 1—цитранеллол формиат, 2—цитранеллол, 3—нерол, 4—гераниол.

Радиационное превращение гераниола в нерол происходит при облучении его как в свободном состоянии, так и в составе гераниевого эфирного масла.

Грузинский научно-исследовательский институт
пищевой промышленности

Поступило 6.XI.1974

შ. ბრეზვამიძე

γ-გამოსხივების გავლენა გერანიოლზე

რეზიუმე

შესწავლილია γ-გამოსხივების გავლენა გერანიოლზე, როგორც თავისუფალ მდგომარეობაში, ისე გერანის ეთეროვანი ზეთის შედგენილობაში.

მოტანილია აირ-თხევადი-ქრომატოგრაფიული მეთოდით ჩატარებულ გამოკვლევათა შედეგები, რომლებიც გვიჩვენებენ გერანიოლისა და გერანის ეთეროვანი ზეთის მაღალ მედეგობას დასხივებისადმი. ქიმიური თვისებები მათში შეიმჩნევა ძლიერ მაღალი დოზებით (≥ 50 მრად) დასხივებისას.

გერანიოლის რადიოლიზის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს ნეროლი, რომელიც უკეთესი პარაფიუმერული თვისებებით გამოირჩევა საწყის ნივთიერებასთან შედარებით. 50 მრად დოზით დასხივებისას ნეროლად გარდაქმნება გერანიოლის 10%, 100 მრად, დასხივებისას კი 30%-მდე.

EFFECT OF γ -IRRADIATION ON GERANIOL

Summary

Effect of γ -irradiation from ^{60}Co on geraniol in the free state and in the composition of geranium ether oil has been studied.

The results of studies with the use of the method of gaseous-liquid chromatography are given. They show high stability of geraniol and of geranium ether oil with respect to the irradiation effect. Chemical changes are observed in them only at very high dose rates (≥ 50 Mrad).

The main product of geraniol radiolysis is nerol having much better perfumery properties than the initial substance. When geraniol is irradiated with the dose of 50 Mrad 10% of it is transformed into nerol and at the dose of 100 Mrad the content of the latter in the mixture is about 30%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hills P. R., Petley P. T., Roberts R. *Perfumery Oils Recorder*, 52, 7, 413—416 (1965).
2. Ревишвили М. В. Труды Грузинского института субтропического хозяйства. Изд. сельскохоз. ин-та, Тб., XI, 353—358 (1967).
3. Petley P. T., Hills P. R., Roberts R. Improvement in of reletins to Essential Oils. Engl. Pat. № 991414 (1965).
4. Garrat P. G., Farackerley H., Hills P. R., Roberts R. *Perfum. and Essential Oils Recorder*, 52, 8, 488—491 (1961).
5. Киносита Сёсаку, Сунада Коваси. — Способ повышения качества гераниола под действием облучения. Японский патент кл. 31p0, № 3800. Заявл. 9.97.63. Оpubл. 17.02.67. РЖХ 15. P465 II (1968).

ХРОНИКА

III ВСЕСОЮЗНОЕ КООРДИНАЦИОННОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ СПЛАВОВ КРЕМНИЙ — ГЕРМАНИЙ

(13—15 октября 1975 г., Тбилиси)

13—15 октября 1975 года было проведено III Всесоюзное координационное совещание по исследованию сплавов кремний — германий.

Совещание было созвано секцией химии и технологии полупроводников Научного совета по химии и технологии полупроводников и высокочистых веществ АН СССР, институтом металлургии АН ГССР, Грузинским Республиканским правлением НТО Машпрома.

В руководство оргкомитета входили: кандидат технических наук, старший научный сотрудник М. Г. Кекуа (председатель), доктор технических наук В. С. Земсков (заместитель), доктор технических наук, профессор А. В. Сандулова (заместитель), кандидат физико-математических наук Э. В. Хуцишвили (ученый секретарь).

На совещании было заслушано 18 докладов, в которых освещались результаты исследования условий получения объемных и нитевидных кристаллов и эпитаксиальных слоев сплавов системы германий — кремний, изучения электрических, оптических и структурных свойств сплавов и перспективы их применения. Было также заслушано сообщение о проведении опытов перекристаллизации сплава германий — кремний в условиях космоса при совместном Советско-Американском полете космических кораблей «Союз» и «Аполлон».

В работе совещания приняло участие 48 специалистов из 11 городов Советского Союза.

Совещание отметило возросший экспериментальный и теоретический уровень исследования сплавов системы германий — кремний.

Было принято решение в дальнейшем усилить работы в этом направлении, обратить особое внимание на получение объемных монокристаллов этих сплавов с высоким совершенством структуры, а также на исследование микродиаграмм состояний германия, кремния и сплавов на их основе с другими элементами.

Рекомендовано провести Всесоюзное совещание по исследованию сплавов системы германий — кремний через три года.

აბტორთა საყურადღებოდ

1. ჟურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება ორიგინალური წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვითი წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დაავლებით.

პერიოდულად თავსდება მოკლე ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებების შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით ქართულ, ინგლისურ ენებზე და რეფერატით. არ უნდა აღემატებოდეს არაპორტატულ საბეჭდ მანქანაზე ორი ინტერვალით დაბეჭდილ 12 გვერდს, 3-5 სმ სივანის მინდობით მარცხენა კიდეზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა ლიტერატურის ნუსხით არ უნდა აღემატებოდეს საბეჭდ მანქანაზე დაბეჭდილ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1-2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს მოკლე რეზიუმე.

რეზიუმეები ინგლისურ და ქართულ ენაზე, ლიტერატურის ნუსხა, დასათაურებული ცხრილები და ნახატების ქვემო წარწერები სრულდება ცალკე ფურცლებზე.

4. სამუშაო წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ცალკე დაწესებულების ნებართვით და აგრეთვე სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილებით მის გამოკვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური აბოტი-თი კოორდინაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილება, რომელშიც უნდა მოთავსდეს წერილი, ავტორების ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება მოთავსდეს ტექსტის წინ. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ აღინიშნება დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს უნდა აწერდნენ ყველა ავტორები. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორების სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართები და ტელეფონები.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ უნდა ერთვოდეს მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახული იქნება სამუშაოს მიზანი. შემდეგ მოყვანილი უნდა იყოს აღწერა და განხილვა მიღებული შედეგებისა და მოკლე დასკვნა. წერილში მოცემული ცხრილები უნდა დასათაურდეს.

6. ფორმულები და ასოით აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს გარკვევით, ხელით, შავი მელნით ან ტუსით. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გულდასმით გამოსახვას. შეცდომის თავიდან ასაცილებლად მკაფიოდ უნდა იქნეს განსხვავებული ლათინური ალფაბეტის მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოებს უნდა გაესვას ქვემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი, ხოლო არამთავრულ ასოებს — ზემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი; ბერძნული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფანქრით.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალდზე ან კალკანზე შავი ტუსით, მინიმალური რაოდენობის აღნიშვნებით. ტექსტში აუცილებლად უნდა იყოს მითითებული ნახატის ადგილი, ხოლო ნახატის ნომერი კი — გამოტანილი მინდობრზე. ყოველ ნახატს მეორე მხარეზე ფანქრით უნდა დაეწეროს ავტორების გვარები და იმ წერილის სათაური, რომელსაც მიეკუთვნება ნახატი. ნახატები და ცხრილები წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ეგზემპლარად (წარწერილ კონვერტში).

8. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დაიბეჭდოს ცალკე ფურცლებზე. დამოწმებული ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.

საჭიროა დაცული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები. თუ დამოწმებულია საქართველოს შრომა, ვუჩვენოთ ჟურნალის სახელწოდება, ტომი, ნომერი, გამოცემის წელი (ფრჩხილებში) და გვერდები. თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებლად ვუჩვენოთ მისი სრული სახელწოდება, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს არა ანბანური წესით, არამედ დამოწმების თანმიმდევრობით.

გამოუკვეყნებელი სტატიების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ავტორმა წერილიდან ერთად აუცილებლად უნდა წარმოადგინოს მისი რეფერატი რუსულ ენაზე (ორ ცალკე) რეფერატიული ჟურნალისათვის.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ უბასუხებენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ჟურნალში წერილები დაიბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მაშინ რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით დაიბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის მხოლოდ ერთი წერილი.

12. რედაქცია ავტორს შესამოწმებლად უგზავნის წერილის ერთ კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები. დაუშვებელია დამატება ან რაიმე ცვლილების შეტანა დედნის საწინააღმდეგოდ.

ავტორს უფასოდ ეძლევა თავისი წერილის 12 ამონაბეჭდი.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются оригинальные статьи и краткие сообщения, содержащие результаты исследований теоретического и экспериментального характера по основным направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи, написанные по заданию редакционной коллегии.

Периодически публикуется краткая хроника о конференциях, совещаниях, семинарах и других научно-организационных мероприятиях, проводимых в республике.

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравниваются к одной странице), подписи к рисункам, список использованной литературы, резюме на грузинском и английском языках и реферат, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3—5 см.

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста (включая список использованной литературы и краткое резюме). Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

Резюме на английском и грузинском языках, список использованной литературы, таблицы и подписи к рисункам исполняются на отдельных листах.

4. Статьи (краткие сообщения) представляются в двух экземплярах с направлением учреждения, решением Ученого совета (кафедры, отдела лаборатории) об их публикации, с заключением экспертной комиссии и авторскими справками.

В начале статьи (слева сверху) пишется индекс УДК, справа сверху указывается раздел журнала, в котором должна быть опубликована статья, затем следуют инициалы и фамилии авторов, заглавие и текст статьи. В конце текста с левой стороны указывается полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами с указанием на отдельном листе их адресов и телефонов.

5. Изложению экспериментального материала должно предшествовать краткое введение, излагающее цель работы. Далее должно быть приведено описание и обсуждение полученных результатов и краткое заключение. Таблицы, приведенные в тексте статьи, следует озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные — сверху; греческие буквы обвести красным карандашом.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилии авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в напечатанном конверте).

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице в конце статьи. Все ссылки даются в оригинальной транскрипции. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для **журнальных** статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, том (подчеркнуть номер выпуска), страница, год (в скобках).

б) для **книг**: фамилии и инициалы авторов, точное название книги, место издания, издательство, год, том (подчеркнуть) и страница.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена не в алфавитном порядке, а в последовательности цитирования.

9. К статье должен был приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНТИ.

10. Рукописи, не отвечающие настоящим правилам, редакцией не принимаются.

11. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки текста датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликовано лишь одна статья автора.

12. Редакция посылает автору одну корректуру статьи. В авторской корректуре исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.
тел. 37-93-82

Корректор М. Дарсавелидзе

Сдано в набор 2.1.1976; подписано к печати 10.3.1976; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч.-изд. л. 6,88;
УЭ 11091; тираж 1300 экз.; заказ 124;

цена 70 коп.

გამომცემლობა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Типография АН Груз. ССР. Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

651/57



Цена 70 коп.

Индекс 76203

121 - 6