



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE GEORGIAN SSR

ЭПАППЬ
СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

1977 N 4 ■ თბილისი ■ 3820
■ ТБИЛИСИ ■ VOL. 3820

3



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

გიაზ სახი СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 3, № 4
Том 3, № 4

უკრნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამოვლენა „მეცნიერება“ თბილისი
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1977

ნედაქციის მინისტრი:

380060, თბილისი-60, კუტურული ქ. № 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

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

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 5.9.1977; подписано к печати 12.12.1977; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; печатных л. 8.4; уч.-изд. л. 7.3;
УЭ 09580; тираж 1200 экз.; заказ 3540

Цена 70 коп.

გამოცემლისა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტურული ქ., 19
Издательство «Мецнериба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

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

© Известия АН ГССР
Серия химическая. 1977

სახელმწიფო პოლიტიკა

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიქაშვილი (რედაქტორის მოადგილი), ქ. არტემიძე, ფ. ბროუჩეკ (სწავლული მდივანი), ი. გვერდიშვილი, ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიკაძე, ნ. ფირცხლავა, ქ. ქემერეტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭავარიძე (რედაქტორის მოადგილი).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Аваниани, Т. Г. Андronikashvili (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе,
Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе,
Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaniani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),
Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsiteli,
K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, K. S. Kutatelandze,
N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze,
G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ეურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

ପ୍ରକାଶକ

СОДЕРЖАНИЕ

Химия и технология Советской Грузии к шестидесятилетию Великого Октября	307
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Квазерели Э. А., Лежава А. П. Бромидные комплексы германия (IV)	321
Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. О взаимодействии нитратов редкоземельных элементов с $Rb_2C_2O_4$	327
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Папава Г. Ш., Сергеев В. А., Абнерова С. В., Шитиков В. К., Комарова Л. И. Исследование процессов отверждения и термодеструкции метилопроизводных бисфенолов иорборианового типа и полимеров на их основе методом инфракрасной спектроскопии	333
Гаджиеев М. К., Аршиндзе Х. И. Влияние природы галоида в галоид-бензеле на выход тиофенола	340
Ногайдели А. И., Михайлов М. Б., Пичхадзе Ш. В. Синтез полимеров на основе внутрикомплексных соединений титана	344
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Мамедов И. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Галстян Р. А., Воронкина В. А. Влияние условий регенерации природного клиноптиолита на показатели процесса осушки хлористого метила	350
Севрюков Л. Б., Шибаев В. А., Чипашвили Д. С., Васильев И. А., Плаченов Б. Т. К методике определения основных характеристик спектров электронного парамагнитного резонанса углеродных адсорбентов	356
Панчвидзе М. В., Нанобашвили Е. М., Далакишвили Н. З. Радиолиз некоторых соединений, содержащих сульфидную, сульфидрильную и гидроксильную функциональные группы	365
Куридзе Л. В., Кобахидзе Е. И., Шишниашвили М. Е. Влияние продуктов окисления углеводов на реологические свойства суспензии аскангеля	373
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Джапаридзе А. В., Джапишвили Т. К., Смольников Ю. П. Изучение электропроводности координационных соединений никеля и кобальта с 4,4'-диаминодифенилоксидом	380
Джапаридзе Л. Н., Каурия Л. Ш., Абашидзе Э. И., Чагунава Р. В. Выщелачивание ионов SO_4^{2-} из электролитической двуокиси марганца слабыми щелочными растворами	386
Гугунишвили Г. Г., Карчава Д. Е., Падиурашвили В. Н., Замбахидзе Р. Т. Исследование свойств многокомпонентных металлоносодержащих суспензий, применяемых для напесения тонких композиционных металлопокрытий в электрическом поле	390
ХРОНИКА	
20. Серия химическая, т. 3, № 4	305

CONTENTS

Chemistry and Technology in the Soviet Georgia by the 60 th Anniversary of the Great October Socialist Revolution	307
INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY	
Kvezereli E. A., Lezhava A. P. Bromide complexes of germanium (IV)	326
Davitashvili E. G., Modebadze M. E. On interaction of rare earth nitrates with $Rb_2C_2O_4$	331
ORGANIC CHEMISTRY	
Papava G. Sh., Sergeev V. A., Abnerova S. V., Shiticov V. K., Komarova L. I. Studies of processes of hardening and thermal destruction of methyl derivative bisphenols of norbornan type and of polymers on their base by the method of infrared spectroscopy	339
Gadzhiev M. K., Arechidze Kh. I. Influence of the halogen nature in heterocyclic benzene on thiophenol yield	343
Nogaideri A. I., Mikailov M. B., Picakadze Sh. V. Synthesis of polymers on the basis of intracomplex titanium compounds	349
PHYSICAL CHEMISTRY	
Mamedov I. I., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Galstian R. A., Voronkina V. A. Effect of conditions for natural clinoptilolite regeneration on the indices of the process of chlorine methyl drying	354
Sevryugov L. B., Shibaev V. A., Chipashvili D. S., Vasilev I. A., Plachenov B. T. On the method of determination of the main characteristics for spectra of electron paramagnetic resonance of carbon adsorbents	363
Panchvidze M. V., Nanobashvili E. M., Dalakishvili N. Z. Radolysis of some compounds containing sulphide, sulphydryl and hydroxyl groups	371
Kuridze L. V., Kobakhidze E. I., Shishnashvili M. E. Influence of carbohydrate oxidation products on rheological properties of ascangel	378
SHORT COMMUNICATIONS	
Japaridze A. V., Jashiashvili T. K., Smolnikov Yu. P. Studies of electric conductivity of nickel and cobalt coordination compounds with 4,4'-diaminodiphenyl oxides	384
Japaridze L. N., Kakuria L. Sh., Abashidze E. I., Chagunava R. V. Leaching of SO_4^{2-} from electrolytic manganese dioxide by weak alkaline solutions	388
Gugunishvili G. G., Karchava D. E., Padiurashvili V. N., Zamabaknidze R. T. Studies of properties of multicomponent suspension containing metal used for thin composition metal coatings in electric field	393
CHRONICLE	



ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОВЕТСКОЙ ГРУЗИИ К ШЕСТИДЕСЯТИЛЕТИЮ ВЕЛИКОГО ОКТЯБРЯ

Советский народ и все прогрессивное человечество с большим подъемом отмечают шестидесятилетие Великой Октябрьской социалистической революции, являющейся величайшим историческим завоеванием, открывшим новые горизонты для народов всего мира.

Советская наука прочно завоевала передовые позиции во всех областях фундаментальных и прикладных исследований.

XXV съезд КПСС поставил перед советскими учеными новые задачи дальнейшей интенсификации и развития научных исследований, решительного ускорения научно-технического прогресса и внедрения научных результатов в народное хозяйство страны.

Исклучительное внимание к развитию советской науки законодательно оформлено в новой Конституции — важнейшем документе нашей эпохи, ярко свидетельствующем об огромных успехах в жизни нашей страны.

Благодаря мудрой ленинской национальной политике, проводимой Коммунистической Партией и Советским Правительством, получили большое развитие народное хозяйство, наука и культура республик. Примером этих исторических преобразований является расцвет Советской Грузии, развитие ее экономики, культуры, науки и всех сторон жизни народа.

Великий Октябрь создал условия для быстрого развития в республике всех областей науки и в том числе химии и технологии.

Развитие химии и металлургии в Грузии имеет определенные традиции, связанные с высокой культурой народа. В этом отношении уместно вспомнить о книге Вахтанга VI по химии, где приведен и проанализирован большой материал по практической химии и металлургии.

До победы Советской власти грузинская молодежь, заинтересованная в приобретении химических знаний, получала образование главным образом в России и там же продолжала педагогическую и научную работу.

Особенно надо отметить деятельность П. Р. Багратиони в Петербургской Академии наук и заслуженных профессоров В. М. Петриашвили и П. Г. Меликишвили — в Одесском университете.

В. М. Петриашвили и П. Г. Меликишвили оказали большое влияние на развитие химии в нашей стране.

В 1917 году П. Г. Меликишвили, уже будучи известным ученым, вернулся из Одессы и возглавил Тбилисский университет. Он же собрал вокруг себя молодых химиков Н. С. Цицишвили, М. С. Бекая, Р. Н. Николадзе, Я. П. Моссениши, М. И. Шаламберидзе, И. Г. Кутателадзе и др. и организовал педагогическую и научно-исследовательскую работу.

В 1927 г. П. Г. Меликишвили был избран членом-корреспондентом АН СССР. Он по существу создал основу для становления советской грузинской химической школы.

После победы Советской власти в Грузии республика стала на ленинский путь индустриализации. Была намечена большая программа



ма развития горнодобывающей, металлургической, химической и других отраслей промышленности. Возникли народно-хозяйственные проблемы, решение которых требовало проведения и развития химических и технологических исследований. Это явилось основанием для создания сети высших учебных и научно-исследовательских учреждений.

Первый научно-исследовательский химический институт был основан в 1929 году учеником П. Г. Меликишвили академиком Л. В. Писаревским, который приехал из Днепропетровска. В Институте химии развивались работы по теоретической и прикладной химии. В 1932 году был организован Институт фармакохимии, а позже — Институт металла и горного дела, Институт прикладной химии и электрохимии и Институт metallurgii АН ГССР.

Развитию исследований в области химии и технологии способствовала организация по инициативе П. Г. Меликишвили в 1927 году республиканской ячейки Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Сейчас Грузинское Отделение этого общества объединяет свыше 4200 чел. Важную роль в дальнейшем развитии этих исследований сыграла организация в 1933 году Грузинского отделения Закавказского филиала АН СССР, которое в 1935 году было преобразовано в Грузинский филиал АН СССР. В 1941 году была создана Академия наук ГССР, а в 1963 году организовано Отделение химии и химической технологии, способствовавшее дальнейшему повышению эффективности исследований в области химии и технологии в республике.

Важной вехой в закреплении научно-технического приоритета по химии и химической технологии в республике явилось основание в 1975 году журнала «Известия АН ГССР, серия химическая».

В настоящее время научно-исследовательская работа и подготовка кадров в области химии, технологии и металлургии проводится в институтах АН ГССР (институты физической и органической химии, неорганической химии и электрохимии, фармакохимии, металлургии, кибернетики, физики), Тбилисском государственном университете, Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина, Кутаинском политехническом институте им. Н. И. Мусхелишвили, в педагогических институтах нашей республики, Кавказском институте минерального сырья, Институте стабильных изотопов, Грузинском сельскохозяйственном институте, Научно-исследовательском институте пищевой промышленности, центральных заводских лабораториях руставских хим заводов, Руставского металлургического завода и др. организациях.

Наиболее благоприятные условия для развития науки созданы в последние годы, когда ЦК КП Грузии, борясь за выполнение исторических решений ЦК КПСС и Советского правительства направляет всю работу по обеспечению ускоренного, всестороннего и гармоничного развития экономики и культуры республики.

Работа научно-исследовательских коллективов сосредоточена по нескольким главным направлениям. Среди них — изучение закономерностей химических и металлургических процессов, свойств и строения полученных веществ и материалов, характеристика природных богатств республики, разработка рациональных методов переработки минерального и растительного сырья, химизация сельского хозяйства Грузии.

Высшие учебные заведения и научно-исследовательские институты воспитывают высококвалифицированные кадры. В настоящее время в республике в области химии и технологии работают свыше 30 докторов, профессоров и 300 кандидатов наук.

Результаты исследований грузинских ученых-химиков, технологов и металлургов хорошо известны в Советском Союзе и за рубежом. В



Грузии систематически проводятся республиканские, закавказские, всесоюзные и международные научные симпозиумы и конференции. Издаются монографии, специальные сборники и статьи, освещающие наиболее важные результаты научных исследований. Научно-технический приоритет закреплен многочисленными авторскими свидетельствами и патентами на новые процессы, методы, вещества и материалы.

Следует отметить научные результаты, полученные по химической термодинамике, химии и электрохимии марганца, меди, переходных и др. элементов, химии нефти, адсорбционным, катализитическим и коллоидным свойствам твердых тел, по редким элементам, химии элементоорганических соединений, ненасыщенных и фотохромных, координационных и биологически активных соединений, химии и технологиям силикатов, аналитической химии, физико-химическим основам металлургических процессов, созданию новых сплавов, по коррозии металлов и др.

Наши ученые поддерживают тесные связи с промышленностью республики и страны. За годы Советской власти в Грузии были созданы химические, нефтехимические и металлургические предприятия — кутаисский литопесчаный завод, руставские химический завод, завод химического волокна, металлургический завод, батумский нефтеперерабатывающий завод, зестафонский завод ферросплавов, тбилисский и батумский химико-фармацевтические заводы, рачинский и маднеульский горные комбинаты, силикатные заводы и др.

На основании проведенных исследований разработаны и внедрены в народное хозяйство технологии получения таких важных веществ и материалов как марганцевые ферросплавы, электролитический марганец высокой чистоты, перманганат калия, извлечение иода из буровых вод, люминесцентные дефектолы, активная электролитическая двуокись марганца, средства борьбы с вредителями растений, рабдописитовые пластмассы и изоляционные материалы, новые адсорбенты, катализаторы, наполнители, силикатные материалы, целый ряд лекарственных препаратов и др.

Потребности дальнейшего развития и химизации сельского хозяйства республики обусловили проведение соответствующих исследований, из результатов которых следует отметить препараты против большого елового лубоеда, вредителей цитрусовых, высококалорийный корм для промышленного птицеводства, эффективные препараты для борьбы с хлорозом и другими заболеваниями сельскохозяйственных растений, органо-минеральное удобрение на основе торфа и поташа, получение ряда продуктов и препаратов из отходов винодельческой промышленности и др.

Исследования по неорганической химии получили развитие по инициативе П. Г. Меликишвили в Тбилисском государственном университете в первые же годы после его основания. В этот период Я. П. Моссевани, Р. Н. Николадзе, М. И. Шаламберидзе, Н. С. Цицишвили, М. С. Бекая, В. М. Какабадзе и И. Д. Беридзе была продолжена работа по созданию химической терминологии на грузинском языке.

Под руководством Я. П. Моссевани первые исследования в области неорганической химии были посвящены изучению распространения микроэлементов в различных природных объектах Грузии. Были получены данные о содержании в горных породах, почвах, водах и растениях из территории Грузии таких элементов как бор, фтор, мышьяк, марганец, никель, медь, вольфрам, ванадий, кобальт и др.

Установлены соотношения хлор:бром и хлор:иод в минеральных водах Грузии, что использовано для объяснения генезиса некоторых из этих вод (В. Л. Хухия).



В тридцатых годах в Институте химии под руководством академика П. В. Писаржевского были начаты исследования по неорганической химии, которые были связаны с насущной проблемой определения химического состава сырьевых ресурсов Грузии и изыскания рациональных способов их переработки. В этом периоде был проведен ряд работ по химии марганца и его соединений (К. М. Манджгаладзе).

В настоящее время ведутся работы по получению чистых неорганических соединений цинка, марганца, бария и меди из местных полезных ископаемых и отходов производства.

Изучены реакции образования сульфидов ряда редких металлов. Проведен цикл работ по синтезу и исследованию свойств оксо- и тиосолей на основе индия, германия, галлия, мышьяка, сурьмы и др. (Е. М. Нанобашвили с сотр.).

Разработан метод получения элементарного мышьяка и мышьяковистого ангидрида из руд. В ходе исследований получены многие мышьяковоорганические соединения.

Широкое развитие получили исследования в области химии координационных соединений. Разработаны методы синтеза и получены комплексные соединения переходных металлов с дигидразидо-дипиновой и сульфосалициловой кислотами и др., изучены их физико-химические свойства и биологическая активность (П. В. Гогоришивили с сотр.).

Синтезированы координационные соединения ряда переходных металлов с псевдогалогенидными группами и нейтральными органическими лигандами, предложена классификация, выяснены электронное строение и стереохимические особенности этого класса соединений. Получены координационные соединения микроэлементов с лекарственными веществами. Изучены физико-химические и биологические свойства этих соединений (Г. В. Цинцадзе, Т. К. Джакшиашвили с сотр.).

Ведутся работы по синтезу и исследованию координационных соединений переходных металлов с азотсодержащими органическими лигандами алифатического и ароматического рядов. Установлено влияние заместителей в лигандах и ацидных групп на комплексообразование, выявлена зависимость термоустойчивости полученных комплексов от комплексообразователя, ацидных групп и заместителей в лигандах (Н. И. Пирцхалау с сотр.).

Исследованы координационные соединения некоторых металлов с циклообразующими аминами и различными ацидолигандами. Выявлены структурно-химические закономерности, определяющие выбор координационного полиэдра металла и зависимость относительной прочности связи «металл-лиганд» от индивидуальности металла (А. Е. Швелашвили и сотр.).

Исследования по органической химии в Грузии были начаты в Тбилисском государственном университете П. Г. Меликшвили и его сотрудниками (Н. С. Цицишвили и др.). Эти исследования в начале касались анализа пищевых продуктов, а затем — систематического изучения различных представителей флоры Грузии по химическому составу, содержанию витаминов и алкалоидов и динамике изменения химических компонентов.

И. М. Гвердцител, А. И. Қахниашвили, Р. М. Лагидзе, А. И. Но-гайдели, Ш. Г. Микадзе с сотрудниками проведены исследования по синтезу ацетиленовых, диацетиленовых, винилацетиленовых и других непредельных соединений с разнообразными функциональными группами и заместителями и изучены их превращения и взаимодействие с различными органическими веществами. Из этого цикла работ следует отметить исследование механизма ароматических гидроксиоединений



с непредельными спиртами и получение веществ — стимуляторов роста растений, экспериментальное установление механизма реакции Фаворского и работы по синтезу и гидрированию ацетиленовых и виниловых спиртов и эфиров, синтез и исследование непредельных гидроксисоединений, разработку каталитического метода синтеза этинилкарбинолов, работы по изучению реакции конденсации ацетиленовых γ -гликолов и сложных эфиров многоатомных спиртов с ароматическими соединениями в присутствии хлористого алюминия, синтезы полиниклических углеводородов на основе ацетиленовых гликолов.

Синтезированы многочисленные представители кремний-, германский-, олово-, железосодержащих соединений и полимеров, многие из которых обладают термостойкостью, полупроводниками, антикоррозионными свойствами и др. Проведены исследования по синтезу термостойких полимеров с циклонейным и лестничным строением, циклических и полициклических силоксанов, кремний-содержащих полинамидов, полиорганосилазаоксиариленов и др.

Синтезированы окислительно-восстановительные полимеры, обладающие ингибирующей способностью (Н. Г. Бекаури с сотр.), получены полимеры, обладающие термостабильностью (П. Д. Цискаришвили, Г. Ш. Папава с сотр.).

Синтезированы β -фенил-этиловые спирты для ароматизации чая. Проведены работы по выделению из масла чайных семян стероидных соединений и сапонинов с целью их практического использования (В. П. Гогуадзе с сотр.).

Ведутся исследования для создания физиологически активных полипиридолов (И. М. Гвердцители с сотр.).

Синтезированы физиологически активные потенциально противослуховые соединения, понижающие кровяное давление и обладающие защитными свойствами против ионизирующего излучения. Получены душистые вещества (Р. М. Лагидзе с сотр.).

Проведены работы по исследованию превращений сахарида (А. М. Гахокидзе).

Синтезированы разнообразные вещества для записи информации — фотохромы, термоластики, жидкокристаллические вещества (К. Г. Джапаридзе, А. И. Ногайдели с сотр.).

Проведены исследования светлых фракций грузинской нефти (Х. И. Арешидзе с сотр.). Изученыmonoциклические, бициклические ароматические углеводороды и их гидрированные аналоги. Установлена индивидуальная природа н-парафинов. Количественное определение пяти- и шестичленных нафтенов в бензино-лигроиновых фракциях по скважинам и по горизонтам показало, что уменьшению содержания циклогентановых углеводородов соответствует увеличение содержания циклогексановых углеводородов. На основе экспериментальных данных высказано предположение о возможности изомеризации гомологов цикlopентана в циклогексановые углеводороды в природных условиях.

Проведены исследования вещественного состава и товарных свойств нефтей Грузии (Л. Д. Меликадзе с сотр.), результаты которых легли в основу их паспортизации. Изучением высокомолекулярной части нефти выявлена природа ее флуоресцирующих компонентов и предложен люминофор «Нориол», нашедший применение в дефектоскопии на многих заводах СССР. Проведено исследование фотохимических свойств нефтей и их компонентов, разработаны методы определения природы конденсированных ароматических кольчадых систем, а также способ выделения микроэлементов, что позволило изучить минеральную часть грузинских нефтей; разработан фотохимический способ вы-



деления фенантреновых углеводородов, имеющий значение для получения нефтехимического сырья, найдены ингибиторы фотохимической окисления нефтяных масел, применяемых в качестве инсектицидов в цитрусовом хозяйстве, предложен и внедрен нефитоксический препарат «КЭИМ».

Грузинские химики одними из первых в СССР начали исследование катализитических свойств большого числа цеолитов. Изучены катализитические свойства глин Грузии и их модифицированных форм. Исследование катализитических превращений серусодержащих органических соединений пролило свет на генезис сероводорода в нефтях, нефтяных водах и газах. Предложены катализаторы для обессеривания нефтепродуктов, гидрирования, алкилирования и др. процессов. Выявлены возможности катализитической ароматизации бензинов, улучшающей их качество (Х. И. Арешидзе с сотр.).

Разработан адсорбционный метод очистки нефтяных дистиллятов с применением природного и модифицированного клиноптилолита и получено реактивное топливо (Е. М. Бенашвили с сотр.).

Проведена серия работ по катализитическому превращению высокомолекулярных и-алканов на природном и активированном гумбрине, а также на палладиевом катализаторе (Н. Г. Бекаури с сотр.).

Из ранних работ в области аналитической химии следует отметить начатый в тридцатых годах академиком И. В. Тананаевым и его сотрудниками цикл исследований по разработке новых методов определения и разделения катионов ряда металлов с использованием амальгамы олова, по фторометрии, индикаторам, а также более поздние работы по физико-химическому исследованию ферро- и феррицианидов тяжелых металлов, имеющих аналитическое значение.

К раннему периоду относятся также исследования по изучению растворимости ряда труднорастворимых соединений, разработке методов определения калия и фосфора (С. Н. Чрелашвили, Е. С. Джапаридзе, Ш. Р. Цинцадзе).

В последующие годы развернулись работы по аналитической химии и геохимии марганца (Д. И. Эристави с сотр.), по анализу силикатов, определению редких и рассеянных элементов в марганцевых и полиметаллических рудах Грузии и продуктах их переработки (Е. Г. Давиташвили, Е. С. Джапаридзе, И. Г. Берикашвили с сотр.) определению ряда металлов в полиметаллических рудах методом внутреннего электролиза (Г. А. Сагарадзе), разработке методик ускоренного определения основных компонентов баритовых руд, меди и кобальта — в рудах сложного состава, фосфора — в продуктах бактериального выщелачивания марганцевых руд, прецизионного определения бария в баритовых рудах, фазового анализа руд и продуктов обогащения (Л. Д. Долаберидзе с сотр.), по методам рентгенорадиометрического анализа руд и продуктов обогащения (О. М. Мдивнишвили с сотр.).

Изучались механизм реакций образования, состав и некоторые свойства простых и комплексных оксалатов, карбонатов и фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ), имеющих значение в практике химического анализа. Получен и исследован ряд соединений РЗЭ. Разработаны методы их определения и отделения от других элементов (Е. Г. Давиташвили с сотр.).

Достигнуты успехи в разработке методов гидрохимического анализа (Д. И. Эристави, Г. Д. Супаташвили с сотр.). Из них следует отметить хроматографический метод отделения и концентрирования бора. Разработаны методы концентрирования, экстракционно-фотометрического и турбидиметрического определения ряда микро-



элементов в природных водах, примененные для изучения химического состава атмосферных осадков и ледников Грузии, влияния мирового океана на состав атмосферных аэрозолей и осадков, а также влияния активного воздействия на облака и на химический состав атмосферы.

Д. И. Эристави с сотрудниками проведен цикл исследований по физико-химическому изучению минеральных ресурсов Грузии с использованием современных методов анализа. Положено начало исследованиям по разработке хроматографических методов разделения редких и переходных металлов.

Разработаны теоретические основы и развита комплексообразовательно-сорбционная хроматография на модифицированных лигандами анионитах. Проведенные исследования процессов сорбции и элюирования в системах «металл — анионит, модифицированный лигандом» позволили разработать хроматографические методы разделения многих редких и переходных металлов (Ф. И. Броуцек с сотр.).

Предложена теория динамики формирования первичных осадочных хроматограмм смеси веществ с учетом кинетики осадочной сорбции; разработаны методики разделения многих редких и переходных металлов с использованием анионитов, модифицированных ионами-осадителями (В. Д. Эристави с сотр.).

В последние годы получили развитие работы по изучению природных цеолитов месторождений Грузии в качестве сорбентов для хроматографического разделения и концентрирования редких и переходных металлов (Ф. И. Броуцек с сотр.).

Проведены работы по разделению и очистке сложных газовых смесей методами газовой хроматографии (Т. Г. Андроникашвили с сотр.).

Разработка аппаратуры и приборов для химического анализа ведется в НПО «Аналитприбор» (г. Тбилиси).

Исследования по физической химии в Грузии были начаты в тридцатых годах под руководством акад. Л. В. Писаржевского и, в основном, были посвящены изучению действия катализаторов и излучений высокой частоты на кинетику разложения ряда веществ (И. П. Бачанадзе, С. Н. Чрелашвили, Д. И. Эристави).

Г. В. Цицишвили с сотрудниками проведены работы по строению вещества и сорбционным процессам. Выяснен характер влияния полярности на межмолекулярные взаимодействия. Исследованы статика, кинетика и энергетика сорбционных процессов на слоистых и тонкопористых молекулярно-ситовых алюмосилликатах.

В результате изучения монтмориллонитовых глин получены данные о процессе кислотной активации, природе пористости, сорбционном гистерезисе и др. Разработаны методы синтеза ряда цеолитов и быстрый метод получения ионообменных форм с сильноидратирующими катионами. Исследование цеолитов позволило выяснить природу влияния типа цеолита, вида катионов и степени замещения на межмолекулярные взаимодействия и свойства цеолитов. Проводятся теоретические работы по расчету энергий адсорбций при помощи ЭВМ. В результате исследования природных цеолитов для практического использования рекомендованы клиноптиолиты содержащие туфы.

Н. А. Ландия с сотрудниками развиваются работы по химической термодинамике и применению термодинамических методов при исследовании технологических процессов. Создана высокотемпературная калориметрическая установка высокой точности. Экспериментально определены энталпии и теплоемкости многих индивидуальных ферритов и их твердых растворов, измерены истинные теплоты фазовых превращений ряда веществ. Разработаны методы обработки результатов экспериментальных измерений высокотемпературных энталпий и рас-

чата с получения достоверных величин истинных теплоемкостей, на-
шельшие широкое применение.

Исследован механизм реакций фотохимического разложе-
ния окисления, а также теплового воспламенения и распространения пла-
ми (В. И. Кокочашвили с сотр.).

Изучены физико-химические свойства водно-спиртовых растворов
электролитов и выявлен ряд закономерностей. Получены тройные по-
лупроводниковые соединения путем химических транспортных реак-
ций, изучены реакции превращения синтезированных бороганиче-
ских соединений со смешанными радикалами (Н. И. Пирцхалава с
сотр.).

Проведены исследования по получению и изучению фотохромных
веществ, способных к обратимому цветоизменению под воздействи-
ем света. Эти вещества представляют интерес для записи, хранения и
переработки оптической информации в качестве элементов фотохими-
ческой памяти кибернетических систем (К. Г. Джапаридзе с сотр.).

Развиваются исследования в области газовой хроматографии. В
частности, на примерах разделения модельных смесей выявлено вли-
яние природы катионов различных цеолитов на характер адсорбцион-
ных взаимодействий в системах «адсорбат-адсорбент» (Т. Г. Андрони-
кашвили с сотр.).

Комплексному изучению катализитических свойств цеолитов раз-
личных типов и форм посвящены исследования по выявлению влияния
природы катионов и структуры цеолитов на их катализическую ак-
тивность (Ш. И. Сидамонидзе с сотр.).

Изучены гомогенные и гетерогенные элементарные реакции ато-
мов водорода и кислорода. Особое внимание уделено изучению инги-
биционного горения водорода (З. Г. Дзоценидзе с сотр.).

Проводятся исследования в области химического действия из-
лучений высоких энергий (Е. М. Нанобашвили с сотр.). Из работ в
этом направлении следует отметить радиолиз ряда неорганических и
органических соединений, радиационно-химические методы синтеза
сероорганических соединений, проведение окислительно-восстанови-
тельных радиационно-химических реакций сульфидов, роданидов и
тиосульфатов различных металлов.

Проведены работы по ядерной химии — изучению гетерогенных
химических реакций горячих атомов с веществом в адсорбированном
состоянии (Т. В. Цецхладзе с сотр.).

Следует отметить исследования структуры двойного слоя на гра-
нице «металл-неводный раствор», по теории растворов, исследо-
ванию пленок диэлектриков, поликристаллических полупроводников
и сплавов, физико-химическому изучению оптических стекол, модифи-
цированных добавками РЭЭ (А. Э. Каходзе, Г. Д. Багратишвили, В. Н.
Качибая с сотр.).

Изучены физико-химические основы металлотермического восста-
новления кислородных соединений цветных и редкоземельных метал-
лов в вакууме, закономерности взаимодействия металлических рас-
плавов с неметаллами, экспериментально определены термодинамиче-
ские константы твердых неорганических соединений (Г. Г. Гвелесиа-
ни с сотр.).

Изучены свойства и условия образования студней, получены кол-
лоидные растворы ряда металлов, исследованы строение и свойства
асканских глин (Б. С. Канделаки с сотр.).

Изучены адсорбционные процессы и явления образования струк-
тур в коллоидно-дисперсных алюмосиликатах, исследованы процессы,

протекающие на границе фаз в этих системах (М. Е. Шиншиашвили с сотр.).

Основы для проведения химико-фармацевтических исследований были заложены в первые годы установления Советской власти и связаны с именем И. Г. Кутателадзе.

Главное внимание было уделено изучению богатых растительных и минеральных ресурсов Грузии, выявлению биологически активных веществ, их фармакологическому и химическому изучению, разработке методов получения лечебных препаратов и внедрению их в промышленность (И. Г. Кутателадзе, В. С. Асатиани, Э. П. Кемертелидзе, К. С. Муджири, И. А. Анели, Г. В. Цагарейшвили, М. Д. Гедеванишвили, В. С. Бостоганашвили с сотр.).

В результате химических и биологических исследований флоры Грузии создано свыше 60 лечебных средств, применяемых в медицинской практике.

Развитие получили работы по выделению кофеина из отходов чайной промышленности, что послужило основой для организации Батумского кофейного завода.

Работы Института фармакохимии легли в основу создания Тбилисского химико-фармацевтического завода, где была внедрена технология получения медицинского танина и галловой кислоты из листьев скумпии и сумаха, а также ряда других лекарственных препаратов.

Разработана технология выделения энотанина из отходов винодельческой промышленности. Предложены сердечные препараты: дигален-нео, сатитурани, сукдигфер, периплоции, дигицилен, дигицил, ацетилдигитоксин. Прочное место занял в медицинской практике препарат рамнила.

Предложена и внедрена в промышленность технология производства дигитонина.

На основе тигогенина, полученного из юкки славной, синтезирован ряд стероидных гормонов андрогенного, анаболитического, противовоспалительного, противоракового действия. Другое сырье для синтеза гормонов — β -ситостерин получен из отходов винодельческой промышленности.

В результате изучения многих видов флоры Грузии выявлено большое количество лекарственных растений, из них выделены до трехсот биологических активных алкалоидов, сердечных гликозидов, стероидных и тритерпеновых сапонинов, флавоноидов, изокумаринов, антрахинонов.

Разрешен вопрос промышленного разведения некоторых ценных лекарственных растений, природные ресурсы которых ограничены. Введены в культуру скумпия, юкка славная, якорцы стелющиеся, барвинок травянистый, астрагал сероплодный и др.

На основе бентонитовых глин получены препараты тиха-аскане и асканкол.

Из работ по электрохимии и электрометаллургии в первую очередь следует отметить разработанный Р. И. Агладзе и Г. Я. Сиоридзе метод получения высокочистого марганца электролизом, внедренный на Зестафонском ферросплавном заводе. За эту работу, имевшую народно-хозяйственное и оборонное значение, авторам была присуждена Государственная премия СССР 1942 года.

Результаты многолетних исследований Р. И. Агладзе с сотрудниками процесса электрохимического получения марганца и его соединений, позволили расширить производство марганца на Зестафонском ферросплавном заводе и были распространены на процессы элект-



тромимического получения ряда других металлов — хрома и его соединений, сурьмы, мышьяка.

Разработан и внедрен на Руставском химическом заводе метод получения перманганата калия анодным растворением ферромарганца в щелочном электролите. Для повышения эффективности этого процесса разработана ванна с насыпными биполярными электродами. Предложены электрохимические методы получения сильных окислителей: перманганата натрия, аммония, лития и марганцевой кислоты.

Практическое значение имеют разработки по электрохимическому обогащению марганцевых руд, получению марганцевых протекторов и ферритов, соединений трехвалентного марганца, одновременно получению медного порошка и двуокиси марганца, получению азотированного марганца, марганцевых соединений и покрытий.

Предложен процесс одновременного получения в одном электролизере двух продуктов — двуокиси марганца на аноде и металлического марганца, цветного металла и гидрата залюси марганца — на катоде.

Проведены работы по электролизу расплавленного хлорида марганца, полученного хлорированием марганцевых ферросплавов. Предложена технология получения порошка марганца и его сплавов электролизом расплавов.

Исследован процесс и разработана технология получения активной электролитической двуокиси марганца (Л. Н. Джапаридзе с сотр.). На Руставском химическом заводе пущен опытный цех по производству этого продукта.

Исследование электрохимического поведения кислородных соединений азота позволило разработать схему механизма процесса электровосстановления интрат-иона до амиака и предложить теорию кинетики длительного электросинтеза в гальваностатическом режиме (Р. И. Агадзе, Р. К. Кварацхелия). Выявлены группы анионов, стимулирующих процесс электрохристаллизации металлов.

Разработан и решен ряд вопросов о влиянии природы растворителя на строение межфазной границы металл-раствор и на скорость электрохимических процессов (Дж. И. Джапаридзе с сотр.).

Изучены кинетика и механизмы электролитических процессов с участием азотосодержащих органических лигандов и комплексов на их основе в водных и аprotонных средах.

Разработана технология электрохимического восстановления кислородсодержащих соединений молибдена в сплавах.

Изучение электролиза расплавленных солей позволило установить возможность длительного ведения процесса с целью получения субсоединений щелочноземельных металлов методом «закрытого катода» и предложить многокомпонентные сплавы в качестве жидких катодов (А. Ш. Авалиани с сотр.).

Проведены работы по химической металлизации различных материалов (Т. Н. Хоперия).

Первые работы в области получения ферромарганца и других марганцевых сплавов в электропечах на базе местного сырья были проведены Г. Н. Николадзе в конце двадцатых годов.

Ф. Н. Тавадзе с сотрудниками проведен комплекс исследований по созданию композиций стали со специальными свойствами. Разработаны и внедрены в производство безникелевые нержавеющие коррозионностойкие стали. Используются в криогенной технике для стационарных установок, эксплуатируемых в условиях глубокого холода, криогеностойкие стали ЧС-36, ЧС-46 и др.

Разработана технология получения высокопрочных нитевидных кристаллов меди, титана, алюминия, железа, карбида, кремния и др. Изучены их физико-химические свойства.

На основе изучения марганцевых руд и концентратов Читурского месторождения, результатов полупромышленных и промышленных опытов по выплавке ферросплавов, а также анализа работы металлургических и ферросплавных заводов и обогатительных фабрик разработана промышленная классификация читурских марганцевых руд и технические условия для подсчета их запасов. Эти технические условия легли в основу генерального пересчета запасов промышленных руд Читурского месторождения.

Разработаны технологии окускования различных типов руд и концентратов Чиатурского месторождения. Результаты выполненных исследований положены в основу проекта строящейся на Зестафонском ферросплавном заводе им. Г. Н. Николадзе агломерационной фабрики и заложены в проект фабрики по производству марганцевых окатышей.

Осуществлены работы по созданию стандартов на маргандцевые электроферросплавы и контроля их качества в масштабах Советского Союза, СЭВ и ИСО (Международная организация по стандартизации) (М. А. Кекелидзе, Г. Н. Одилавадзе с сотр.).

В творческом содружестве со специалистами Зестафонского ферросплавного завода разработана конструкция закрытой ферросплавной печи, которая в настоящее время внедрена на многих ферросплавных заводах страны (Г. Ш. Микеладзе с сотр.).

Разработана технология получения ряда комплексных ферросплавов, раскислителей и лигатур (КМК, КМКА, КХК и др.), используемых в сталеплавильном производстве. В результате этих работ Зестафонский ферросплавный завод уже перешел на промышленный выпуск ряда комплексных сплавов (А. Ю. Арсенишвили с сотр.).

Проведены исследования факторов, влияющих на качество бесшовных труб по всему циклу их производства, что позволило по-новому оценить параметры, определяющие качество труб и более обоснованно разработать мероприятия по его улучшению (Л. Н. Оклей с сотр.).

Изучалась непрерывная разливка металлов. Наряду с исследованием существующих машин разработана конструкция машины для непрерывной разливки ферросплавов, первый экземпляр которой изготавливается для Зестафонского ферросплавного завода (Ф. Н. Тавадзе, Ш. Д. Рамишвили с сотр.).

Разработаны марки азотированных быстрорежущих сталей, характеризующихся высокой технологичностью (В. М. Бережани с сотр.).

Проводятся исследования по подготовке и переработке рудного сырья путем предварительного окускования для выплавки различных ферросплавов. На основании полученных результатов запроектирована и пущена на Зестафонском ферросплавном заводе брикетная фабрика (А. Т. Хвичия с сотр.).

Разработана технология получения порошков чистых металлов — хрома, марганца, железа и сплавов на их основе (Ю. М. Картвеллишвили с сотр.).

Получены монокристаллы бора полупроводниковой чистоты, сплавы и соединения на его основе. Изучены физико-химическая природа, структура, электрические и др. свойства этих веществ (Г. В. Цагарейшвили с сотр.).



Исследованы полупроводниковые свойства кремний-германиевые сплавов (М. Г. Кекуа с сотр.).

Работы в области технологии неорганических веществ были направлены на создание новых технологических методов переработки местного горнорудного сырья — сульфидных руд, баритов, каолина, марганцевых руд, отходов марганцевой промышленности и др. (В. М. Какабадзе с сотр.).

Особое внимание было уделено изысканию рациональных схем переработки марганцевых руд и отходов марганцевой промышленности. Разработаны способы химической переработки бедных карбонатных и восстановленных окисных руд марганца с помощью азотной кислоты, восстановления марганцевой руды в смеси с углем, а также методы обработки восстановленной руды марганца раствором сульфата аммония, хлорирования инфильтрационных марганцевых руд и бисульфитной переработки марганцевых шламов (Х. Г. Пурцеладзе, П. Н. Джапаридзе, В. Т. Чагунава, Я. Г. Бучкури с сотр.).

Выявлена эффективность применения предварительно восстановленных марганцевых контактных масс и марганецодержащих катализаторов для очистки промышленных газов от сернистых соединений и каталитических ядов, обезвреживания выхлопных газов автотранспорта и цехов производства азотной кислоты, очистки инертных газов от кислорода, а также для селективного окисления окиси углерода в восстановительной среде, конверсии углеводородных газов при получении синтез-газа и низкотемпературной конверсии окиси углерода (В. Т. Чагунава, Я. Г. Бучкури, В. Ш. Бахтадзе с сотр.).

Разработан ряд технологических схем переработки местных серпентинитов, сурьмяных, руд, барий-, и стронцийсодержащего сырья. Изучены условия получения некоторых редких и благородных металлов при переработке полиметаллических руд. Развиты работы по комплексному использованию минерального сырья путем совместной переработки сульфидных руд цветных металлов с окисным и карбонатным марганцевым и магнезиальным сырьем (В. Н. Гаприндашвили с сотр.).

Выявлены области применения бентонитов. Ряд технологических схем по их переработке получил промышленное осуществление. В основу организации в Грузии производства диатомитовых фильтрующих порошков для химической, пищевой, фармацевтической и других отраслей промышленности легла разработанная технология производства этих материалов на основе диатомитов Кисатибского месторождения (А. А. Твалчелидзе, С. С. Филатов, М. С. Мерабишвили, О. М. Мдивнишвили с сотр.).

Разработана автоклавно-гидрометаллургическая технология получения меди и электролитической активной двуокиси марганца на базе маднеульской медной и чиатурской бедной марганцевый руд (П. В. Гогоришвили, Л. Н. Джаларидзе с сотр.).

На Руставском химическом заводе проводятся исследования и испытания катализаторов конверсии и очистки газов (Г. Т. Гоголадзе, З. Я. Кервалишвили, Э. А. Бахтадзе).

Проводятся исследования по химии и технологии твердых горючих ископаемых. Установлена химическая природа ахалицких бурых углей. В результате изучения смоляных углей (рабдописситов) Ткибульского месторождения выявлены свойства этого сырья и возможности его обогащения, термопластификации и использования в промышленности пластических масс (П. Д. Цискаришвили с сотр.).

Следует отметить работы по технологии производства кокса из слабоспекающихся углей (типа ткибульских) и по получению коксоrudных брикетов (П. Н. Джапаридзе с сотр.).



Изучение растительного масла из плодовых косточек позволило разработать практические рекомендации для использования этого сырья в пищевой промышленности и в производстве олифы (Л. А. Цулукидзе с сотр.).

Ведутся исследования по химии и технологии силикатов, получению силикатных материалов и разработке технологических режимов их производства (К. С. Кутателадзе с сотр.).

Изучение гипсодержащего сырья республики позволило разработать самонапрягающиеся, безусадочные, быстротвердеющие и защитные от радиации цементы.

На основании данных, полученных при изучении высокомарганических стекол, установлена роль соединений марганца и выявлены возможности разработки составов стекол, стекловолокна и стеклокристаллических материалов различного назначения.

Ряд работ проведен по керамике. Созданы керамические массы, эмали, глазури и пигменты (А. И. Пицхелаури, М. Ш. Хананашвили, И. П. Хизанишвили и др.).

Решен вопрос получения фарфора и фаянса без применения каолина. Ведутся работы по технологии высоковольтных изоляторов, кислотоупорных и износостойчивых ситаллов, различных огнеупоров.

Проводятся исследования по физической химии в приложении к силикатам, в частности, по термодинамике силикатов, а также по химии цемента и бетона, изучению глинистого сырья, физико-химическим основам технологии бетона. В последнее время при помощи ЭВМ решена задача оптимизации производства бетонных изделий (О. П. Мchedлишвили (Мchedлов)-Петросян с сотр.).

Установлена возможность использования производственных отходов горнодобывающих и перерабатывающих предприятий (Магднельский ГОК, обогатительные фабрики треста «Чиатурмарганец», Квансинское рудоуправление и др.) в промышленности строительных материалов, дорожном строительстве, производстве стеклянной тары (В. И. Шапакидзе с сотр.).

Разработана технология получения стеклянного пассивного и активного оптического волокна и волоконных элементов, прозрачных в видимой и инфракрасной областях спектра. Для промышленного внедрения волоконных элементов в приборостроение и вакуумную технику разработана технология получения ситалло-цементов с широким диапазоном коэффициентов термического расширения (Х. И. Гапринашвили с сотр.).

Важным фактором, способствующим развитию исследований по химии и технологии в Советской Грузии, является тесная связь химиков Грузии с ведущими учеными, научными учреждениями Академии наук СССР и союзных республик и вузами страны. Эта связь обеспечивает соответствующим научно-исследовательским институтам и кафедрам вузов республики получение высококвалифицированной помощи в подготовке научных кадров, разработке научно-исследовательской тематики, выполнении совместных научных исследований, комплексных тем, заданий перспективного планирования научных исследований.

Многие ведущие ученые-химики и технологи республики активно участвуют в работе проблемных научных советов АН СССР: по адсорбентам, хромотографии, неорганической химии, полимерным веществам, термодинамике, химии высоких энергий, катализу, электрохимии, нефти и др. Грузинские химики поддерживают тесные контакты с Национальным комитетом советских химиков.

Химики и технологи Грузии, представляя часть большого отряда ученых республики, направляют свою деятельность на решение важных проблем научно-технического прогресса, на внедрение результа-



тов в практику народного хозяйства во имя расцвета нашей социалистической Родины.

Предстоит дальнейшая большая работа над насущными проблемами химии и технологии, самоотверженный труд во имя претворения в жизнь решений XXV съезда КПСС, XXV съезда КП Грузии, заданий X пятилетки и идей и принципов, выраженных во время празднования шестидесятилетия Великого Октября и заложенных в новой Конституции СССР, являющихся концентрированным итогом всего шестидесятилетнего развития Советского государства и открывающих величественные перспективы дальнейшего развертывания коммунистического строительства в нашей стране.

отфильтровывали, промывали ацетоном, эфиром, сушили над CaCl_2 и анализировали на германий, бромид-ионы и азот по [1].

Найдено, %: Ge — 7,82; Br — 33,90; N — 17,97
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 4\text{ГИНК}$ вычислено, %: Ge — 7,75; Br — 34,00; N — 17,85
Найдено, %: Ge — 8,10; Br — 35,40; N — 9,07
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 2\text{Лар.}$ вычислено, %: Ge — 8,08; Br — 35,40; N — 9,32
Найдено, %: Ge — 10,30; Br — 45,40; N — 9,02
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 2\gamma\text{-dipy}$ вычислено, %: Ge — 10,35; Br — 45,42; N — 9,07
Найдено, %: Ge — 8,20; Br — 37,00
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 6\text{DMSO}$ вычислено, %: Ge — 8,24; Br — 37,16
Найдено, %: Ge — 6,28; Br — 26,60; N — 13,79
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 6\text{ВН}$ вычислено, %: Ge — 6,03; Br — 26,46; N — 13,89
Найдено, %: Ge — 7,59; Br — 34,10; N — 17,86
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 4\text{ГПК}$ вычислено, %: Ge — 7,75; Br — 34,00; N — 17,85.
Найдено, %: Ge — 7,74; Br — 35,10; N — 8,92
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 6\text{DMAA}$ вычислено, %: Ge — 7,97; Br — 34,95; N — 8,17
Найдено, %: Ge — 7,75; Br — 34,01; N — 17,40
Для $\text{GeBr}_4 \cdot 4\text{ГИК}$ вычислено, %: Ge — 7,75; Br — 34,00; N — 17,85.

Комплекс с $\gamma\text{-dipy}$ желтого, а с ларусаном — оранжевого цвета; остальные комплексы белого цвета.

ИК — спектры поглощения записывались на спектрофотометре UR-20 ($400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$). Применили методику растирания поликристаллических образцов с вазелиновым маслом. На рисунках 1 и 2 в качестве примера приведены ИК-спектры поглощения, по которым можно судить об относительных интенсивностях полос поглощения.

Обсуждение результатов

При сравнении спектров комплексов с ГИНК, ГНК, ГПК и Лар со спектрами свободных лигандов [1, 2] можно заключить следующее: частоты валентного колебания N-H гидразина смешены в низкочастотную область по сравнению с ν (N-H) некоординированного лиганда (при $3045, 3130\text{ см}^{-1}$ у комплекса $\text{GeBr}_4 \cdot 4\text{ГИНК}, 3200, 3250\text{ см}^{-1}$ — $\text{GeBr}_4 \cdot 4\text{ГИНК}; 3200\text{ см}^{-1}$ — $\text{GeBr}_4 \cdot 4\text{ГПК}; 3050; 3120\text{ см}^{-1}$ — $\text{GeBr}_4 \cdot 2\text{Лар.}$); соответственно повышены δ (N-H) ($1640, 1645, 1620\text{ см}^{-1}$ в случае с ГИНК, ГНК, ГПК соответственно). В этих комплексах полосы поглощения карбонильной группы ν (C=O) повышены, что можно объяснить разрывом водородной связи между кислородом карбонильной группы и азотом гидразина (которая понижает ν (C=O) в некоординированном лиганде). Это способствует смещению частот ν (C=O) в высокочастотную область [1, 2]. Частоты колебания гетероцикла остаются неизменными ($1540, 1600; 1540, 1615; 1525, 1605; 1540, 1615\text{ см}^{-1}$ соответственно) по сравнению с аналогичной частотой свободных лигандов.

В комплексе с ВН в области $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса, что затрудняет идентификацию частоты колебания N-H гидразина; полосу поглощения при 1655 см^{-1} можно отнести к колеба-

ним координированной C=O карбонильной группы (в спектре твердого бензоилгидразина ν (C=O) обнаруживаются при 1664 см^{-1} , а в ацетонитрильном растворе BN при 1672 см^{-1} [3]).

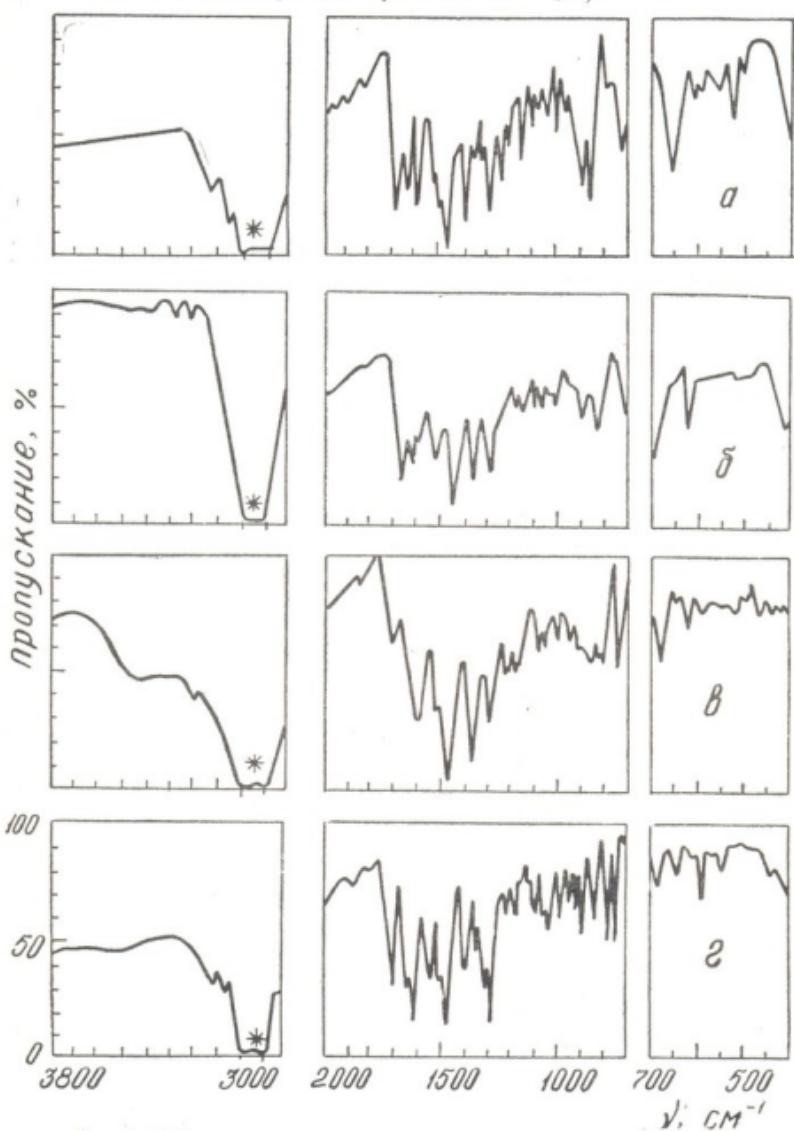


Рис. 1. ИК-спектры поглощения (в вазелиновом масле $400\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$):
а — $\text{GeBr}_4\cdot4\text{GINK}$; б — $\text{GeBr}_4\cdot4\text{GINK}$; в — $\text{GeBr}_4\cdot4\text{GPK}$;
г — $\text{GeBr}_4\cdot2\text{Lar}$. (звездочками отмечено поглощение вазелинового масла)

Принимая во внимание данные ИК-спектрального изучения, можно заключить, что указанные лиганды в комплексах проявляют моноидентатный характер и координация их германием в случае ГИНК, ГНК,

ГПК, Лар происходит через атом азота гидразина и через атом карбонильной группы — в случае ВН.

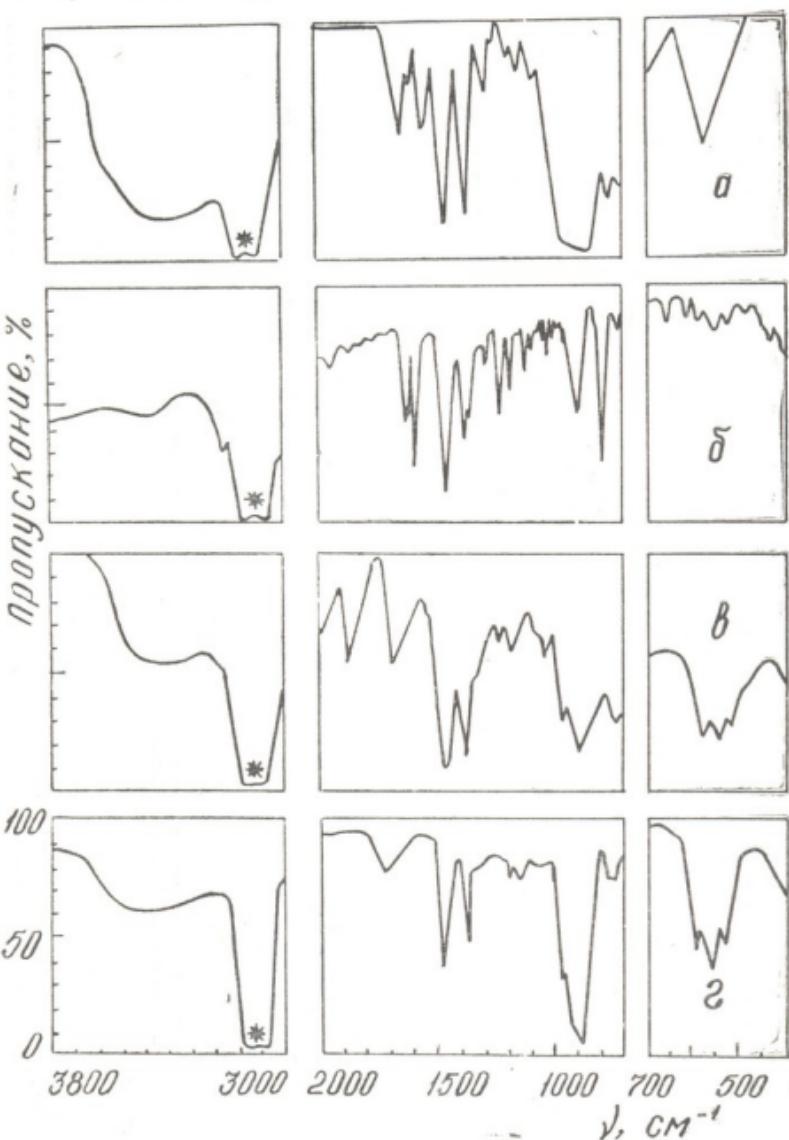


Рис. 2. ИК-спектры поглощения (в вазелиновом масле 400—3800 cm^{-1}):
 а — $\text{GeBr}_4 \cdot 6\text{BH}$; б — $\text{GeBr}_4 \cdot 2\gamma\text{-dipy}$; в — $\text{GeBr}_4 \cdot 6\text{DMAA}$;
 г — $\text{GeBr}_4 \cdot 6\text{DMZO}$; (звездочками отмечено поглощение вазелинового масла)

Строение комплексов, по-видимому, можно выразить следующим образом:



В комплексе с γ -dipy частоты колебания гетероцикла смешены в высокочастотную область, что аналогично комплексу $[Ge_2(NCS)_4 \cdot (\gamma-dipy)_4](NCS)_4$ [4] указывает на координирование γ -dipy с германием, т. е. на вхождение молекул γ -dipy во внутреннюю сферу комплекса.

О характере координирования диметилацетамида и диметилсульфоксида с германием можно судить по изменению частот валентных колебаний ν ($C=O$) (в случае DMAA) и ν ($S=O$) (в случае DMSO); ν ($C=O$) свободного DMAA в четыреххлористом углероде составляет 1662 cm^{-1} . Как известно, такое понижение ν ($C=O$) ацетона, отмеченное при 1715 cm^{-1} объясняется делокализацией неподеленной пары электронов атома азота вследствие ее взаимодействия с карбонильной группой [5]. Из вышесказанного видно, что при координации DMAA металлом через атом азота ν ($C=O$) должны повышаться, что и наблюдается в комплексе $GeBr_4 \cdot 6DMAA$ (ν ($C=O$) отмечены при 1705 cm^{-1}); ν ($S=O$) в свободном DMSO наблюдается в области $1050—1100\text{ cm}^{-1}$. При координации через серу ν ($S=O$) смешается в высокочастотную, а при координации через кислород — в низкочастотную область [6]. В комплексе $GeBr_4 \cdot 6DMSO$ ν ($S=O$) наблюдаются при 1155 cm^{-1} , что указывает на координацию DMSO германием через атом серы; интересно отметить, что в комплексах $GeCl_4 \cdot 2DMFA$ и $GeBr_4 \cdot 2DMSO$, которые были получены в эфирных растворах, связывание лигандов с германием осуществляется через атом кислорода [7] (ν ($C=O$) наблюдается при 1650 cm^{-1} , а ν ($S=O$) — при 1010 cm^{-1}).

Грузинский политехнический
институт им. В. И. Ленина.

Поступило 23.VI.1976

О. პეტრელი, ა. ლევაზა

გრადიუსის (IV) ბრომიდიანი კომპლექსი

რეზუმე

მიღებულია გერმანიუმის (IV) ბრომიდიანი კომპლექსები იზონიკოტინის (063), ნიკოტინის (ნ63), პიკლინისა (პ63) და ბენზოლის (ბ3) მეტების ჰიდრაზიდებთან, აგრეთვე ლარუსანთან (ლარ.) γ -დიპირიდილთან (γ -dipy), დიმეთილ აცეტიმიდთან (დმა5) და დიმეთილ სულფოქსიდთან (დმს7).

კომპლექტების ურთიერთქმედებით მიღებული პროდუქტების აცეტონ ხსნარების ელმტარადობის შესწავლისას აცეტონის ხსნარებში დაგვენილია ოთხბრომიანი გერმანიუმისა და ლიგანდებს შორის რაოდენობრივი თანაფარდობა: კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ 063, ლარ., γ -dipy, დმს7, ბ3, პ63, დმა5 და ნ63 გერმანიუმის ტეტრაბრომიდთან ურთიერთქმედებენ შემდეგა თანაფარდობით 1:4, 1:2, 1:6, 1:6, 1:4, 1:6, 1:4 შესაბამისად.

შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწილელი სპექტრები $400—3800\text{ cm}^{-1}$ უბანში. სპექტრების შესწავლაში გვიჩვენა, რომ 063, ნ63, პ63, ლარ. და ბ3 კომპლექსურ ნაერთებში ამელივნებდნენ მონოდენტატურ ხასიათს და გერმანიუმთან კოორდინირებენ ჰიდრაზინის აზოტის (ინ3, ნ63, პ63, ლარ. შემთხვევაში) და კარბონილის ჭვეფის უანგბალის ატომით (ბ3 შემთხვევაში).

γ -dipy ნაერთებში წარმოქმნის ხილურ ბმას და მისი ყველა მეცნიერებაში იმყოფება კომპლექსის შიდა სფეროში.

კომპლექსებში $\nu(C=O)$ და $\nu(S=O)$ და ν (C-S-C) და ν (Ge-O) გადანაცვლებულია მაღალი სიხშირის უბნისაკენ თავისუფალ ლიგანდებთან შედარებით და აღნიშნება შესაბამისად 1705 სმ⁻¹ და 1155 სმ⁻¹-ისას. ეს უკანასკნელი მიუთითებს იმაზე, რომ დაბა და დაბო გერმანიუმთან კოორდინირებენ შესაბამისად აზოტისა და გოგირდის ატომების საშუალებით.

E. A. KVEZERELI, A. P. LEZHAVA

BROMIDE COMPLEXES OF GERMANIUM (IV)

Summary

There were obtained bromide complexes of germanium (IV) with hydrazides of isonicotinic (HINC), nicotinic (HNC), picolinic (HPC) and benzoyl (BC) acids and also with larusane (Lar.), dipyridile (γ -dipy), dimethylacetamide (DMAA) and dimethylsulphoxide (DMSO).

While measuring electric conductivity of acetone solutions of interacting components and of the products of their interaction, the quantitative ratio between tetrabromide of germanium and ligands was established. It was shown that HINC, Lar., γ -dipy, DMSO, BC, HPC, DMAA and HNC interact with germanium tetrabromide according to the following ratios: 1:4, 1:2, 1:2, 1:6, 1:6, 1:6, 1:4 respectively.

IR-spectra of adsorption of the synthesized complexes were studied in the range 400–3800 cm⁻¹. Spectrum studies showed that HINC, HNC, HPC, Lar., and BC in complexes show a monodentantnic character and coordinate with germanium through the nitrogen atom of hydrazine in the case of HINC, HNC, HPC, Lar. and through the oxygen atom of the carbonyl group in the case of (BC). γ -dipy forms bridge bonds in the complex and all the molecules are in the inner complex sphere.

$\nu(C=O)$ DMAA and $\nu(S=O)$ DMSO in complexes are shifted into the high frequency region in comparison with a free ligand and they are observed at 1705 and 1155 cm⁻¹ respectively. The latter shows the coordination of DMAA and DMSO with germanium through the atoms of nitrogen and sulphur respectively.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Цинцадзе Г. В., Квезерели Э. А., Лежава А. П. Ж. неорган. химии, 20, 937 (1975).
2. Белоусова Е. М., Назарова И. Н., Сейфулина П. И. Ж. неорг. химии, 18, 96 (1973).
3. Масхима М., Bull. Степ. Soc., Япон. 36, 210 (1968).
4. Цинцадзе Г. В., Квезерели Э. А., Лежава А. П. Ж. неорган. химии, 20, 1552, (1975).
5. Драго Р. Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 252, 1967.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры и органических и координационных соединений, «Мир», М., 254, 1956.
7. Цинцадзе Г. В., Квезерели Э. А., Доксопуло Э. П., Лежава А. П. Церцвадзе Д. З. Труды Груз. политех. ин-та, 159, 5 (1972).

УДК 546.65:547.461.2

Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, М. Е. МОДЕБАДЗЕ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С $Rb_2C_2O_4$

В задачу данной работы входило изучение условий образования, состава и свойств оксалатов некоторых РЗЭ, образующихся в системах $Ln(NO_3)_3 - Rb_2C_2O_4 - H_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Er, Yb$).

Для работы применялись нитраты лантанидов и оксалат рубидия марки х. ч.

Взаимодействие $Ln(NO_3)_3$ с $Rb_2C_2O_4$ изучалось при постоянной исходной концентрации $Ln(NO_3)_3$ 0,02 мол/л и изменяющемся молярном отношении $Rb_2C_2O_4:Ln(NO_3)_3 = n$ от 0,5 до 20.

Смеси помещались в воздушный термостат и перемешивались при 25°C в течение 2-х часов, после чего оставлялись при этой же температуре до полного отстаивания осадка. В отфильтрованных равновесных растворах определяли не выпавшие в осадок ионы Ln^{3+} весовым оксалатным методом, а $C_2O_4^{2-}$ — титрованием с помощью $KMnO_4$. Поскольку состав исходной смеси был точно известен, по разности вычисляли отношение $C_2O_4^{2-}:Ln^{3+} = n_1$ в осадке и, таким образом, предварительно устанавливали состав выделяющихся солей. Для точного установления состава солей в некоторых случаях производили непосредственный анализ твердых фаз, которые тщательно промывали спиртом, отжимали прессом и сушили на воздухе до получения постоянной массы. В твердых фазах кроме РЗЭ и $C_2O_4^{2-}$ определяли рубидий и гидратную воду. Эти же твердые фазы были использованы для проведения термографического анализа.

Методы химического и термографического анализа (ТГ), а также общая методика работы аналогичны описанным ранее [1].

Результаты изучения системы $Ln(NO_3)_3 - Rb_2C_2O_4 - H_2O$ методом остаточных концентраций по данным определения в равновесных растворах концентрации ионов Ln^{3+} и $C_2O_4^{2-}$ представлены в табл. I.

Для каждой системы в таблице даны отношения $C_2O_4^{2-}:Ln^{3+}$ в исходной смеси (n) и в осадке (n_1) и концентрация Ln^{3+} в равновесном растворе.

Как видно из данных таблицы I, в начале взаимодействия, до отношения $n \leq 1,5$ в системах с Pr , Nd и Er и $n \leq 0,5$ в системе с Yb наблюдается образование среднего оксалата РЗЭ состава $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, на что указывает величина отношения в осадке $C_2O_4^{2-}:Ln^{3+} = 1,5$. С ростом молярного отношения $C_2O_4^{2-}:Ln^{3+}$, в исходной смеси выделяются двойные оксалаты переменного состава, в которых n_1 постепенно увеличивается и достигает значения 2, отвечающего комплексной соли состава $Rb[Ln(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$. Формирование комплексной соли постоянного состава с отношением $C_2O_4^{2-}:Ln^{3+}$, равным 2, заканчивается в системах с Pr и Nd при $n=3$, а в системах с Er и Yb — при $n=2$. Даль-



нейшее увеличение n до 20 не приводит к изменению состава твердых фаз, что подтверждается постоянством n_1 .

Таким образом, из приведенных данных таблицы I следует, что основными продуктами реакции во всех системах являются средние и комплексные соли РЗЭ. При этом интервал выделения среднего оксалата сравнительно мал и уменьшается в ряду $\text{Pr}=\text{Nd} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Yb}$. Более устойчивой в широком диапазоне отношений $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{Ln}^{3+}$ в исходной смеси является комплексная соль.

Таблица 1
Растворимость в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3-\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$
(25°C; $[\text{Ln}^{3+}] = 0.02$ г-ион/л)

n	Найдено Pr^{3+} в раст- воре г-ион/л		n	Состав осадка		Найдено Nd^{3+} в раст- воре г-ион/л	n	Состав осадка	
	1	2		3	4			5	6
$\text{Ln}=\text{Pr}$									
0,50	0,0133	1,49				0,0135	1,53		
1,00	0,0066	1,50	$\left\{ \text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$			0,0067	1,49	$\left\{ \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$	
1,50	Не обнаруж.	1,50				Не обнаруж.	1,50		
1,75	"	1,61	фазы перемен- ного состава			"	1,64	фазы переменного состава	
2,00	"	1,77				"	1,88		
3,00	"	2,00				"	2,00		
4,00	"	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \right.$			"	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \right.$	
10,00	"	2,05				"	2,00		
20,00	"	2,08				"	2,00		
$\text{Ln}=\text{Nd}$									
0,50	0,0133	1,49				0,0135	1,53		
1,00	0,0066	1,48	$\left\{ \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$			0,0067	1,49	$\left\{ \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$	
1,50	0,0037	1,48				Не обнаруж.	1,50		
1,75	0,0023	1,73	фазы переменного состава			"	1,64	фазы переменного состава	
2,00	"	1,98				"	1,88		
4,00	"	2,00				"	2,00		
10,00	0,0004	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \right.$			"	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \right.$	
20,00	0,0039	2,00				"	2,00		
$\text{Ln}=\text{Er}$									
0,50	0,0139	1,47				0,0135	1,48		
1,00	0,0069	1,48	$\left\{ \text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$			0,0085	1,60	$\left\{ \text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$	
1,50	0,0037	1,48				0,0031	1,86		
1,75	0,0023	1,73	фазы переменного состава			0,0027	1,98	фазы переменного состава	
2,00	"	1,98				Не обнаруж.	2,00		
4,00	"	2,00				"	2,00		
10,00	0,0004	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \right.$			0,0007	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \right.$	
20,00	0,0039	2,00				0,0078	2,00		
$\text{Ln}=\text{Yb}$									
0,50	0,0139	1,47				0,0135	1,48		
1,00	0,0069	1,48	$\left\{ \text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$			0,0085	1,60	$\left\{ \text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \right.$	
1,50	0,0037	1,48				0,0031	1,86		
1,75	0,0023	1,73	фазы переменного состава			0,0027	1,98	фазы переменного состава	
2,00	"	1,98				Не обнаруж.	2,00		
4,00	"	2,00				"	2,00		
10,00	0,0004	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \right.$			0,0007	2,00	$\left\{ \text{Rb}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \right.$	
20,00	0,0039	2,00				0,0078	2,00		

По способности образовывать растворимые комплексные соли в избытке оксалата рубидия эрбий и иттербий проявляют сходство с лютецием. Так, например, при исходной концентрации РЗЭ 0,02 г-ион/л, в равновесном растворе при $n=20$ обнаруживается $3,9 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Er^{3+} , $7,8 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Yb^{3+} и $1,58 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л Lu^{3+} [2].

Для подтверждения состава комплексных оксалатов Pr , Nd , Er и Yb , полученного по анализу равновесных растворов, нами был проведен химический анализ твердых фаз, выделенных из соответствующих систем при таких значениях n , при которых по методу остаточных концентраций установлено образование соединения состава $\text{Rb}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Воздушно сухие осадки анализировались на содержание РЗЭ, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Rb^+ и H_2O .

Все соли представляют собой кристаллические порошки, которые при длительном промывании водой разлагаются с образованием $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Результаты химического анализа, являющиеся средними из параллельных определений, приведены в таблице 2.

На рис. 1 представлены термограммы комплексных оксалатов празеодима, неодима, эрбия и иттербия. Разложение этих солей производилось на воздухе.

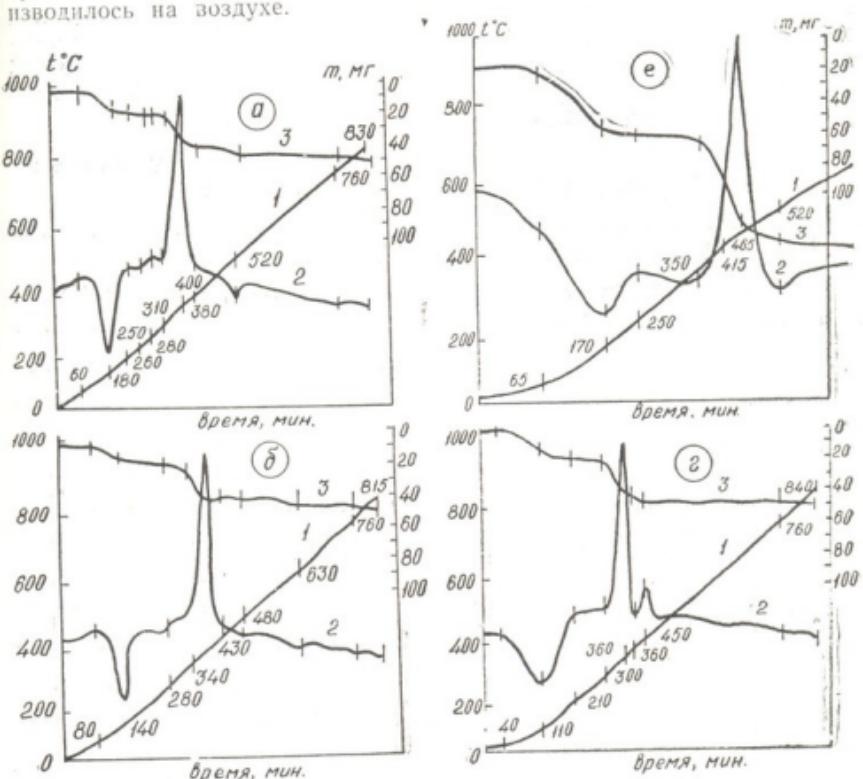


Рис. 1. Термограммы: а— $\text{Pb}[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$,
б— $\text{Rb}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
в— $\text{Rb}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
г— $\text{Rb}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.
1— $t^\circ\text{C}$; 2— Δt , град; 3—убыль массы, мг

На термограмме $\text{Rb}[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а) эндотермические эффекты при 120 и 250°C отвечают потере гидратной воды. Химическим анализом и расчетом по гравиметрической кривой было установлено, что при температуре первого эффекта (120°C) удаляются 3.5 молекулы воды. Полное обезвоживание соли происходит при 250°C . Убыль массы составляет 16.66% , что отвечает 4.5 молекулам H_2O . Экзогермический эффект при 380°C вызван разложением соли до оксалато-карбонатных и окси-карбонатных соединений празеодима и рубидия (сопровождающимся выделением CO и CO_2). В интервале 400 — 830°C на термограмме фиксируется еще 2 эндотермических эффекта, обусловленных дальнейшим разложением карбонатов празеодима и рубидия. Окончательное удаление CO_2 и образование $\text{RbPrO}_{2.33}$ ($3\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{Pr}_5\text{O}_{11}$) происходит при $\sim 850^\circ\text{C}$ (убыль массы при этом составляет 51.83% , теоретически вычислено 50.95%).

На рис. 1б показана термограмма соли $\text{Rb}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая по форме очень сходна с предыдущей. Первые два эндотермических эффекта (при 140 и 280°C) также связаны с дегидратацией соли — потеря в весе 9,37 и 14,58% соответствует 2,5 и 4 молекулам воды. Экзоэффект в интервале 340—430°C, а также эндоэффект при 480, 630 и 760°C обусловлены разложением соли. Конечным продуктом разложения $\text{Rb}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при прокаливании $\sim 850^\circ\text{C}$ является RbNdO_2 (убыль массы при этом составляет 44,75% (теоретически вычислено 45,22%).

Таблица 2
Химический анализ осадков, выделенных в системах
 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3-\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$

п	Найдено, %				Вычислено, %				Состав осадка
	Rb^+	Ln^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O	Rb^+	Ln^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O	
$\text{Ln}-\text{Pr}$									
4	16,95	29,67	36,82	16,51	16,68	29,15	36,41	16,75	$\text{Rb}[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ln}-\text{Nd}$									
4	17,51	30,67	37,09	14,53	17,89	30,19	36,84	15,08	$\text{Rb}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ln}-\text{Er}$									
3	17,23	33,24	35,07	14,42	17,07	33,40	35,14	14,37	$\text{Rb}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ln}-\text{Yb}$									
3	16,26	33,92	34,03	15,34	16,58	33,56	34,14	15,72	$\text{Rb}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

На термограмме $\text{Rb}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1в) фиксируется один размытый эндотермический эффект в интервале температур 65—250°C (с минимумом 170°C), связанный с потерей четырех молекул воды. Обезвоженная соль устойчива до 350°C, о чем свидетельствует наличие горизонтальной площадки на кривой ТГ. При дальнейшем нагревании соединений до 465°C на дифференциальной кривой появляется резко выраженный экзотермический эффект, вызванный окислением окси углерода, образующейся при разложении соли до карбонатов эрбия и рубидия. Последующее повышение температуры до 800°C приводит к образованию RbErO_2 .

На термограмме $\text{Rb}[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1г) эндоэффект в интервале температур 40—210°C отвечает полной дегидратации и образованию безводной соли. По данным химического анализа и расчету по ТГ соль, нагретая до 210°C, теряет $\sim 15\%$, что отвечает 4,5 молекулам воды. В интервале температур 210—300°C существует безводная соль. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению комплексного оксалата до различных оксалато-карбонатных и окси-карбонатных соединений иттербия и рубидия, чему соответствует экзотермический эффект с максимумами 360 и 410°C и наибольшая убыль массы (36,66%). В интервале температур 760—850°C происходит дальнейшее разложение соли и образование RbYbO_2 . Потеря

массы составляет 42,8%, что близко к теоретически рассчитанному (43,65%).

Метанттербият рубидия является устойчивым в широком интервале температур, доказательством чему служит постоянство веса твердого продукта, прокаленного до 1000°C.

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

Поступило 12.VII.1976

В. ДАВИТАШВИЛИ, М. МОДЕБАДЗЕ

ОБРАЗОВАНИЕ ВЛЮЧЕНИЙ С ИНТЕРВАЛОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИИ ВОДЫ С ОКСАЛАТОМ РУБИДИЯ

რ ე ზ ი უ მ ე

ნარჩენ კონცენტრაციათა მეთოდით შესწავლილია $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) სისტემები 25°C ტემპერატურაზე წყალსნარებში.

ნაჩენებია, რომ იშვიათიწა ელემენტისა (იმე) და ოქსალატ-იონების ურთიერთქმედებისას რუბიდიუმის ოქსალატის რაოდენობის გაზრდასთან ერთად თანმიმდევრობით წარმოიქმნება ორი მცირედებსნადი ნაერთი: საშუალო ოქსალატი— $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ და $\text{Rb}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ტიპის კომპლექსური მარილი, რომელთა გამოყოფის სფერო და არსებობის ზღვრები ძირითადად დამკიდებულია გამოსავალ სნარში $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ფარდობაზე, იმე-ის ბუნებაზე და სარეაქციო არეს pH-ზე.

დადგენილია, რომ კომპლექსურმოქმნა ერბიუმისა და იტერბოუმის სისტემებში მიმღინარეობს $\text{Rb}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ტიპის ნაერთის წარმოქმნისათვის საჭირო $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Er}(\text{Yb})(\text{NO}_3)_3 - \text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ტანაფარდობისას (ე. ი. 2:1) მაშინ, როდესაც Pr და Nd -ის სისტემებისათვის ეს თანაფარდობა. ტოლია 3:1; ე. ი. მოითხოვს რუბიდიუმის ოქსალატის სიჭრებეს.

ერბიუმისა და იტერბიუმის კომპლექსური იქსალატები, განსხვავებით პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ასეთივე ნაერთებისაგან, ამჟღვენებენ გარკვეულ სნაღვობას რუბიდიუმის ოქსალატის სიჭრებეში.

ჩატარებულია სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთების ქიმიური და ფეროვრავიმეტრული ანალიზი.

E. G. DAVITASHVILI, M. E. MODEBADZE

ON INTERACTION OF RARE EARTH NITRATES WITH $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Summary

The systems $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) at 25°C in aqueous solutions were studied by the method of residual concentrations.

It is shown that at interaction of REE and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ with increasing amount of rubidium oxalate there are formed in succession two little soluble compounds—mean oxalate $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and a complex salt of the type $\text{Rb}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, the regions of isolation and boundaries of existence of which,

in the main, depend on the ration $Rb_2C_2O_4:Ln(NO_3)_3$ in the initial mixture of the REE nature and pH of the reaction medium.

It was established that complexing in the systems with erbium and ytterbium proceeds in the precise accordance with stoichiometry of the reaction of formation of the compound type $Rb [Ln(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$, while in case of praseodymium and neodymium salts some excess of precipitant is required.

In difference from complex oxalates of praseodymium and neodymium some solubility of complex oxalates of erbium and ytterbium in the excess of rubidium oxalate was found.

Chemical and thermogravimetric analyses of the isolated complex compounds were carried out.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Сообщения АН ГССР, 39, 2, 305 (1965).
 2. Модебадзе М. Е., Давиташвили Е. Г. Сообщения АН ГССР, 76, 1, 85 (1974).
-

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34.541.64

Г. Ш. ПАПАВА, В. А. СЕРГЕЕВ, С. В. АБНЕРОВА,
В. К. ШИТИКОВ, Л. И. КОМАРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ МЕТИЛОЛПРОИЗВОДНЫХ БИСФЕНОЛОВ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В литературе имеется ряд работ [1—3], посвященных исследованию процессов отверждения фенолформальдегидных резольных полимеров. Однако вопросы, связанные с механизмом процесса отверждения, освещены недостаточно полно.

В настоящей работе на примере метилолпроизводных бисфенолов, содержащих норборнановые группировки различной структуры, исследованы процессы, происходящие при их отверждении и термодеструкции. Для изучения этого вопроса был использован метод инфракрасной спектроскопии.

Исходные метилолпроизводные, 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилендиндан-5-илиден)дифенола, 4,4'-(декагидро-1,4,5,8-диметиленинафт-2-илиден)дифенола были получены по ранее описанной методике [4]. Образцы были приготовлены из раствора в ацетоне в виде пленок на пластинках NaCl, а затем подвергнуты последовательному нагреванию в интервале температур от 20 до 330°. Нагревание проводили с таким расчетом, чтобы после очередного нагревания выявились лишь небольшие изменения в ИК-спектрах, а следовательно, и в структуре полимера.

ИК-спектры регистрировались на решетчатом приборе Перкин-Элмер.

На рис. 1—4 приведены ИК-спектры исходного метилолпроизводного 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола и полученного на его основе полимера при отверждении и термодеструкции в интервале температур 20—330°. Все изменения на приведенных спектрах в равной степ-

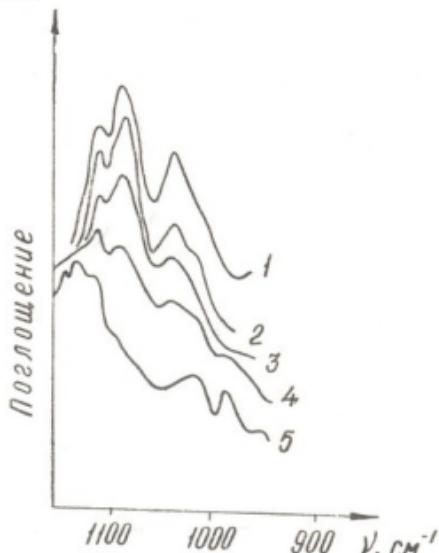


Рис. 1. ИК-спектры метилолпроизводного 4,4'-(2-норборнилиден)-дифенола и полимера на его основе в области 1090—1100 см⁻¹, подвергнутого последовательной термообработке в течение 10 часов при температурах: исходный образец (1), 100°(2), 130°(3), 150°(4) и 180°(5)

пени характерны и для полимеров на основе указанных выше бисфенолов.

В спектре исходного метилолпроизводного 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола в области 1000—1110 cm^{-1} отчетливо наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями метилольной группы (1030 cm^{-1}) и простой эфирной связи (1085 cm^{-1} , 1110 cm^{-1}) [5, 6]. Присутствие последней можно объяснить тем, что метилольные группы дан-

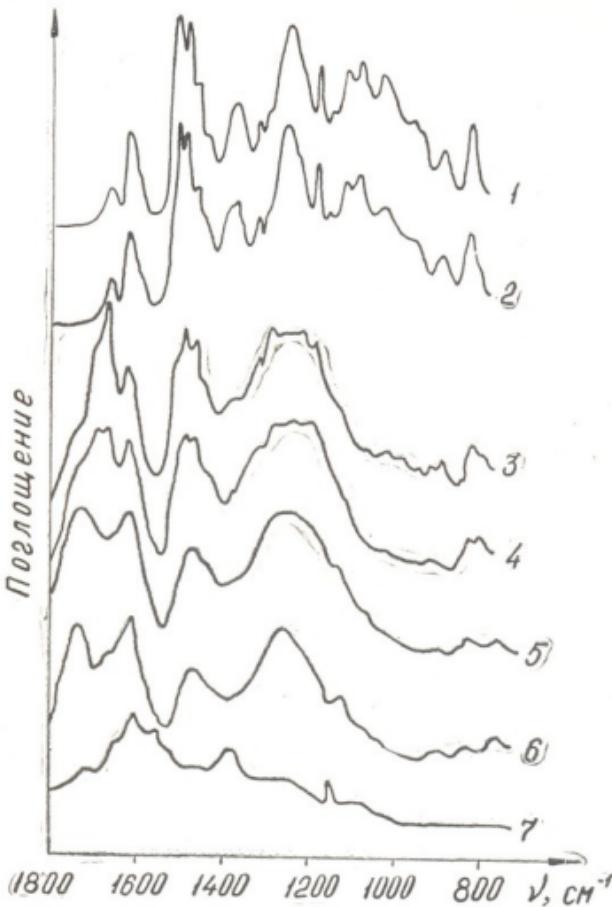


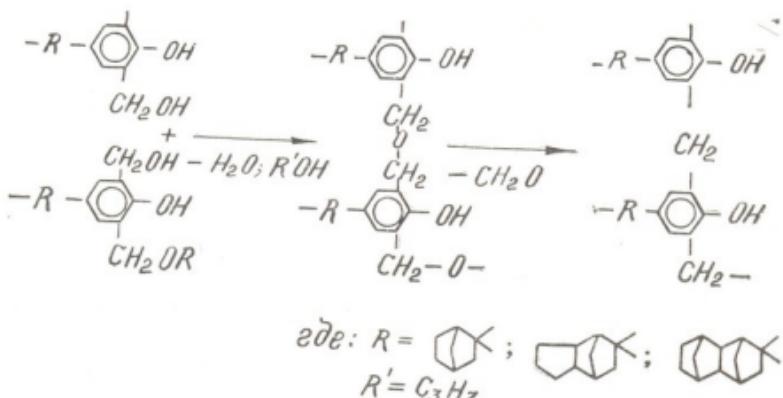
Рис. 2. ИК-спектры метилолпроизводного 4,4'-(2-норборнилиден)-дифенола и полимера на его основе в области 800—1800 cm^{-1} , подвергнутого последовательной термообработке в течение 10 часов при температурах: исходный образец (1), 100°(2), 18°(3), 200°(4), 250°(5), 280°(6), 320°(7)

ных образцов могут быть частично этерифицированы и-пропиленовым спиртом, применяемым в качестве растворителя при синтезе метилолпроизводных [4]. При нагревании метилолпроизводного бисфенола до 100° (рис. 1—2), интенсивность полосы 1030 cm^{-1} незначительно уменьшается, а при 130° после 10-часового прогрева полоса практически исчезает. В момент полного исчезновения полосы поглощения 1030 cm^{-1} , характерной для метилольных групп, в ИК-спектрах наблюдается мак-

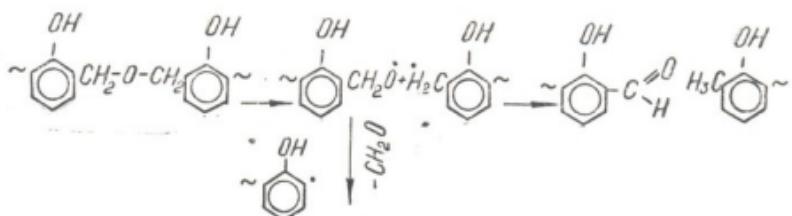


симальная интенсивность полос поглощения в области 1085 см^{-1} . Выше 130° интенсивность полос 1085 см^{-1} и 1110 см^{-1} падает, а при 180° они полностью исчезают. Одновременно с этим резко уменьшается интенсивность полосы поглощения 825 см^{-1} , характерной для виленостных деформационных колебаний двух рядом стоящих $\equiv \text{CH}$ групп бензольного ядра, что, по-видимому, указывает на возникновение в полимерах новых сшивок с помощью метиленовых групп.

На основании данных ИК-спектров можно представить следующий механизм отверждения метилолпроизводных бисфенолов типа норборнана. На первых стадиях конденсации из метилольных производных образуются продукты с метиленэфирными связями. Эти продукты являются плавкими и растворимыми. Переход полимера в неплавкое и нерастворимое состояние полностью происходит при температуре около 180° , при которой разрушаются метиленэфирные связи и увеличивается степень сшивки фенольного ядра, о чем говорит и уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 825 см^{-1} .



Изменения в инфракрасных спектрах всех исследуемых нами полимеров в интервале температур 130 – 180° показывают, что кроме образования метиленовых связей, разложение $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ -группировок сопровождается также образованием альдегидных групп. Первая заметная альдегидная полоса поглощения в области 1660 см^{-1} (см. рис. 1, 3) появляется в ИК-спектре при температуре 130° , и ее интенсивность увеличивается с одновременным убыванием полос поглощения 1085 см^{-1} и 1110 см^{-1} , характерных для метиленэфирных групп. Образование альдегидных групп указывает на радикальный механизм распада $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ -группировок [7].



Одновременно при нагревании образцов наблюдаются некоторые изменения и в характере водородных связей (рис. 2, 4). Так, при

температурах 100—130° в ИК-спектрах незначительно уменьшается интенсивность полосы поглощения 3360 см^{-1} , появляется и растет интенсивность полосы поглощения в области 3550 см^{-1} , характерной для валентных колебаний фенольных OH-групп, участвующих в образовании соответственно полимерных и димерных водородных связей [8, 9].

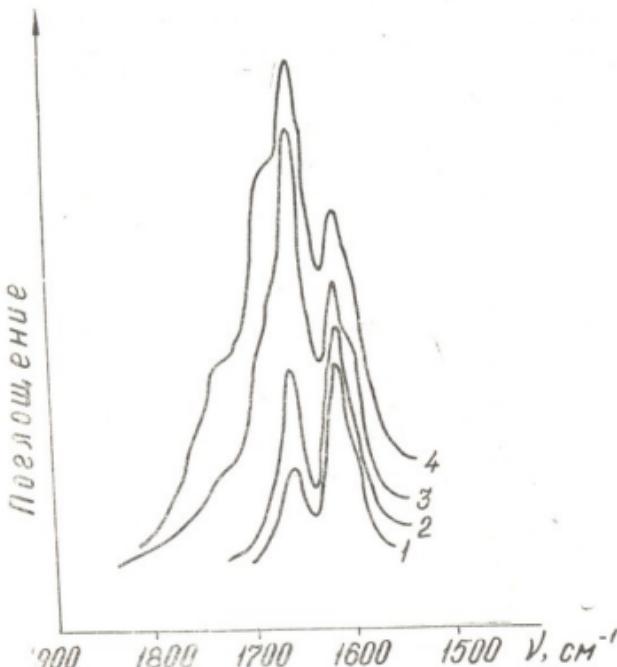


Рис. 3. ИК-спектры метилолпроизводного 4,4'-(2-норборнилдиен)-дифенола и полимера на его основе в области 1600—1800 см^{-1} , подвергнутого последовательной термообработке в течение 10 часов при температурах: исходный образец (1), 130°(2), 150°(3), 180°(4).

Существенные изменения в характере водородных связей более четко проявляются при повышенных температурах. При нагревании образца при температуре 200—250° интенсивность полосы поглощения 3360 см^{-1} сильно уменьшается и она необратимо смещается в сторону больших частот. При этом меняется общий контур валентных колебаний гидроксильных групп фенола.

Аналогичное изменение претерпевает полоса деформационных колебаний фенольного гидроксила (1380 см^{-1}), которая с повышением температуры до 200—250° не только смещается в сторону меньших частот, но и сильно уменьшается по интенсивности, а интенсивность полосы поглощения 1360 см^{-1} увеличивается (полосы 1380 см^{-1} и 1360 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям фенольного гидроксила, участвующего в образовании соответственно полимерных и димерных водородных связей [10, 11]).

Таким образом, изменения в инфракрасных спектрах полимера показывают, что при термической обработке образца происходит перегруппировка полимерных водородных связей к более устойчивым димерным. Такая перегруппировка при температуре выше 250°, по-видимому, будет способствовать реакции конденсации двух фенольных гидроксилов с образованием ароматической простой эфирной связи. При

в этом увеличение числа сшивок в полимере как за счет взаимодействия метилольных групп, так и, по-видимому, путем конденсации фенольных гидроксилов с образованием ароматической простой эфирной связи вызывает пространственные затруднения, из-за которых полимерная форма водородной связи не может образоваться. Эти пространственные затруднения приводят к тому, что процесс перегруппировки развивается только в одну сторону, и в отверженных образцах остаются только димерно связанные водородные связи.

Известно, что окисление фенольформальдегидных полимеров начинается с перехода метиленовой группы в карбонильную [12, 13, 14]. Поэтому наблюдаемое усиление интенсивности полосы валентных колебаний соответствующей карбонильной группы в альдегидном фрагменте (в области 1660 cm^{-1}) в данном случае, очевидно, можно объяснить и окислением метиленовых групп до карбонильных.

В температурной области около 200° в ИК-спектрах появляется полоса поглощения 1680 cm^{-1} , характерная для хиноидных групп, и уменьшаются интенсивности полос поглощений 2970 cm^{-1} и 2880 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям $=\text{CH}_2$ групп (рис. 2, 4). Поскольку полоса поглощения 1680 cm^{-1} возникает при окислении всех исследуемых полимеров, отличительной чертой которых является присутствие в полимерной цепи группировок различной структуры типа норборнана, то наблюдаемые изменения в ИК-спектрах указывают, что процессы окисления, связанные с особенностями строения данных полимеров, развиваются при более высоких температурах, чем окисление метиленовых связей, образующихся при. Уменьшение интенсивности поглощения в области 2970 cm^{-1} и 2880 cm^{-1} по-видимому, связано с изменением норборнилиденовой структуры.

При температурах 250° и выше в ИК-спектрах появляются интенсивные полосы поглощения в области 1720 cm^{-1} и 1600 cm^{-1} , наблюдается резкое уменьшение валентных и деформационных колебаний, соответствующих фенольному гидроксилу, появление новых полос в области 1200 — 1300 cm^{-1} (рис. 2, 4).

На основании данных ИК-спектров можно сделать вывод, что при температурах 250 — 300° энергично протекают процессы вторичного окис-

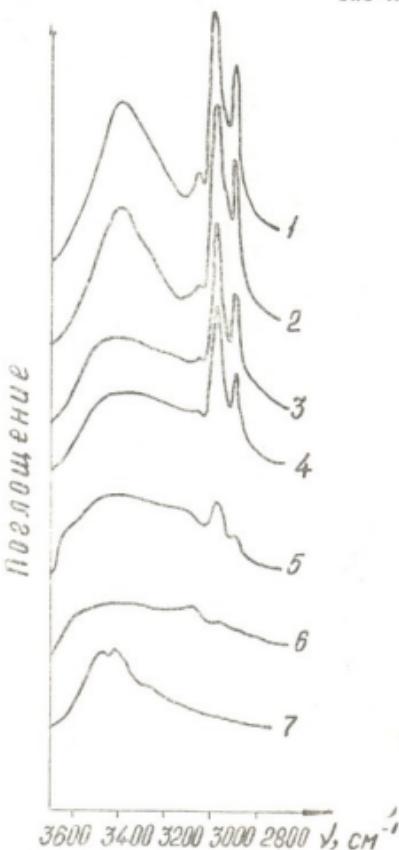


Рис. 4. ИК-спектры метилолпропионового $4,4'-(2\text{-норборнилиден})\text{-дифенола}$ и полимера на его основе в области 2800 — 3600 cm^{-1} , подвергнутого последовательной термообработке в течение 10 часов при температурах: исходный образец (1), 100° (2), 180° (3), 200° (4), 250° (5), 280° (6), 360° (7)

в процессах отверждения и сшивки. Уменьшение интенсивности поглощения в области 2970 cm^{-1} и 2880 cm^{-1} по-видимому, связано с изменением норборнилиденовой структуры.

Серия химическая, т. 3, № 4

ления с образованием, в основном, карбоксильных групп (полоса поглощения в области 1720 cm^{-1}). Вторичное окисление идет по механизму разования $>\text{C}=\text{O}$ групп (полученных при окислении метиленовых групп) и, судя по ИК-спектрам, совпадает с таким же процессом, идущим при окислении обычного фенолформальдегидного полимера [12—14]. Кроме того, наблюдающуюся при этом перегруппировку полимерных водородных связей в димерные, появление новых полос в области 1200 — 1300 cm^{-1} , а также увеличение интенсивности полосы поглощения 1600 cm^{-1} , по видимому, можно объяснить тем, что на глубоких стадиях термического превращения происходит дальнейшее уплотнение образца и образование конденсированных ароматических систем.

По данным ИК-спектров (рис. 2, 4) при температурах выше 300° происходит полное окисление и разложение циклопарафиновой группировки: в спектре исчезает полоса валентных колебаний $>\text{CH}_2$ групп (в области 2970 см⁻¹ и 2880 см⁻¹), исчезает полоса поглощения 1680 см⁻¹, характерная для валентных колебаний хиноидной группы, полученной окислением метиленовой группы циклопарафинового звена.

Таким образом, при температурах выше 300° , по-видимому, происходит не только энергичное окисление метиленовых групп, содержащихся в циклопарафиновых группировках, но и возможна деструкция полимеров за счет разрыва связи $C_{\text{яд}} - C_{\text{циклонафта}}$.

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

Поступило 5.VII.1976

8. კუკუნა, 3. ლილიანი, 6. აგეროვა, 3. გიტიკოვა, ლ. კომაროვა

ବେଳକରନ୍ତାଙ୍କୁ ତିରୁପ୍ତ ପାଦଶଲୀ ଝର୍ଣ୍ଣୀଙ୍କୁ ଉପରେଲୀ ଉପରେଲୀକାଳୀଙ୍କୁ କାହାରୁଲୁଙ୍କି ତାଙ୍କୁ ଅମ୍ବିବାରେବେଳୀ କାହାରୁଙ୍କି ଏବଂ ତାଙ୍କୁରେବେଳୀ କାହାରୁଙ୍କି କାହାରୁଙ୍କି କାହାରୁଙ୍କି

Հայոց Յանձնագիր

ინტერაციული სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლილია ნორბორნანის ტიპის კარბული ფგნცების შემცველი ფენოლფორმალდეპილური რეზოლური ტიპის პოლიმერების გამყარების და თერმოლესტრუქციის პროცესების შექანიშმ 20—330° ტემპერატურულ ინტერვალში.

დადგნილია, რომ გამყარების პირველ სტადიაზე ($100-130^\circ$) მიღდინა-
რებას მეთილოლური ჯგუფების სრული კონდენსაცია მეთილენეტერული
გმების წარმოქმნით. ეთერული ბმა არამდგრადა და $130-180^\circ$ -ზე იშ-
ლება მეთილენური და ალდეკიდური ჯგუფების წარმოქმნით, რაც შიგვანიშ-
ნებს რეზოლური პოლიმერების გამყარების თავისუფალ-რადიკალურ მექა-
ნიზმზე.

ფენოლუორმალდეჰიდური რეზოლუტი ტიპის პლიმერების დაქანვება
იწყება შეთილების გუცის დაქანვით $>C=O$ გუცის დაქანვის შეორე
სტაციანურ ჭრამონიშნება შინოდური და კარბოქსილის გაფენება.

დაღვენილია, რომ ნორბორნის ტიპის კარლული ჭავჭების შემცველი ჩეზოლური პოლიმერების ინტენსივური დუანგვა შეინიშვნა 250—300°-ზე, და ისინი ჩვეულებრივ ფენოლფორმალდეპურ პოლიმერებთან შედარებით ორთო მარალი ორგანიზმდებათ ხასიათდებიან.

STUDIES OF PROCESSES OF HARDENING AND THERMAL
DESTRUCTION OF METHYLOL DERIVATIVE BISPHENOLS
OF NORBORAN TYPE AND OF POLYMERS ON THEIR BASE BY
THE METHOD OF INFRARED SPECTROSCOPY

Summary

The mechanism of processes of hardening and thermal destruction of methylol derivatives of bisphenols, containing norbornan groups of different structure, was studied in the temperature range 20–330° using the method of infrared spectroscopy.

It was established that at temperatures 100–130° complete condensation of methylol groups takes place with formation of methylene ester bonds. The ester bond in the temperature range 130–180° is decomposed with formation of methylene and aldehyde groups permitting to assume a free radical mechanism of hardening of resol type polymers.

It was shown that at hardening regrouping of polymer hydrogen bonds into dimer ones occurs, obviously simplifying condensation of two phenol hydroxyls with formation of aromatic ester bond.

Oxidation of given polymers begins with oxidation of methylene bonds to $\text{C}=\text{O}$ groups. At the second stage of the process quinoidic and acid groups are formed. Intensive oxidation is observed in the temperature range 250–300° and proceeds, in the main, with formation of carboxyl groups.

It was shown that the presence of card groups of norbornan type in the structure of polymers promotes an increase of their thermal stability in comparison with the usual phenol-formaldehyde polymers.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

- Слонимский Г. Л., Каргин В. А., Голубенков А. И. ДАН СССР, 93, 311 (1955).
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Голубенков А. И. Журн. физ. химии, 2435 (1956).
- Равич Г. Б., Фролова А. А. ДАН, 90, 391 (1953).
- С6. Синтез и свойства некоторых новых полимерных материалов, Тб., изд. «Мецниереба», 86—95, 1974.
- Ниммель D. Kunstsstoff, Lack und Gummi. Analyse, chemische und infrarotspektroskopische Methoden. Munchen, 143 (1958).
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
- Игонин Л. А. Докт. диссертация. НИИГМ, М., 1973.
- Richardson R. E., Tompson H. W. J. Chem. Soc. 1260 (1947).
- Smith F. A., Creitz E. C. J. Res. Natl. Bur. Stand; 46, 145 (1951).
- Мескер R., Rossmy G. Z. Elektrochem., 59, 866 (1955).
- Вагчевитц Р. Compt. rend., 237 (1953).
- Коршак В. В., Сергеев В. А., Козлов Л. В., Комарова Л. И., Пластмассы, 2, 33 (1966).
- Комарова Л. И., Коршак В. В. и др. ЖПС, 6, 501 (1967).
- Conley R. T., Biergon J. F. J. Appl. Pol. Sci, 7, 103 (1963).

УДК 547.569.1

М. К. ГАДЖИЕВ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОИДА В ГАЛОИДБЕНЗОЛЕ НА ВЫХОД ТИОФЕНОЛА

Известно, что реакционная способность галоидбензола зависит от природы атома галоида. Так, способность к отщеплению галоида в галоидбензоле падает в ряду:



Это обусловлено, вероятно, тем обстоятельством, что по мере увеличения размера атома галоида уменьшается прочность связи между ядром и периферийными электронами, следовательно атом I является более подвижным, чем атом F.

Получение тиофенола взаимодействием галоидбензола с сероводородом в присутствии катализаторов известно [1, 2].

Данное сообщение посвящено изучению влияния природы галоида в указанной реакции.

С этой целью в присутствии катализатора в температурном интервале 420—480°C при объемной скорости 0,6 час⁻¹ (по галоидбензолу) и молярном отношении галоидбензол:сероводород, равном 1:2, было осуществлено взаимодействие иод-, бром-, хлор- и фторбензолов с сероводородом.

Константы исходных галоидбензолов после перегонки совпадали с данными литературы (табл. 1).

Характеристика галоидбензолов

Таблица 1

Наименование галоидбензолов	Исходный галоидбензол			Данные лит. [3]		
	Темп. кип. (760 мм)	Π_D^{20}	d_4^{10}	Темп. кип. (760 мм)	Π_D^{20}	d_4^{10}
Фторбензол	84,0	1,4640	1,0235	85,0	1,4646	1,0240
Хлорбензол	131,0	1,5246	1,1064	132,0	1,5248	1,1066
Бромбензол	154,3	1,5600	1,4910	156,2	1,5604	1,495
Иодбензол	186,0	1,6209	1,8401	188,7	1,6213 (18°)	1,838 (15°)

Катализатор готовили пропиткой активного березового угля (марки «АБУ» по ГОСТ-у № 6217-52, с размерами зерен 3—4 мм) раствором хлористого магния (из расчета 7% Mg^{2+}) с последующей сушкой последнего при 120°C и прокаливанием на воздухе при 480—490°C в течение 1 часа.

Опыты по взаимодействию галоидбензолов с сероводородом осуществляли в присутствии 20 мл катализатора на установке проточного типа, обеспечивающей практически постоянную температуру реакционного пространства и равномерную скорость подачи реагентов в реакцию.

тор при атмосферном давлении. До опытов система при температуре 480° продувалась азотом, а затем — сероводородом.

Жидкий катализат анализировался на хроматографе «Цвет-2010» при 220° в колонке при давлении на входе газа-носителя 1,3 ат (скорость 30 мл/мин). Колонка была заполнена неподвижной фазой, состоящей из хроматона N-AW (0,200—0,250 меш) с 15% полиметилфенилсиликонового масла.

Результаты взаимодействия галоидбензолов с сероводородом в одинаковых условиях показали, что в случае фторбензола образование тиофенола протекает с большим трудом, и лишь при 480°C наблюдается появление тиофенола до 2 вес.% на катализат.

Таблица 2
Результаты опытов по взаимодействию хлорбензола с сероводородом

Температура опыта, °C	Конверсия, вес. %	Выход тиофенола на превращенный хлорбензол, вес. %	Выход тиофенола из пропущенного хлорбензола, вес. %	Состав катализата, вес. %		
				Бензол	Хлорбензол	Тиофенол
420	26,0	15,93	98,0	1,2	82,2	16,6
440	28,0	18,24	98,0	1,0	80,0	19,0
460	31,0	20,16	98,0	2,0	77,0	21,0
480	32,0	22,94	97,0	2,6	74,3	23,1

Результаты реакции хлор-, бром- и иодбензола с сероводородом показали (табл. 2—4), что выход бензола в катализате с повышением температуры процесса увеличивается от хлор- к иодбензолу, достигая в случае последнего 37,0 вес.% в катализате. Выход тиофенола при

Таблица 3
Результаты опытов по взаимодействию бромбензола с сероводородом

Температура опыта, °C	Конверсия, вес. %	Выход тиофенола на пропущенный бромбензол, вес. %	Выход тиофенола из превращенный бромбензол, вес. %	Состав катализата, вес. %		
				Бензол	Бромбензол	Тиофенол
420	30,0	13,37	85,0	3,0	77,9	19,1
440	36,0	16,17	82,4	5,1	77,8	23,1
460	44,0	18,76	77,6	9,8	63,4	26,8
480	50,0	20,37	65,0	14,9	56,0	29,1

Таблица 4
Результаты опытов по взаимодействию иодбензола с сероводородом

Температура опыта, °C	Конверсия, вес. %	Выход тиофенола на пропущенный иодбензол, вес. %	Выход тиофенола на превращенный иодбензол, вес. %	Состав катализата, вес. %		
				Бензол	Иодбензол	Тиофенол
420	40,6	12,91	70,5	10,0	66,0	24,0
440	54,0	14,52	54,5	22,0	51,0	27,0
460	58,0	12,37	43,5	30,0	47,0	23,0
480	60,0	9,09	30,8	37,0	46,1	16,0



420°C на пропущенный и превращенный галоидбензол составляет соответственно: 15,93, 13,37, 12,91; 98,01, 85,0 и 70,5 вес.%. Конверсия галоидбензола составляла 26,0, 30,0 и 40,6%.

Несмотря на относительно высокую конверсию бром- и иодбензолов, следует отметить, что выход тиофенола на пропущенный и превращенный галоидбензол по сравнению с хлорбензолом низок.

Изучение влияния природы галоида на процесс образования тиофенола из сероводорода и галоидбензола в присутствии указанного катализатора показало, что для этой реакции целесообразно брать в качестве исходного сырья хлорбензол. Это подтверждается также более селективным протеканием реакции в его присутствии, а также доступностью сырья, так как в промышленности из экономических соображений и благодаря доступности хлора, применяют, главным образом, хлорирование бензола.

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

Поступило 27.IV.1976

Digitized by srujanika@gmail.com

eLectE

„შესწავლილია ფტორ-, ქლორ-, ბრომ- და იოდბენზოლის გოგირდწყალ-ბადთან ურთიერთქმედების ჩეაქცია კატალიზატორის თანაობისას თიოფენ-ლის მიონაბის მიზნით.

ჰალოგენბენზოლის ურთიერთქმედება გოგირდწყალბადთან ჩატარებულია ლაბორატორიული გამტარი ტპის სისტემაში, $420-480^{\circ}$ -ის ზღვრებში, $0,6$ სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარით (ჰალოგენბენზოლის მიხედვით) და მოლური შეფარდებით „ჰალოგენბენზოლი : გოგირდწყალბადი“ $1:2$.

კარბოლიზატორი დამზადეთ ასყის ხის აქტიური ნახშირის გაცემთვით („АБУ“. ГОСТ № 6217—52, მარცვლების ზომით 3—4 მ) მაგნიტქლორ-პიტრატის ხსნარით 7% Mg ვარაუდით ნახშირზე და უკანასკნელის გაშრობით—ჭრ 120°-ზე, ხოლო შემდეგ ჰაერზე გახურებით 480—490°-ზე 1 სთ განმაკლობაში.

ნატენენგბია, რომ ფტორბენზოლის შემთხვევაში თიოფენლის მიღება d_{55} -ლად მიმდინარეობს. მხოლოდ 480° -ზე შეიმჩნევა თიოფენლის მცირე (2%) გამოსავაო.

ქლორ-, ბრომ- და იოდგენზოლის გოგირდწყალბათან ურთიერთშემცევების რეაქციის შედეგად თიოფენზოლის გამოსავალი 420° გატარებული და გარდექმნილი ჰალოგენბრინზოლის მიხედვით შესაბამისად შეადგენს 15,93; 13,37; 12,91; 9,80; 8,50 და 7,0; 5,1% (წონ). ჰალოგენბრინზოლის კონცენტრაცია შეადგენს 26,0; 30,0 და 40,0%.

ჰალოგენბრენსოლისა და გოგირდწყალზაფის ურთიერთქმედებით კატალიზატორის თანაბიძისას, თოლეფენოლის მიღების რეაქციაზე ჰალოგენის გავლენის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ამ რეაქციისთვის საჭირო ნედლეულია მიზანურწონილი ქრომატენოლის გამოყენება.

INFLUENCE OF THE HALOGEN NATURE IN HALOGEN BENZOLE ON THIOPHENOL YIELD

Summary

The influence of fluorene-, chlorine-, bromine- and iodinebenzoles on the reaction of their interaction with hydrogen sulphide for obtaining thiophenol was studied in the presence of a catalyst.

The interaction of halogen benzoles with hydrogen sulphide was obtained in a device of the flowing type in the temperature range from 420 to 480°C at the volume rate of 0.6 hour⁻¹ (with respect to halogen benzole) in the molar ratio of halogen benzole to hydrogen sulphide equal 1:2.

The catalyst was prepared by means of active birch charcoal (GCST № 6217—52, grain size 3—4 mm) impregnated by the solution of magnesium chloride (considering 7% Mg²⁺) with the following drying at 120° and calcination in the air at 480—490°C for 1 hour.

The results of the experiments have shown that in the case of fluorine benzole, formation of thiophenol takes place with a great difficulty and only at 480°C thiophenol appearance is noticed to 2wt% per catalyzate.

The data for interaction of chlorine-, bromine- and iodinebenzoles with hydrogen sulphide have shown that the yield of thiophenol at 420°C for the passed and transformed halogen benzole is 15.93; 13.37; 12.91; 98.01; 85.0 and 70.51wt% respectively. The conversion of halogen benzole was 26.0; 30.0 and 40.6%.

The study of the influence of the halogen nature on the process of thiophenol formation from hydrogen sulphide and halogen benzole in the presence of the above-mentioned catalyst showed that it is expedient to use chlorine benzole as the initial raw material for this reaction.

ԸՆՏԾԱՑՄԱՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Германский патент № 497570 (1930).
2. Японский патент № 8293 (1971).
3. Справочник химика, т. 2, 53, Госхимиздат (1951).

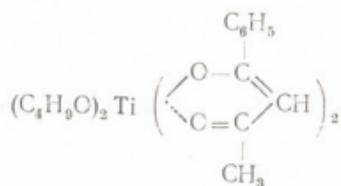
УДК 547.62:678.7:661.882

А. И. НОГАИДЕЛИ, М. Б. МИХАИЛОВ, Ш. В. ПИЧХАДЗЕ

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

При синтезе линейных полимеров, содержащих в главной цепи молекул связи Ti—O—C, большие трудности представляет подбор стойких к гидролитическому расщеплению обрамляющих групп у атома титана.

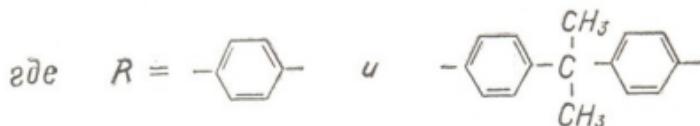
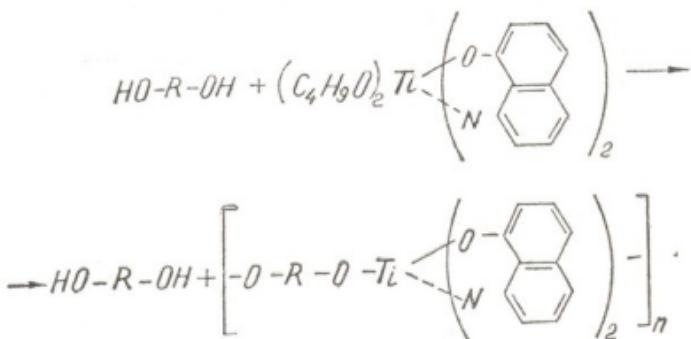
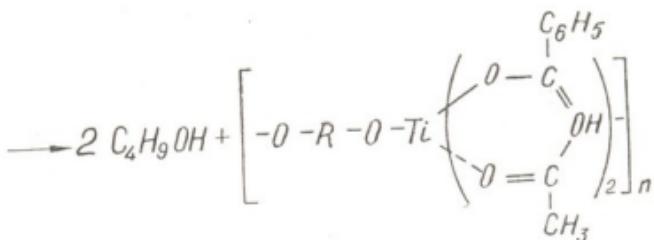
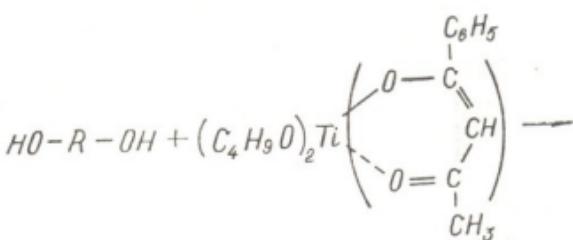
В связи с этим, в данной работе для синтеза линейных полимеров с Ti—O—C связями в качестве титанодержащих мономеров были использованы внутрикомплексные соединения титана: бис-(бензоил-ацетонат)дибутоксититан и бис-(8-оксихинолин)дибутоксититан, в которых связь Ti—O хелатной обрамляющей группы гидролитически более устойчива, чем в эфирах ортотитановой кислоты. Этому, по-видимому, объясняется уменьшением электроположительности атома титана вследствие смещения электронной плотности от атома кислорода к титану:



При синтезе полимеров в качестве партнеров хелатных соединений титана были исследованы гидрохинон и 4,4'-диоксидифенилпропан.

Реакция гетерофункциональной поликонденсации между указанными соединениями в молярном отношении 1:1 при 170°C идет со значительной скоростью и при этом выделяется бутиловый спирт, что приводит к постепенному увеличению вязкости продукта поликонденсации (рис. 1).

Анализ элементного состава (табл. 1) и ИК-спектров синтезированных полимеров, которые представляют собой твердые вещества красно-коричневого цвета, а также выделение бутилового спирта показывают, что реакция гетерофункциональной поликонденсации проекает по следующей схеме:



Исследование ИК-спектров показало, что все синтезированные полимеры имеют частоты поглощения в области 950 см^{-1} , характерные для частот колебаний Ti—O связи в Ti—O—C группе. Для полимеров, содержащих у атома титана обрамляющие бензоилацетоновые группы, имеются полосы поглощения в области $1370, 1520$ и 1570 см^{-1} , а для полимеров с 8-оксихинолиновыми группами у атома титана характеристические частоты хелатных групп проявляются при $1325, 1380$ и 1460 см^{-1} .

При изучении термомеханических свойств полученных полимеров установлено, что полимеры, содержащие фрагменты диоксидифенилпропана, имеют более высокие температуры стеклования (рис. 2, кривые 3, 4), но в этом случае оказывают влияние обрамляющие группы у атома титана. В случае 8-оксихинолиновых хелатных групп температура стеклования

тура стеклования смещается в область высоких температур, что по-видимому, объясняется жесткой структурой цепей молекул полимера IV.

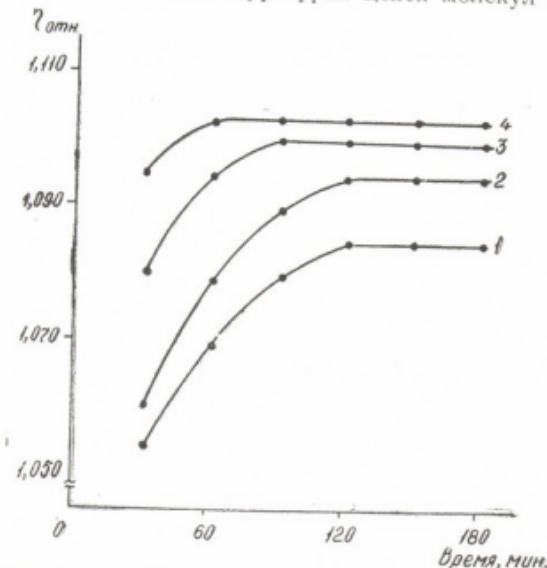


Рис. 1. Изменение относительной вязкости 5%-го раствора полимеров в диоксане в процессе поликонденсации. 1 — полимер I; 2 — полимер III; 3 — полимер II; 4 — полимер IV

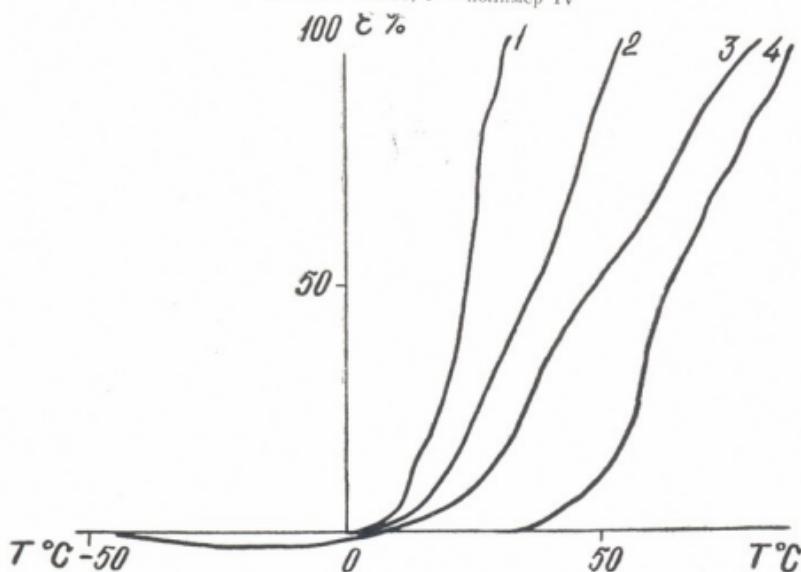


Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 — полимер I; 2 — полимер III; 3 — полимер II; 4 — полимер IV

Синтезированные полимеры хорошо растворяются в диоксане, диметилформамиде, тетрагидрофуране.

№	Элементарные звено полимеров	Найдено, %				Вычислено, %			
		C	H	N	Ti	C	H	N	Ti
I	$\left[-O-C_6H_4-O-Ti\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ O-C=CH \\ \\ O=C \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_2 - \right]_n$	65,20	4,20	—	9,18	65,17	4,60	—	10,04
II	$\left[-O-C_6H_4-\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}-C_6H_4-O-Ti\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ O-C=CH \\ \\ O=C \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_2 - \right]_n$	69,83	5,88	—	7,95	70,46	5,36	—	8,65
III	$\left[-O-C_6H_4-O-Ti\left(\begin{array}{c} O \\ \\ N \\ \backslash \quad / \\ \backslash \quad / \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \backslash \quad / \\ \backslash \quad / \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \right)_2 - \right]_n$	61,80	3,45	6,20	10,07	64,88	3,00	6,30	10,31
IV	$\left[-O-C_6H_4-\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}-C_6H_4-O-Ti\left(\begin{array}{c} O \\ \\ N \\ \backslash \quad / \\ \backslash \quad / \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \backslash \quad / \\ \backslash \quad / \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \right)_2 - \right]_n$	70,02	4,45	4,52	8,15	70,21	4,61	4,93	8,51



Бис-(8-оксихинолин)дибутоксититан и бис-(бензоилацетонат)дибутоксититан были синтезированы по методике, описанной в работе [1]. Очищенные диоксидифенилпропан и гидрохинон имели температуры плавления соответственно: 156—157° и 169—171°.

Поликонденсация бис-(8-оксихинолин)дибутоксититана с 4,4'-диоксидифенилпропаном. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой, отводной трубкой и приемником для сбора летучих продуктов, помещали 13,27 г (0,026 моля) бис-(8-оксихинолин)дибутоксититана и 5,92 г (0,026 моля) диоксидифенилпропана. Реакцию поликонденсации приводили при 170°C. Температуру в реакционной колбе поддерживали постоянной в течение всего опыта. Опыт заканчивали тогда, когда прекращалась отгонка бутилового спирта, и вязкость полимера оставалась постоянной. Было выделено 3,64 г бутилового спирта (т. кип. 117°C, $n_D^{20} = 1,3992$), что составляет 95% от теоретического.

Полученный полимер — красного цвета. Полимер был пересажден из раствора в диоксане ацетоном и высущен в вакууме при 70°C. Молекулярный вес — 9250.

Поликонденсация бис-(8-оксихинолин)дибутоксититана с гидрохиноном. Аналогично из 13,27 г (0,026 моля) бис-(8-оксихинолин)дибутоксититана и 2,86 г (0,026 моля) гидрохинона был синтезирован полимер коричневого цвета с выходом 97%. Молекулярный вес — 8200.

Поликонденсация бис-(бензоилацетонат)дибутоксититана с 4,4'-диоксидифенилпропаном. Из 5,92 г (0,26 моля) диоксидифенилпропана и 13,41 г бис-(бензоилацетонат)дибутоксититана был синтезирован полимер красного цвета с выходом 96%. Молекулярный вес — 9000.

Поликонденсация бис-(бензоилацетонат)дибутоксититана с гидрохиноном. Из 13,41 г (0,026 моля) бис-(бензоилацетонат)дибутоксититана и 2,86 г (0,026 моля) гидрохинона был синтезирован полимер с выходом 94%. Молекулярный вес — 8100.

Определение молекулярных весов переосажденных полимеров проводили эбулиоскопическим методом в диоксане на приборе ЭП-68.

ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре UR-10.

Термомеханические свойства изучались на приборе Цеглия; давление на пуансон (диаметром 4 мм) составляло 30 г, скорость подъема температуры 70°C/час.

Тбилисский государственный университет
Грузинский научно-исследовательский институт
текстильной промышленности МПИ ССРР

Поступило 28.IV.1976.

А. ЕМЕДАШВИЛИ, В. АОБАЮЛЛОВИ, Ч. ЧОХИАДЗИ

307000 Тбилиси 603000 მინაშევრის გარემონტი გახარ

რეზიუმე

დადგენილია, რომ ტიტანის შავაკომპლექსურ ნაერთებში Ti—O ბმა უფრო შედეგია ჰიდროლიზის მიმართ, ვიდრე ორთოტიტანმჟავას ეთერებში, ამიტომ Ti—O—C ბმების შეონე ხაზოვანი პოლიმერების სინთეზისათვის გამოყენებული იყო ბის-(8-ოქსიქინოლინ) დიბუთოქსიტიტინი და ბის-(ბენზოილაცეტონატ) დიბუთოქსიტიტინი.

ტიტანის შავაკომპლექსური ნაერთების პარტნიორებად გამოყენებული იყო ჰიდროქინონი და 4,4-დიოქსიდიოფენილპროპანი.



აღნიშნული ნაერთების პოლიკონდენსაციის რეაქციის კვლევამ 1:1 მიუ-
ლური ფარდობით 270°C -ზე გვიჩვენა, რომ ამ დროს ხდება ბუთილის სპილეონის
გამოყოფა და პოლიმერების წარმოქმნა.

სინთეზირებული პოლიმერების მოლეკულური ჭონა 8000—9000-ის
ზღვებშია.

ინტრაშიოთელი სპექტრების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ პოლიმერებში შე-
იძინება $\text{Ti}=\text{O}$ ბბებისა და ტიტანის ბენზოილაცეტონთან და 8-ოქსიქინოლინ-
თან ბმების დამახასიათებელი შთანთქმის სიხშირეები.

A. I. NOGAIDELI, M. B. MIKHAJLOV, SH. V. PICHKHADZE

SYNTHESIS OF POLYMERS ON THE BASIS OF INTRACOMPLEX TITANIUM COMPOUNDS

Summary

In intracomplex titanium compounds the bond $\text{Ti}-\text{O}$ is more stable hydro-
thermally than in the esters of ortho-titanic acid, hence bis-(8-oxyquinoline)
dibutoxititanate and bis-(benzoilacetone) dibutoxititanate were used to syn-
thesize linear polymers with $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ bonds.

Hydroquinone and 4, 4'-dioxidiphenylpropane were studied as partners of
intracomplex titanium compounds.

Studies of the polycondensation reaction between the above mentioned
compounds in the molar ratio 1:1 at 170°C showed that then polymer formation
and butyl alcohol isolation occur.

The molecular weight of the synthesized polymers varies within 8000—
9000.

Studies of IR-spectra of the synthesized polymers showed that character-
istic frequencies appear in them for the bond $\text{Ti}-\text{O}$ and of titanium with benzo-
ilacetone and 8-oxyquinoline.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Аверинов К. А., Пичхадзе Ш. В. Высокомолек. соед., 4, 1011, (1962).
2. Коршак В. В., Сладков А. М., Лунева Л. К., Булгакова И. А. Вы-
сокомолек. соед., 9, 1288, (1963).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. МАМЕДОВ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Р. А. ГАЛСТЯН, В. А. ВОРОНКИНА

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ОСУШКИ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА

Специфичность структуры алюмосиликатного скелета кристаллов цеолита способствуют прочному удерживанию в их адсорбционных полостях полярных молекул воды и др. Именно поэтому цеолиты сильно поглощают воду даже при повышенных температурах и, являясь высокоеффективными осушителями, позволяют снижать содержание влаги в газах до десятых долей мг на м³.

Однако, с другой стороны, адсорбированную воду весьма трудно эвакуировать из внутренних полостей цеолитов, в связи с чем регенерация цеолитов представляется процессом сложным и весьма энергоемким и фактически определяет экономичность адсорбента того или иного типа [1].

Правильный подбор режима регенерации цеолитов и надлежащее его соблюдение имеет очень важное, если не решающее, значение для эффективности последующего процесса осушки, так как в зависимости

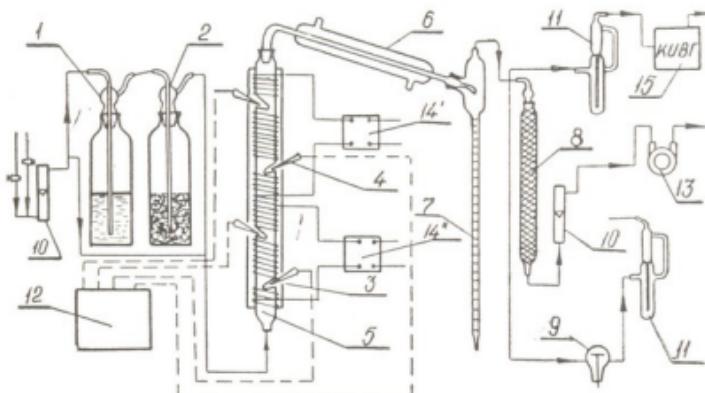


Рис. 1. Схема установки десорбции. 1 — сатуратор; 2 — каплеотбойник; 3 — кожух; 4 — термопары; 5 — десорбер; 6 — холодильник; 7 — бюретка; 8 — колонка с цеолитом; 9 — прибор для определения точки росы; 10 — ротаметр; 11 — роеметр; 12 — потенциометр; 13 — газовые часы; 14 — ЛАТР

от степени дегидратации цеолита не только снижается на какую-то величину его адсорбционная способность, но и совершенно меняется вся картина процесса [2,3]. Наименее изученной стадией процесса цеолитной осушки следует считать стадию десорбции [4—6].

В настоящей работе рассмотрены результаты экспериментов, характеризующие влияние условий регенерации клиноптиолита ~~место~~^{воздухом} рождения Дзегви ГССР на показатели процесса осушки хлорида метила.

Адсорбера служил полый аппарат диаметром 25 мм, загруженный цеолитом зернением 1—2 мм, с высотой слоя 300 мм.

Обогревающая спираль включалась по секционно, что позволяло осуществлять равномерный подогрев слоя со скоростью 1—2°C в минуту и точно выдерживать заданный температурный режим в течение всего опыта. Под слоем цеолита в адсорбере помещался слой из стекловаты.

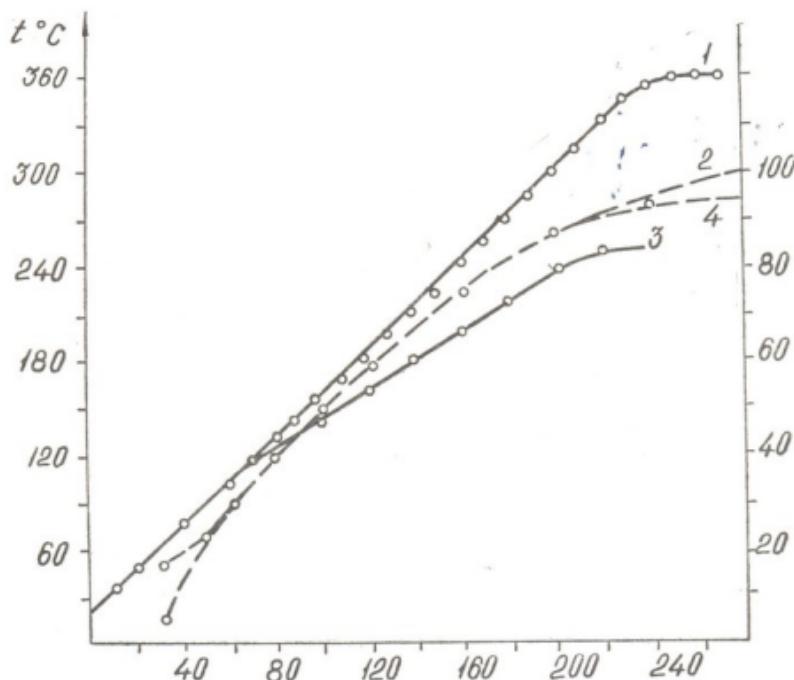


Рис. 2. Кинетика регенерации при различных температурах. 1, 2—35°; 3, 4—25°
— изменение температуры. — — десорбция

Перед началом каждого опыта цеолит насыщали увлажненным до точки росы +15°C азотом. Насыщение прекращали при достижении на выходе из аппарата точки росы +1—2°C (рис. 1). Водяные пары, выделяющиеся в процессе регенерации цеолита, конденсировались в холодильнике с водяным охлаждением. Конденсат поступал в изомерительную бюретку.

Для учета количества влаги, уносимой газом из системы, на выходе из бюретки устанавливали колонку с прокаленным цеолитом, которая периодически взвешивалась. Газ регенерации, пройдя колонку через газовые часы, выбрасывался в атмосферу.

После того, как прекращалось интенсивное выделение воды (первая стадия регенерации) и уровень в бюретке переставал изменяться, колонку с цеолитом отсоединяли, присоединяли прибор для определения влаги и продолжали регенерацию до выравнивания точки росы на



входе и выходе из аппарата. Влагосодержание определяли методом «охлажденного зеркала». Для продувки на стадии регенерации использовался азот.

Опыты проводились при температурах 150°, 250° и 350°; влагосодержание продувного газа соответствовало точке росы —60°C. Расход газа во всех опытах составлял 750 час⁻¹.

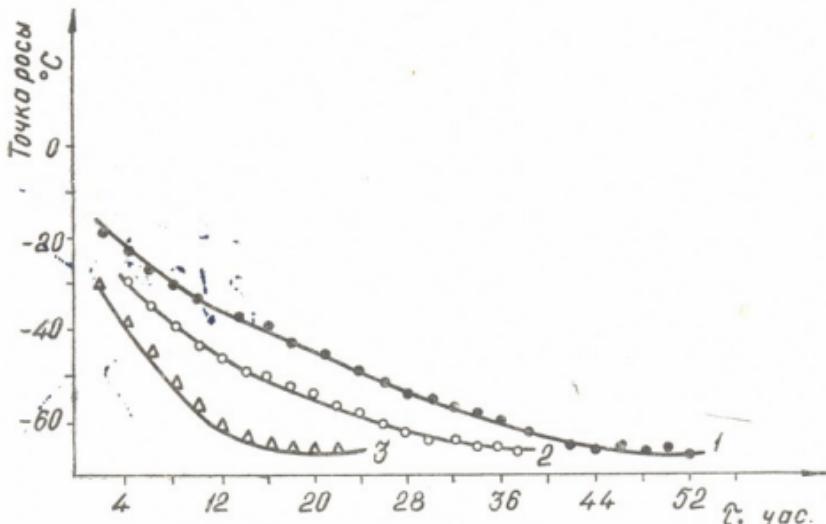


Рис. 3. Выходные кривые второй стадии десорбции при различных температурах.
1—150°; 2—250°; 3—350°.

На рис. 2 показана кинетика десорбции влаги из цеолита в первый период регенерации для температур 350° и 250°.

Кривая степени десорбции здесь совмещена с кривой изменения температуры. При этом можно видеть, что при температуре 350° к моменту разогрева цеолита заканчивается удаление основного количества влаги, в то время как при температуре 250° процесс удаления влаги заканчивается через один час, а при температуре 150° — только через 3 часа после достижения заданной температуры. Еще более заметно влияние температуры на второй стадии процесса регенерации, когда удаляются остатки влаги (рис. 3).

Таблица 1
Влияние условий регенерации на показатели процесса осушки

Temperatura регенерации, °C	Динамическая активность, г/100г	Равновесная емкость, г/100г	Влагосодержание, вес %		Скорость, л/см ² ·мин
			исходного газа	осушенного газа	
350	7,3	9,80	0,55÷0,6	0,0005÷0,0025	0,12
250	7,2	9,80	0,55÷0,6	0,0006÷0,0025	0,12
150	6,95	9,65	0,55÷0,6	0,0006÷0,0025	0,12

С понижением температуры заметно растет время регенерации. Так, например, если при температуре десорбции 350°C для удаления влаги из цеолита требуется примерно 16 часов, при 250°C 30—32 часа, а при 150°C время полной регенерации составляет более 42 часов.

Вслед за регенерацией были проведены контрольные опыты по осушке хлористого метила в газовой фазе (табл. 1). Расход хлористого метила составлял 0,1-0,15 л/см².мин.

Исходное влагосодержание составляло 0,5 вес. %. Из данных таблицы видно, что при использовании для регенерации клиноптиолита сухого азота (под сухим азотом подразумевается газ, имеющий точку росы не выше —60°C) при снижении температуры регенерации от 350 до 150°C показатели процесса осушки изменяются незначительно.

Значение остаточной влажности в конце процесса, определяемое как разность между весом сорбента, отрегенерированного при заданных условиях и температуре 450°C в токе сухого азота, не превышает 1 %.

В промышленной практике процесс регенерации обычно не доводят до конца, осуществляя так называемую регенерацию с обрывом. В этих случаях для правильного ведения процесса полезно знать степень десорбции цеолита на протяжении всей регенерации.

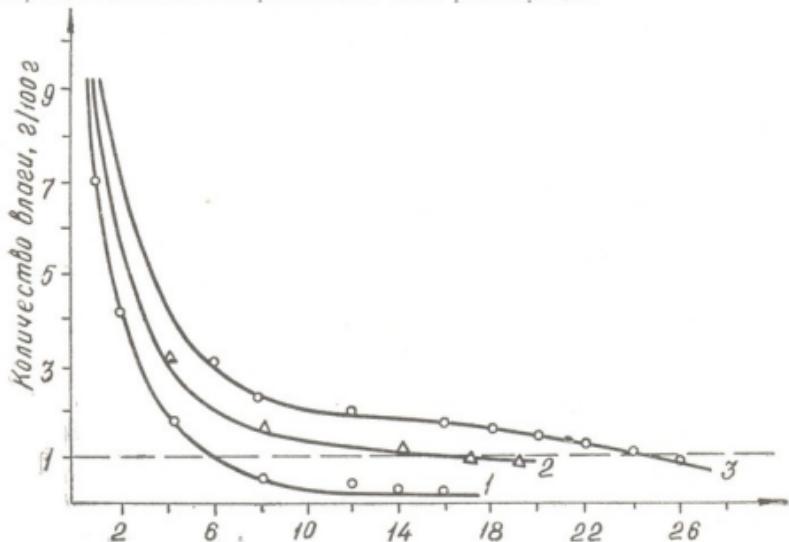


Рис. 4. Зависимость количества влаги в цеолите от времени регенерации при различных температурах. 1—350°; 2—250°; 3—150°

Степень десорбции в первый период регенерации рассчитывалась по изменению уровня в бюретке и привесу колонки с цеолитом. Во втором периоде регенерации количество удаляемой влаги определяли по влагосодержанию газа, выходящего из десорбера, общее количество влаги определяли исходя из количества воды, выделенной на протяжении всей стадии регенерации, и значения остаточной влажности. На основании полученных результатов были построены кинетические кривые десорбции (рис. 4), которые с необходимыми поправками на адиабатические условия работы промышленного адсорбера могут быть использованы для расчета продолжительности процесса.

Практический интерес представляет определение времени регенерации, необходимого для достижения слоем сорбента значения остаточной влажности 1 % и ниже.

Последнее необходимо для осуществления процесса достаточно глубокой осушки хлористого метила (см. таблицу). Эти показатели полу-



чаются пересечением десорбционных кривых с прямой, параллельной оси абсцисс (пунктирная линия, рис. 4).

График показывает, что для 350°C при данном расходе газа-десорбента регенерация может быть прервана через 4—5 часов после начала процесса, для 250° — через 16—18 часов, а при 150°C процесс нагревания необходимо осуществлять не менее 24 часов.

Следовательно, снижение температуры регенерации не влияет на показатели процесса осушки, если соответственно изменить время десорбции.

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

Поступило 28.VI.1976.

О. МАМЕДОВ, В. ЧИЧИШВИЛИ, Т. АДРОНИКАШВИЛИ, В. ВАЛСТЫНАНД, З. ЗМЕРЖЕЛИДЗЕ

БАШЕНДЕЛЬСКИЙ КЛЮЕВОЛЛОИДНЫЙ РЕГЕНЕРАТОРНЫЙ ПРОЦЕСС ОСУШКИ КЛЮЕВОЛЛОИДНОГО ГАШЕНОГО БАШЕНДЕЛЬСКОГО КЛЮЕВОЛЛОИДА

Р е з и з т и

Ширефтишевский скважинный садок (Сахаротреста) в селе Ширефтишево Клинцовского района Ставропольского края в результате дегазации и выщелачивания гашеного башендейского клюеволлоида в течение 10 лет изменился в гашеный клюеволлоид.

25 % десорбции клюеволлоида в кипящем клюеволлоиде при температуре 350°C и давлении 300 кг/см² достигается за 1—2 часа, остаток в 300 кг/см².

Быстроходные кипящие клюеволлоидные установки с температурой 150°, 250° и 350° дают 40% дегазации клюеволлоида, температура 150°—160° — 30—32%, 250° — 30—32%, 350° — 16%.

Медленные аэробные гашеные скважинные клюеволлоидные установки (на базе кипящего клюеволлоида — 60°), кипящие клюеволлоидные установки с температурой 350—150°—350° дают 40% дегазации клюеволлоида, температура 150°—160° — 30—32%, 250° — 30—32%, 350° — 16%.

Анализируя эти данные, можно сказать, что кипящий клюеволлоидный скважинный садок в результате дегазации клюеволлоида в кипящем клюеволлоиде в течение 10 лет изменился в гашеный клюеволлоид.

На базе кипящего клюеволлоида, температура 350°—360°, давление 300 кг/см², кипящие клюеволлоидные установки с температурой 150°—160° дают 40% дегазации клюеволлоида, температура 250° — 30—32%, 350° — 16%.

I. I. MAMEDOV, G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI,
R. A. GALSTIAN, V. A. VORONKINA

EFFECT OF CONDITIONS FOR NATURAL CLINOPTIOLITE REGENERATION ON THE INDICES OF THE PROCESS OF CHLORINE METHYL DRYING

Summary

The results of the experiments characterizing the effect of conditions for regeneration of the clinoptilolite from the Dzegvi deposit (the GSSR), on the indices of chlorine methyl drying were considered.



An adsorber with the diameter of 25 mm was filled with zeolite with grains of 1—2 mm (the layer height was 300 mm). Heating was reached with an electrospiral switched on by sections and permitting to keep the uniform heating of the layer with the rate of 1—2°C per minute.

Regeneration was made correspondingly at the temperatures of 150°, 250°, 350°. It was found that at the temperature of desorption 150° the time of the complete desorption of water is 42 hours, at the temperature 250° that requires 30—32 hours and at the temperature 350° — 16 hours.

If to use dry nitrogen for clinoptilolite regeneration (the dew point not higher than 60°C) the decrease of the regeneration temperature from 350° to 150° promotes a slight change of the indices of the drying process.

In practice the regeneration process is usually not carried out to the end, realizing the so-called regeneration with breaking up.

It is shown that at the temperature 350° and the gas-desorbent flow rate 750 hour⁻¹, regeneration can be broken in 4—5 hours after the beginning of the process; at 250° — in 16—18 hours; at 150° the heating process must be continued not less than 24 hours.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Головко Г. А., Цицишили Г. Р., Айроникашвили Т. Г. Адсорбционные, хроматографические и катализитические свойства цеолитов. Изд «Мецнисреба», Тбилиси, 177, 1972
2. Аристов Б. Г., Киселев А. В. ЖФХ 37, II, 2520 (1963).
3. Неймарк Н. Е., Понятковская М. А., Лукаш Л. Е., Тютюнник Р. С., Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, 49, 1962.
4. Бык С. Ш., Кирсанова Р. П. Нефтепереработка и нефтехимия. ЦНИИНЕФТЕГАЗ, 6, 35, 1965.
5. Кельцев И. В., Оглоблина И. П., Торочешников Н. С. Синтетические цеолиты. 1962, изд. АН СССР, 203.
6. Лакеев В. П., Жданов Н. В. Газовая промышленность, № 2, 10, 1968.



УДК 661.183.2

Л. Б. СЕВРЮГОВ, В. А. ШИБАЕВ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ,
И. А. ВАСИЛЬЕВ, Б. Т. ПЛАЧЕНОВ

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Известно, что различные образцы углеродных материалов и карбонизованных полимерных веществ дают сигналы ЭПР, обусловленные парамагнетизмом. Изучение характеристик спектров ЭПР карбонизованных веществ позволяет более детально охарактеризовать природу углеродных адсорбентов, а исследование динамики изменения спектров ЭПР по мере повышения температуры карбонизации органических веществ вскрывает характерные особенности механизма карбонизации и формирования углеродных остатков.

При оценке спектров ЭПР углеродных адсорбентов необходимо определять следующие характеристики: концентрацию парамагнитных центров на грамм вещества, g -фактор, полуширину и форму линии.

Ниже приводится методика определения характеристик спектров электронного парамагнитного резонанса углеродных адсорбентов на серийном приборе — радиоспектрометре РЭ-1301. Чувствительность радиоспектрометра 10^{-11} по ДФПГ и разрешающая способность около 0,4 эрстеда.

Радиоспектрометр РЭ-1301 позволяет регистрировать зависимость первой производной коэффициента поглощения (χ'') от величины магнитного поля (H), т. е. $d\chi''/dH$. При линейной развертке магнитного поля $H = C(t-t_0) + H_1$, где t_0 — начало отсчета, t — текущее время, H_1 — начальное магнитное поле. Регистрирующий прибор фиксирует величину

$$x = k_3 \cdot d\chi''/dt, \text{ где } k_3 = \text{const},$$

пропорциональную $d\chi''/dH$. В то же время известно, что количество парамагнитных центров пропорционально площади под кривой спектра поглощения, т. е. величине

$$C_1 \int_{-\infty}^{\infty} \chi'' dH \quad \text{или} \quad C_2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi'' \cdot dt.$$

Величины C_1 и C_2 зависят от параметров прибора и условий опыта. Таким образом, абсолютное количество парамагнитных центров в образце не может быть определено непосредственно, а обычно находится по

методу сравнения с эталоном. В качестве эталона нами используется $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В том случае, если форма кривой $\chi'' = f(H)$ для всех исследуемых образцов и эталона одинакова, можно определять количество парамагнитных центров, сравнивая высоты сигналов ЭПР, т. е. величины $h = [(d\chi''/dH)_{\max} - (d\chi''/dH)_{\min}]$ для исследуемого образца и эталона.

Однако, в случае углеродных адсорбентов, полученных из синтетических феноло-формальдегидных и фурановых полимеров, такого совпадения форм сигналов отдельных образцов между собой и эталоном не было. Очевидно, что в таком случае необходимо или вносить поправку, рассчитанную из формы кривой, или производить двойное интегрирование регистрируемого сигнала по времени, т. е. определять величину.

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \chi'' \cdot dt = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (d\chi''/dt) \cdot dt \cdot dt.$$

Так как форма кривой сигнала ЭПР заранее не известна, а ее определение столь же трудоемко, как и двойное интегрирование, в работе использовался последний метод.

Двойное интегрирование производилось численным методом на ЭЦВМ. Поскольку этот метод дает тем большую точность, чем чаще и точнее найдены значения интегрируемой функции, для выполнения работы сигнал ЭПР исследуемого образца регистрировался таким образом, чтобы он занимал большую часть диапазона регистрирующего прибора и был записан на возможно большей длине диаграммной бумаги, т. е. занимал бы почти весь диапазон развертки магнитного поля. Поэтому необходимо было разбить весь процесс определения концентрации парамагнитных центров на две стадии:

1. Определение соотношения высот сигнала ЭПР образца $h_{\text{обр}}$ и эталона $h_{\text{эт}}$.

2. Определение для исследуемого образца отношения площади под кривой поглощения к высоте сигнала $(S/h)_{\text{обр}}$. Отношение (S/h) для эталона определялось предварительно. Этalon $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ все время находился в резонаторе, поэтому величина $(S/h)_{\text{эт}}$ во времени не менялась и являлась постоянной прибора.

Очевидно, что количество парамагнитных центров в образце будет равно:

$$\begin{aligned} N_{\text{обр}} &= N_{\text{эт}} \cdot \frac{S_{\text{обр}}}{S_{\text{эт}}} = N_{\text{эт}} \cdot \frac{\frac{S_{\text{обр}}}{h_{\text{обр}}} \cdot h_{\text{обр}}}{\frac{S_{\text{эт}}}{h_{\text{эт}}} \cdot h_{\text{эт}}} = \\ &= \frac{N_{\text{эт}}}{(S/h)_{\text{эт}}} \cdot (S/h)_{\text{обр}} \cdot h_{\text{обр}}/h_{\text{эт}} = k_{\text{эт}} \cdot (S/h)_{\text{обр}} \cdot h_{\text{обр}} \end{aligned} \quad (1)$$

где $N_{\text{эт}}$ — количество парамагнитных центров в эталоне;

$$h_{\text{пр}} = h_{\text{обр}}/h_{\text{ср}}$$

$$k_{\text{ср}} = \frac{N_{\text{ср}}}{(S/h)_{\text{ср}}} .$$

Величины $(S/h)_{\text{обр}}$ и $h_{\text{обр}}/h_{\text{ср}}$ обычно являлись средними величинами из результатов нескольких последовательных измерений.

Полуширина спектра ЭПР (d) пропорциональна расстоянию между максимальным значением $X_{\text{max}} = (dx''/dH)_{\text{max}}$ и минимальным значением

$$X_{\text{min}} = (dx''/dH)_{\text{min}} \text{ т. е.}$$

$$d = C_3 \cdot \Delta I_1, \text{ где}$$

C_3 — коэффициент пропорциональности;

ΔI_1 — расстояние в эрстедах.

В нашем случае величина d определялась одновременно с вычислением $(S/h)_{\text{обр}}$ на ЭЦВМ (см. ниже).

Анализ формы сигнала ЭПР (гауссовская, лоренцовская или промежуточная) осуществлялся по формулам, приведенным в работе [1]. Для этого определения необходимо знать следующие величины:

$$z = \ln \frac{H - H_0}{X}$$

$$u = \sqrt{\frac{H - H_0}{X}}$$

$$V = (H - H_0)^2$$

где $X = dx''/dH$ — величина сигнала ЭПР при значении магнитного поля H ;

H_0 — величина магнитного поля в момент резонанса.

В том случае, если зависимость $z = f(V)$ выражается прямой линией, форма спектра поглощения близка к гауссовской. Если же прямой линией выражается зависимость $u = \phi(V)$, то это свидетельствует о лоренцовской форме спектра ЭПР. Величины z , u и V вычислялись на ЭЦВМ одновременно с вычислением $(S/h)_{\text{обр}}$ и наносились на график.

Как известно, условию резонанса соответствует формула

$$\hbar \cdot v = \mu \cdot g \cdot H_0, \text{ где}$$

\hbar — постоянная Планка;

v — частота электромагнитного поля;

μ_B — магнетон Бора;

g — фактор спектроскопического расщепления, совпадающий в случае свободных атомов с фактором Ланде;

H_0 — величина магнитного поля в момент резонанса. Для определения g -фактора необходимо измерять с достаточной точностью v и H_0 . Однако возможно определять g -фактор образца, если известны v , $g_{\text{ср}}$ и диапазон развертки.

В этом случае условия резонанса для образца и эталона будут следующими:

$$h \cdot \gamma = g_{\text{ст}} \cdot \mu_B \cdot (H_1 + \Delta H_{\text{ст}}) = \mu_B \cdot g_{\text{ст}} \cdot H_{\text{ст}}$$

$$h \cdot \gamma = \mu_B \cdot g_{\text{обр}} \cdot (H_1 + \Delta H_{\text{обр}}) = \mu_B \cdot g_{\text{обр}} \cdot [H_{\text{ст}} + (\Delta H_{\text{обр}} - \Delta H_{\text{ст}})]$$

тогда H_1 — величина магнитного поля соответствующего началу развертки;

$\Delta H_{\text{ст}}$ — величина приращения магнитного поля до момента резонанса в эталоне;

$\Delta H_{\text{обр}}$ — величина приращения магнитного поля до момента резонанса в образце;

$H_{\text{ст}}$ — величина магнитного поля в момент резонанса в эталоне. Очевидно, что

$$\Delta H_{\text{обр}} - \Delta H_{\text{ст}} = \frac{\Delta l}{l} \cdot \Delta H, \quad \text{где}$$

ΔH — величина развертки магнитного поля (паспортное значение прибора).

l — длина развертки магнитного поля, отсчитываемая по ленте самописца;

Δl — расстояние между сигналами ЭПР на ленте самописца. В таком случае

$$H_{\text{ст}} = \frac{h \cdot \gamma}{\mu_B \cdot g_{\text{ст}}} = K_1 \cdot \gamma$$

$$g_{\text{обр}} = \frac{h \cdot \gamma}{\mu_B [H_{\text{ст}} + (\Delta H_{\text{обр}} - \Delta H_{\text{ст}})]} = \frac{h \cdot \gamma}{\mu_B \cdot \left(K_1 \cdot \gamma + \frac{\Delta l}{l} \cdot \Delta H \right)} =$$

$$\frac{K_2 \gamma}{K_1 \cdot \gamma + \frac{\Delta l}{l} \cdot \Delta H}.$$

Однако, следует отметить, что величина ΔH может отличаться от паспортных значений и меняться от опыта к опыту. В нашем случае это обусловило ошибку в определении g -фактора $\sim 0,025\%$, т. е. на пять единиц в 4-ом знаке после запятой.

Исходными данными для обработки результатов измерений на ЭЦВМ являлись диаграммные ленты с самописца радиоспектрометра РЭ-1301. При снятии спектров поглощения мы стремились к тому, чтобы сигнал ЭПР занимал около 85% ширины ленты самописца. Запись спектров велась на чистой стороне бумаги при повышенной скорости движения (9600 мм/час). При этих условиях длина спектра составляла 480 мм (время развертки магнитного поля 3 мин). Записанный на ленте сигнал ЭПР обводился тушью с шириной линии — 3 мм, что обеспечивало точность считывания координат $\sim 1,5\%$. Подготовленная таким образом диаграммная лента обрабатывалась на серийном устройстве «Силуэт», которое считывало ординаты графика через равные промежутки по длине и наносило величину ординат на стандартную 5-позиционную перфоленту. Ординаты отсчитывались от некоторого произ-

вольного постоянного уровня — α . Таким образом, если на ленте машины прибора была записана непрерывная величина

$$x = k_3 \cdot dx''/dH,$$

то на перфоленту наносились дискретные значения:

$$x_1 = k_4 \cdot k_3 \cdot dx''/dH + a = k_4 x + a$$

где k_4 — масштаб преобразования;

a — ордината уровня отсчета.

Период считывания ординат выбирался таким, чтобы с одного графика получить 300 точек.

Дальнейшая обработка полученной перфоленты производилась ЭЦВМ «Одра-1013».

Для определения величины S/h необходимо определить следующие величины

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (dx''/dt) \cdot dt \cdot dt = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot dt \cdot dt$$

и

$$h = (dx''/dt)_{\max} - (dx''/dt)_{\min} = x_{\max} - x_{\min}.$$

Как уже отмечалось выше, интегрирование производилось численными методами, т. е. принималось, что

$$y = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot dt = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \Delta t,$$

если $\Delta t = \text{const}$, т. е. ординаты считывались через равные промежутки, то

$$y = \Delta t \cdot \sum_{i=1}^n x_i.$$

Так как величина Δt была одна и та же при определении $(S/h)_{\text{ст}}$ и $(S/h)_{\text{обр}}$, то при вычислении по формуле (1) она сокращается. Поэтому нами вычислялась только величина

$$y = \sum_{i=1}^n x_i$$

где n — число всех ординат.

При замене определенного интеграла с бесконечными пределами конечной суммой мы отбрасываем крылья сигнала на уровне шума. Такое отбрасывание, как указано в работе [1], приводит к ошибке в конечном результате $\sim 50\%$.

Как уже отмечалось выше, на перфоленту наносились величины ординат

$$x_{1t} = k_4 x_t + a.$$

Однократное суммирование приводит нас к величине

$$A = \sum_{i=1}^n x_{1i} = \sum_{i=1}^n (k_4 x_i + a) = k_4 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + n a. \quad (2)$$

Так как $\sum_{i=1}^j x_i$ пропорциональна

$$\int_{-\infty}^{t_j} x \cdot dt = \int_{-\infty}^{t_j} (dx''/dt) dt = x''_j,$$

то сумма $y_j = \sum_{i=1}^j x_i$ пропорциональна коэффициенту поглощения в точке j (при каком-то значении магнитного поля H). Следовательно, что вдали от точки

резонанса ($j=n$) коэффициент поглощения x'' равен нулю, т. е. $y = \sum_{i=1}^n x_i = 0$.

Подставив полученное значение в формулу (2), получим выражение

$$A = k_4 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + n a = n a.$$

Отсюда находим положение уровня отсчета a .

$$a = A/n.$$

Таким образом, имеем

$$x_i = \frac{x_{1i} - a}{k_4}.$$

Коэффициент k_4 при вычислении по формуле (1) сокращается и поэтому во внимание не принимается.

В результате второго цикла суммирования находятся величины:

$$y_j = \sum_{i=1}^j (x_{1i} - a)$$

$$S = \sum_{j=1}^n y_j$$

а также $x_{1\max}$, $x_{1\min}$, i_{\max} и i_{\min} , т. е. максимальная и минимальная ординаты и номера этих ординат. После этого находим $h = x_{1\max} - x_{1\min}$ и S/h . Величину S/h используем для определения количества парамагнитных центров (формула 1). Для определения ширины спектра определим $d_i = i_{\max} - i_{\min}$. В таком случае ширина спектра

$$d = \Delta H \cdot \frac{\Delta t}{t} \cdot (i_{\max} - i_{\min}) = k_5 \cdot \Delta H \cdot d_1$$

где ΔH — величина развертки магнитного поля;

$$k_5 = \frac{\Delta t}{t};$$

Δt — интервал считывания ординат:

t — время считывания всего спектра.

Для определения формы спектра необходимо знать H_0 и H .

Выразим H через i :

$$H = H_1 + \Delta H \cdot \frac{\Delta t}{t} \cdot i$$

где H_1 — величина магнитного поля, соответствующая началу развертки.

Тогда $H - H_0 = \Delta H \cdot \frac{\Delta t}{t} \cdot (i - i_0)$, где i_0 — номер точки пересечения кривой сигнала ЭПР с нулевым уровнем. После чего получаем:

$$z = \ln \frac{H - H_0}{x} = \ln \left(\Delta H \cdot \frac{\Delta t}{t} \cdot \frac{i - i_0}{x_1} \right) = C_4 + \ln \frac{i - i_0}{x_1}$$

$$U = \sqrt{\frac{H - H_0}{x}} = \sqrt{\Delta H \cdot \frac{\Delta t}{t} \cdot \frac{i - i_0}{x_1}} = C_5 \cdot \sqrt{\frac{i - i_0}{x_1}}$$

$$V = (H - H_0)^2 = \left(\Delta H \cdot \frac{\Delta t}{t} \right)^2 (i - i_0)^2 = C_6 \cdot (i - i_0)^2$$

Таким образом, заменяя величину магнитного поля в точке i на номер этой точки, мы не изменяем форму приведенной выше зависимости $z = f(V)$ и $u = \phi(V)$. Поэтому при составлении программы предсматривалось выведение величин:

$$z_1 = \ln \frac{i - i_0}{x_{11} - a}.$$

$$u_1 = \sqrt{\frac{i - i_0}{x_{11} - a}}.$$

$$V_1 = (i - i_0)^2.$$

В связи с тем, что вдали от точки резонанса сигнал ЭПР убывает очень быстро и влияние шума возрастает, то для построения графиков $z_1 = f(V_1)$ и $u_1 = \phi(V_1)$ выбирались точки, для которых выполнялось условие

$$(x_{11} - a) \geq 0,1(x_{1\max} - x_{1\min}).$$

Из выбранных точек на печать выводилось 40 точек, расположенных через равные промежутки времени.

При составлении программы на «Алголе» машинное время, затрачиваемое на обработку одного спектра ЭПР, равнялось 6 мин (быстродействие машины — 5000 оп/сек). Выводятся данные V_{11} , z_{11} и u_{11} , после чего S , h , S/h , d .



Приведенная выше методика позволяет достаточно быстро находить абсолютное количество парамагнитных центров, g -фактор, ширину и форму спектра ЭПР образца.

Дальнейшее усовершенствование данной методики возможно по следующим направлениям:

1. Осуществление прямой связи самописец — перфоратор для непосредственного перевода сигнала ЭПР в код. Такая связь позволит избежать обводки кривых, полученных на самописце, тушью и обработки диаграммных лент на устройстве «Силузт».

2. Применение на выходе ЭЦВМ автоматического построителя графиков, что позволило бы избавиться от ручного построения зависимостей $z = f(V)$ и $u = \psi(V)$.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

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

Поступило 23.III.1976

Б. СЕВРЮГОВ, В. А. ШИБАЕВ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ, И. А. ВАСИЛЬЕВ
И. Т. ПЛАЧЕНОВ
Б. СЕВРЮГОВ, В. А. ШИБАЕВ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ, И. А. ВАСИЛЬЕВ
И. Т. ПЛАЧЕНОВ
Б. СЕВРЮГОВ, В. А. ШИБАЕВ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ, И. А. ВАСИЛЬЕВ
И. Т. ПЛАЧЕНОВ

Р е з и з

Задача определения количества парамагнитных центров, g -фактора и ширины спектра ЭПР с использованием ЭЦВМ решена на основе метода наименьших квадратов. Для этого предложен метод, позволяющий определить параметры спектра ЭПР, не имея при этом исходных данных о форме спектра.

Полученные результаты показывают, что метод даёт хорошие результаты для определения количества парамагнитных центров, g -фактора и ширины спектра ЭПР.

Предлагаемый метод может быть использован для определения количества парамагнитных центров, g -фактора и ширины спектра ЭПР с использованием ЭЦВМ. Для этого предложен метод, позволяющий определить параметры спектра ЭПР, не имея при этом исходных данных о форме спектра.

Полученные результаты показывают, что метод даёт хорошие результаты для определения количества парамагнитных центров, g -фактора и ширины спектра ЭПР.

L. B. SEVRYUGOV, V. A. SHIBAEV, D. S. CHIPASHVILI, I. A. VASIL'EV,
B. T. PLACHENOV

ON THE METHOD OF DETERMINATION OF THE MAIN CHARACTERISTICS FOR SPECTRA OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF CARBON ADSORBENTS

Summary

The method of calculations at an electronic digital computer of the main characteristics for spectra of electron paramagnetic resonance

of carbon adsorbents is considered (i. e. the concentration of paramagnetic centres, g-factor, half width and the shape of the line).



A very short time of calculations of the parameters of EPR spectrum at the digital computer gives a possibility to have multiple reproducible recordings of EPR spectra with the aim of increasing the accuracy of the calculated parameters. The worked out method was found to be very useful for the studies of the dynamics of EPR spectrum measurements.

While compiling routines at «Algol» the computer time spent for an EPR spectrum processing, the spectrum being obtained at a serial radiospectrometer RE-1301, is 6 minutes (rapid action of the computer is 5000 ops/sec).

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

- I. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, СО АН ССР, 40, 1962
-

УДК 541.15

М. В. ПАНЧВИДЗЕ, Е. М. НАНОБАШВИЛИ, Н. З. ДАЛАКИШВИЛИ

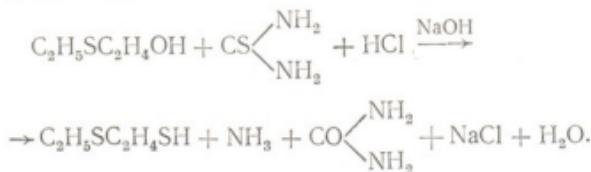
РАДИОЛИЗ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
СУЛЬФИДНУЮ, СУЛЬФГИДРИЛЬНУЮ И ГИДРОКСИЛЬНУЮ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Изучению радиационно-химического превращения полифункциональных сероорганических соединений — цистеина, цистеамина, цистина, пенициламина и др., содержащих -SH, -S-, -NH₂, -COOH функциональные группы посвящено относительно большое количество работ. Результаты этих исследований показывают большой вклад различных функциональных групп в процессы радиолиза. Однако, исследованию радиолиза бифункциональных соединений, содержащих сульфидные, сульфгидрильные или сульфидные и гидроксильные группы, посвящено незначительное количество работ, несмотря на их большое научное и практическое значение.

Исходя из этого, представляется целесообразным исследовать радиационно-химическое превращение некоторых тиатиолов и тиаспиртов с целью изучения взаимного влияния входящих в эти соединения функциональных групп — сульфидной, сульфгидрильной и гидроксильной в поле излучения.

Изучение процессов радиолиза тиатиолов и тиаспиртов проведено на примере тиа-3-пентантиола-5 и его кислородного аналога тиа-3-пентанола-5. Следует отметить, что к началу нашей работы в литературе отсутствовали данные по этому вопросу.

Тиа-3-пентантиол-5 синтезирован из соответствующего тиаспирта — тиа-3-пентанола-5. Реакцию образования можно изобразить следующим уравнением



В трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и обратным холодильником, поместили 1,5 г-молль (159 г) тиа-3-пентанола-5, 1,8 г-молль (136,8 г) тиомочевины и 1,95 моль концентрированной соляной кислоты и нагревали на водянной бане до 90°C. Эту температуру выдерживали в течение 1—2 часов, затем отгоняли воду при давлении 80—100 мм. К оставшемуся веществу добавляли 10%-ный водный раствор едкого натра при перемешивании. Раствор нагревали в течение нескольких минут, затем оставляли, после охлаждения выделялся органический слой.

Раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой, органический слой выделяли и высушивали над MgSO₄. Полученный

Данные, полученные методом ЭПР, показывают, что основную часть спектра ЭПР, облученного дозой 2 Мрад стеклообразного тиа-3-пентантиола-5, составляет одиночная линия с g-фактором 2,01 и шириной 30 Э, которая, по-видимому, обусловлена ион-радикалами (рис. 1а). Помимо синглета, в спектре наблюдается дополнительная линия при низких значениях магнитного поля с g-фактором 2,05, принадлежащая тиильному радикалу, имеющему асимметрическую структуру с анизотропией g-фактора [2, 3]. С ростом дозы асимметрия резко увеличивается из-за уменьшения относительной интенсивности синглета и роста доли тиильных радикалов.

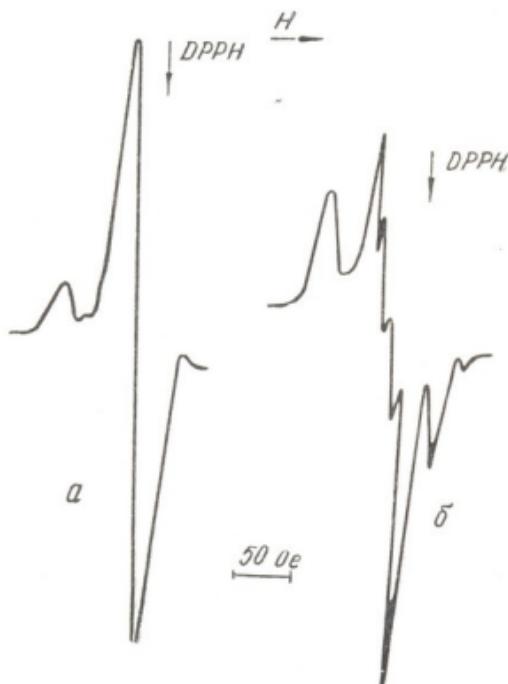


Рис. 1. Спектры ЭПР тиа-3-пентантиола-5
а — доза 2 Мрад, б — после оптического отбеливания.

Под действием видимого света интенсивность синглета начинает уменьшаться, и в спектре четко разрешаются линии тиильного радикала. После 30 минут освещения спектр полностью состоит из трех линий тиильного радикала с главными значениями g-фактора: $g_1 = 2,955$, $g_2 = 2,025$, $g_3 = 2,00$. Ширина спектра 90 Э (рис. 1б). Каждая составляющая спектра расщеплена на дублет, что указывает на взаимодействие неспаренного электрона с одним α -протоном. Однако, в области больших значений магнитного поля видны линии, обусловленные отрывом атома водорода от алкильной группы, хотя доля этих радикалов в общем количестве парамагнитных частиц невелика.

Спектр оптического поглощения тиа-3-пентантиола-5 в конце импульса содержит две полосы поглощения с максимумами при 440 нм и 470 нм (рис. 2а). Полоса поглощения при 470 нм принадлежит мо-

лекулярным катион-радикалам с локализацией заряда на сульфидной группе [4,5], тогда как поглощение при 440 нм обусловлено катион-радикалами с локализацией заряда на сульфогидрильной группе [6].

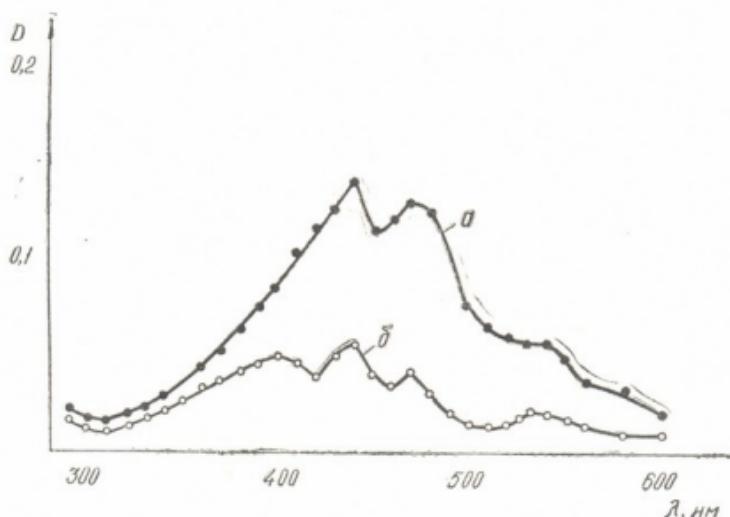


Рис. 2. Спектры оптического поглощения тиа-3-пентантиола-5
а — в конце импульса электронов, б — через 15 мксек

Через 5 мксек после конца импульса по мере гибели катион-радикалов в спектре наблюдаются и другие полосы поглощения. В частности, появ-

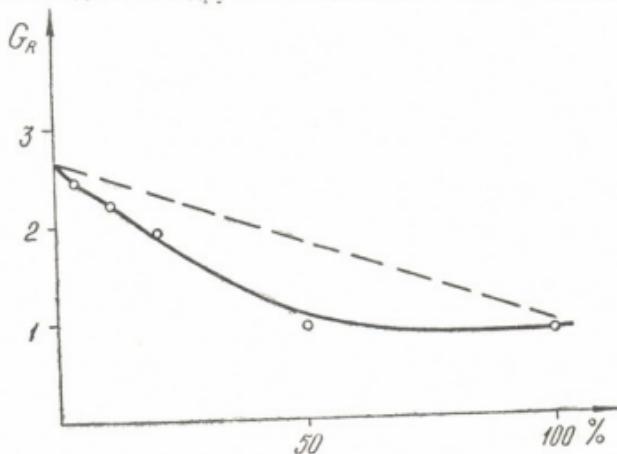


Рис. 3. Зависимость выхода радикалов от концентрации тиа-3-пентантиола-5
в растворах изооктана

является пик с максимумом на волне 400 нм, принадлежащий как известно, тиильным радикалам RS [6], а через 15 мксек после конца импульса в спектре видна полоса поглощения при 530—540 нм, обусловленная сульфоперекисными радикалами (рис. 2б).



Сопоставление данных, полученных методами ЭПР и импульсного радиолиза, позволяет заключить, что при радиолизе тиа-3-пентантиола-5 образуются тиильные радикалы $R\dot{S}$, катион-радикалы R^+SR'' SH и сульфоперекисные радикалы RSO_2 или RSO_2R .

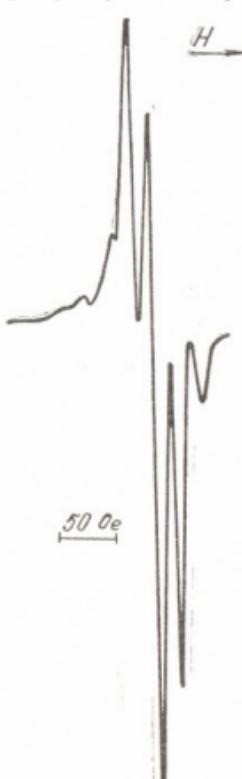


Рис. 4. Спектр ЭПР облученного дозой 2 Мрад тиа-3-пентанола-5

Представляют интерес данные исследования радиолиза замороженных растворов тиа-3-пентантиола-5 в изооктане. В 1%-ном растворе тиа-3-пентантиола-5 в изооктане значение выхода парамагнитных центров $G_R = 2,4 \cdot 1/100$ эв. С ростом концентрации тиатиола значение выхода уменьшается и для эквимолярного раствора (50%) $G_R = 1,1 \cdot 1/100$ эв. При низких концентрациях тиатиола спектр ЭПР, в основном, состоит из линий радикалов изооктана, тогда как в эквимолярном растворе в спектре четко видна линия тиильного радикала с g -фактором 2,055. Сопоставляя значения выходов радикалов в чистом изооктане ($G_R = 2,7$), в эквимолярной смеси изооктан-тиатиол ($G_R = 1,1$) и чистом тиа-3-пентантиоле-5 ($G_R = 0,9$), можно заключить, что молекулы тиатиола оказывают защитное действие на молекулы изооктана (рис. 3).

Иначе ведет себя тиа-3-пентанол-5. Спектр ЭПР облученного дозой 2 Мрад тиа-3-пентанола-5 имеет сложный вид (рис. 4). В основном, спектр содержит пять линий сверхтонкой структуры с расщеплением 20 Э. На центральную часть спектра накладывается синглет, принадлежащий, вероятно, ион-радикалу. С ростом дозы вид спектра незначительно изменяется. Оптическое отбеливание облученного образца вызывает исчезновение синглета. Оставшийся квинтет с расщеплением 20 Э можно приписать спиртовому радикалу, в котором неспаренный электрон локализован на α -углероде и имеет разные константы взаимодействия с α - и β -протонами: $a_{\alpha}^1 = a_{\beta}^1 = 20$ Э $a_{\beta}^2 = 40$ Э.

Кривая накопления радикалов в тиа-3-пентаноле-5 состоит из двух участков: первый (до доз 5 Мрад) соответствует накоплению ионных центров с выходом $4,5 \cdot 1/100$ эв, второй, выше этой дозы, где происходит накопление спиртовых радикалов с выходом $1,3 \cdot 1/100$ эв. Сравнение выходов спиртовых радикалов в тиа-3-пентаноле-5 и в нормальных спиртах ($G_R = 6 \cdot 1/100$ эв) [7] показывает, что введение гетероатома серы в молекулу спирта вызывает увеличение радиационной стойкости последнего.

Изучение короткоживущих продуктов радиолиза тиа-3-пентанола-5 методом импульсного радиолиза показало, что в спектре оптического поглощения тиа-3-пентанола-5 наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 460 нм и 520 нм (рис. 5). Поглощение с максимумом при 460 нм относится к молекулярному катион-радикалу, в котором положительный заряд локализован на атоме серы, как и в случае алифатических сульфидов [5]. Спиртовые радикалы, имеющие погло-

щение в области <300 нм, не обнаружены из-за сильного самонесоглошения тиа-3-пентанола в этой области.

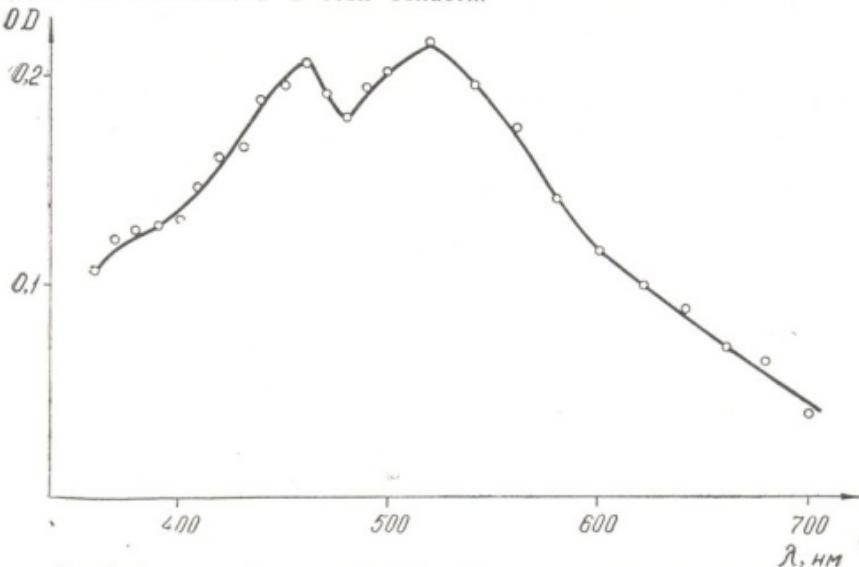


Рис. 5. Спектр оптического поглощения тиа-3-пентанола-5 после облучения импульсами электронов

Следовательно, согласно данным методов ЭПР и импульсного радиолиза, радикальными продуктами радиолиза тиа-3-пентанола-5 являются катион-радикалы и спиртовые радикалы.

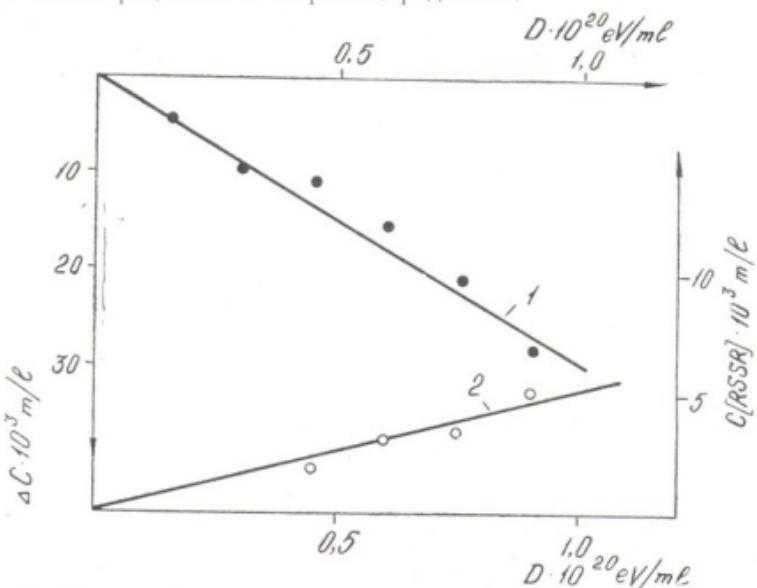


Рис. 6. Радиационно-химическое превращение 0,1 М изооктанового раствора тиа-3-пентанола-5 (1) и образование соответствующего дисульфида (2)

Таким образом, относительное сравнение природы частиц, образующихся при радиолизе тиа-3-пентантиола-5 и тиа-3-пентанола-5, позволяет считать, что общим для них является образование на первой стадии радиолиза молекулярных катион-радикалов типа ($R' \dot{S} R'' SH$) и ($R' \dot{S} R'' OH$). Следует отметить, что наличие в этих соединениях сульфидильной и гидроксильной групп вызывает появление различных нейтральных радикалов — тиильного радикала в случае тиа-3-пентантиола-5 и спирто-вых радикалов в случае тиа-3-пентанола-5.

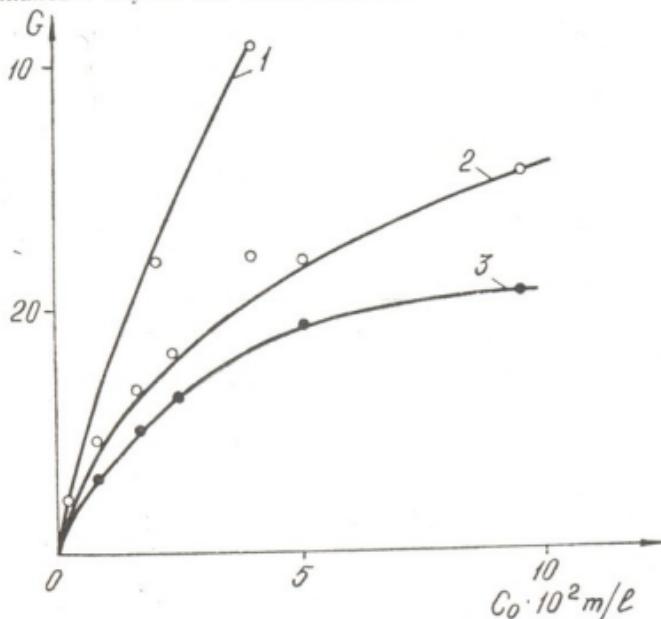


Рис. 7. Радиационно-химическое превращение изооктановых растворов этантиола (1), тиа-3-пентантиола (2) и фенилэтантиола-5 (3)

Основным стабильным продуктом радиационно-химического превращения сульфидильной группы тиа-3-пентантиола-5 является соответствующий дисульфид (рис. 6). Превращение сульфидной группы молекулы приводит к образованию ряда продуктов окисления. В ИК-спектре продукта радиолиза тиа-3-пентантиола-5 наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к группам $S=O$ и $S\equiv O$, что указывает на

образование сульфоксидов и сульфонов.

Примечательно, что начальный выход радиационно-химического превращения сульфидильной группы в тиа-3-пентантиоле-5 значительно меньше по сравнению с этантиолом, однако, больше, чем в фенилэтантиоле (рис. 7). Это указывает на защитное действие сульфидной и фенильных групп в поле излучения.

Радиолиз тиа-3-пентанола-5 протекает с превращением как сульфидной группы с образованием соответствующего сульфоксида, так и гидроксильной группы. Следует отметить, что радиационно-химическое превращение гидроксильной группы в тиа-3-пентаноле-5 в определенных ус-



ловиях меньше, чем в н-пентаноле. Это указывает на защиту радиолиза ксильной группы гетероатомом серы.

На основе полученных данных можно заключить, что каждая из исследованных функциональных групп характеризуется специфичностью, тем самым внося определенный вклад в радиационно-химическое превращение соответствующего соединения. Подбирая определенные функциональные группы, можно осуществить изменение направления радиолиза сероорганических соединений в поле излучения.

Институт неорганической химии и
электрохимии АН ГССР

Поступило 16.VII.1976

В. ПАНЧВИДЗЕ, Е. НАНОБАШВИЛИ, Н. ДАЛАКИШВИЛИ

СЕЛЮДОВЫЕ РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ИЗУЧЕНИЯ
СООТВЕТСТВУЮЩИЕ КОМПЛЕКСНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Р е з и з у м

Шеффішевіднія ბიფурні функціональні групи відіграють важливу роль в захисті від радіолізу. Вивчено вплив радіолізуючих джерел на стабільність комплексів, що містять серу та інші функціональні групи.

Для вивчення використано, як основні радіоактивні джерела, γ -промені, ядерний взрив, а також електронний пучок. Вивчено вплив різних функціональних груп на стабільність комплексів.

Таким чином, вивчено вплив γ -променів на стабільність комплексів, що містять серу та інші функціональні групи, зокрема, $\text{R}'\text{SR}$, $\text{R}'\text{SH}$, $\text{R}'\text{OH}$, $\text{R}'\text{SO}_2\text{R}$ та $\text{R}'\text{S}_2\text{O}$.

Вивчено вплив γ -променів на стабільність комплексів, що містять серу та інші функціональні групи, зокрема, $\text{R}'\text{SR}''\text{OH}$, $\text{R}'\text{SO}_2\text{R}''\text{OH}$ та $\text{R}'\text{S}_2\text{O}\text{R}''\text{OH}$.

Вивчено вплив γ -променів на стабільність комплексів, що містять серу та інші функціональні групи, зокрема, $\text{R}'\text{SR}''\text{OH}$.

M. V. PANCHVIDZE, E. M. NANOBASHVILI, N. Z. DALAKISHVILI

RADIOLYSIS OF SOME COMPOUNDS CONTAINING SULPHIDE, SULPHYDRYL AND HYDROXYL GROUPS

Summary

Radiolysis of bifunctional sulphur organic compounds — thia-3-pentanethiol-5 and thia-3-pentanol-5 was studied using the methods of EPR, pulse radiolysis, spectrophotometry and others.



It was established that the main primary products of thia-3-pentanethiol-5 are molecular cation-radicals ($R' \dot{S} R'' SH$), thiyl radicals $\dot{R} S$ and radicals of the peroxide type $R\ddot{O}_2 SR$, identified by their EPR spectra and optical absorption spectra. The further reactions of these particles lead to formation of stable products of the radiolysis when sulphide group is oxidized to sulfoxide and sulphydryl group to the corresponding disulphide.

Radiation-chemical transformation of thia-3-pentanethiol-5 proceeds with formation of molecular cation-radicals and α -alcohol radicals. The main product of sulphide group transformation is the corresponding sulfoxide.

It is shown that the protective action of thia-3-pentanethiol-5 and thia-3-pentanol-5 is caused by the presence of sulphide and sulphydryl groups by intra — or intermolecular energy transfer.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Schleppik A., Zuento F. J. Org. Chem. 29, 7, 1910 (1964).
2. Бичиашвили А. Д., Барсегов Р. Г., Панчвидзе М. В., Нанобашвили Е. М. Сообщения АН ГССР, т. 49 (1968).
3. Нанобашвили Е. М., Бичиашвили А. Д. Радиолиз сернистых соединений, ч. 3, Тбилиси, 1971.
4. Kägmann W., Meissner G., Henglein A. Naturfors Z., 22b, 273 (1967).
5. Нанобашвили Е. М., Панчвидзе М. В., Тушурашвили Р. Г., Дапкиашвили А. Г., Натрошили Г. Р. Радиолиз сернистых соединений, ч. 4, Тбилиси, 1975.
6. Togikai A., Sawada S., Fueki K. Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1617 (1970).
7. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, М., «Химия», 1972.

УДК 541.18:532.135

Л. В. КУРИДЗЕ, Е. И. КОБАХИДЗЕ, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИИ АСКАНГЕЛЯ

Изучение коагуляционного структурообразования в суспензиях глин имеет большое значение для решения одной из важных задач физико-химической механики — выяснения особенностей возникающей структуры с целью получения материалов с заданными механическими свойствами, а также регулирования структурно-механических свойств глинистых суспензий, применяющихся при бурении скважин на нефть и газ [1].

Цель данной работы — исследование влияния нового реагента (продуктов окислительной деструкции природных углеводов, метод получения которых разработан в лаборатории коллоидной химии Института физической и органической химии АН ГССР) как отдельно, так и в комбинации с карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) на деформационное поведение суспензии аскангеля и определение их реологических характеристик.

В работе применяли окисленный азотной кислотой продукт меласы в виде их натриевых солей, так называемые ОПМ-На, которые представляют собой сложную смесь полифункциональных соединенийmono- и дикарбоновых полиоксикислот, а также продуктов окислительного расщепления углеводов [2].

Аскангель, в обменном комплексе частиц которого превалируют щелочные катионы (натрий 57,00 мг-экв/100 г, кальций 23,40 мг-экв/100 г), характеризуется высокой степенью дисперсности, набухаемостью в воде, пластичностью и резко выраженным тиксотропным структурообразованием в водных дисперсиях.

Как показали наши исследования ОПМ-На оказывает существенное влияние на процесс структурообразования в суспензиях аскангеля. Добавка оптимального количества реагента (6,9% от твердой фазы) вызывает улучшение структурно-механических свойств 5%-ных суспензий аскангеля: структурообразование заканчивается за 120 часов, коэффициент тиксотропии $K_t = 3,5$ и прочность структуры $P_m = 396$ дин/см². При обработке суспензии аскангеля комбинацией ОПМ-На и КМЦ (в соотношении 3,5:0,9) структурные параметры повышаются — $K_t = 6,0$, $P_m = 616$ дин/см², структурообразование заканчивается за 90 часов. Суспензия отличается термо- и солеустойчивостью [3].

Деформационные свойства 5%-ных суспензий аскангеля, обработанных ОПМ-На и комбинацией ОПМ-На и КМЦ, изучали путем исследования кинетики развития деформации сдвига при постоянном заданном напряжении сдвига ($P = \text{const}$) и кинетики обратного спада деформаций после мгновенной разгрузки при $P = 0$. Исследования проводили методом тангенциально-смещаемой пластинки на видоизмененном приборе Вейлера-Ребиндера [4]. Из измерения кинетических зависимостей деформаций, полученных в области неразрушенных структур,

были определены основные упругопластические характеристики как модули быстрой, медленной и равновесной эластических деформаций (E_1 , E_2 , E_3), шведовская пластическая вязкость и вязкость упругого последействия (η_1 , η_2), периоды истинного течения и упругого последействия (Θ_1 , Θ_2), предел текучести P_k и др. [4–6].

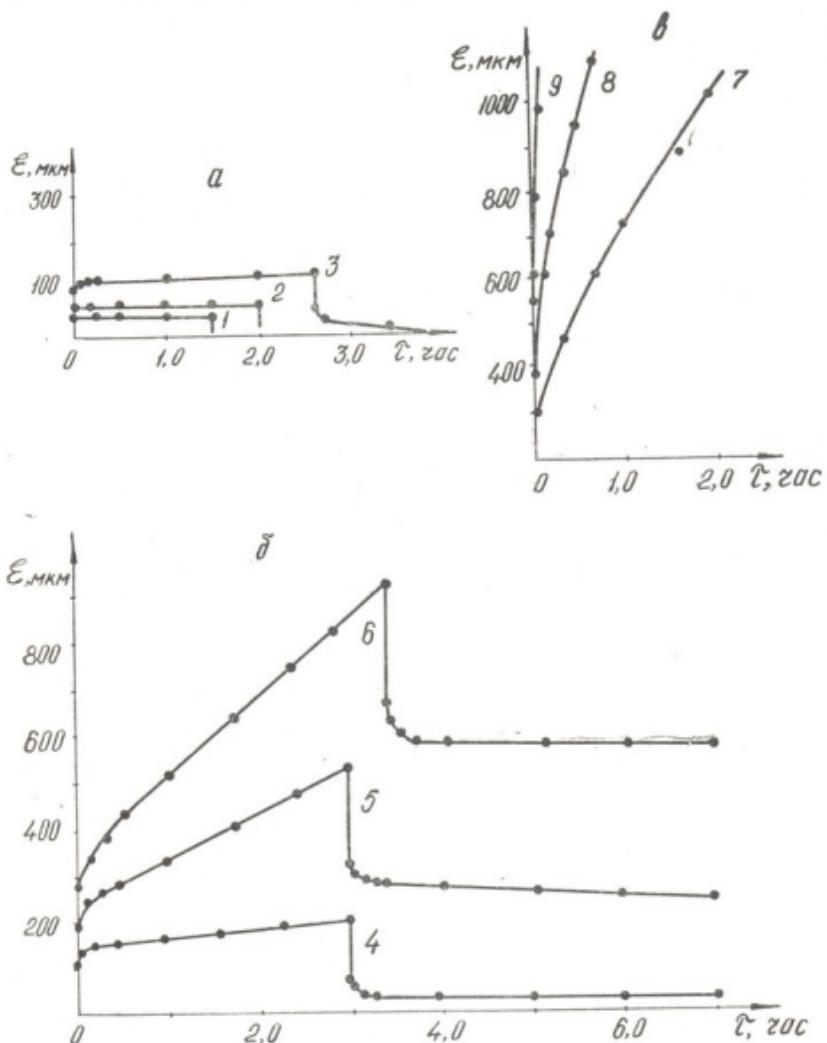


Рис. 1. Кинетика развития деформации сдвига для 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной 5%-ным раствором ОПМ-Na ($pH=8.80$; 6,9% ОПМ-Na)
 а — $P < P_k$: 16 (1), 24 (2), 32 (3) дин/см²; б — $P > P_k$: 40 (4), 64 (5), 96 (6) дин/см²; в — $P > P_r$: 120 (7), 144 (8), 160 (9) дин/см²

На рис. 1 приведены кривые кинетики деформации для 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной ОПМ-Na (6,9%) при различных, постоянно действующих напряжениях сдвига. На оси ординат отложены

абсолютные величины деформации (в мкм), а на оси абсцисс — время (в часах). При наложении нагрузки в системе возникают условно-мгновенные деформации ε_0 , которые увеличиваются с ростом P . Далее развиваются медленные эластические деформации во времени, а при больших напряжениях сдвига — остаточные деформации. Затем в суспензии устанавливалось стационарное течение. Установлен предел текучести $P_k=36$ дин/см², выше которого в системе возникают остаточные — необратимые деформации.

При малых напряжениях сдвига (ниже P_k) ползучесть практически отсутствует (рис. 1а). Наблюдаемые при этом деформации обратимы и развиваются до равновесного значения, соответствующего приложенному напряжению, то есть оказываются эластическими деформациями упругого последействия. Обратимость деформации в данных условиях рассматривается как следствие изменений энтропии в системе, связанных с изменениями взаимной ориентации частиц [7].

Начиная с $P>32$ дин/см², в системе, помимо еще развивающихся эластических деформаций, возникают остаточные. О наличии в системе остаточных деформаций судили также по кривым спада деформаций после мгновенной разгрузки системы. В области шведовской пластичности (40—96 дин/см²) наблюдается течение практически не разрушенной структуры с максимальной постоянной пластической вязкостью $\eta_1=1.0 \cdot 10^7$ пуз (рис. 1б). При сравнительно высоких напряжениях (120—160 дин/см²), которые приводят к разрушению структуры, наблюдается S-образный ход кривой деформации (рис. 1в). Падение вязкости в сравнительно узком интервале напряжений сдвига при наличии предела текучести позволяет сделать вывод о твердообразном характере этой структуры.

Таблица 1

Реологические характеристики 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной 5%-ным раствором ОПМ—На в количестве 6,9%

$$P_k=36 \text{ дин/см}^2$$

P , дин/см ²	$\varepsilon_0 \cdot 10^4$	$\dot{\varepsilon}_m \cdot 10^4$	$(\varepsilon_m - \varepsilon_0) \cdot 10^4$	$\dot{\varepsilon}_{ocp} \cdot 10^4$	$E_1 \cdot 10^{-4}$	$E_2 \cdot 10^{-4}$	$E_3 \cdot 10^{-4}$	$(d\varepsilon/d\tau)_{ocp} \cdot 10^7$	$(d\varepsilon/d\tau)_{max} \cdot 10^7$	$\gamma_a \cdot 10^{-7}$	$\gamma_p \cdot 10^{-7}$	θ_1	θ_2	λ	$P_k/\eta_1 \cdot 10 \cdot \text{сек}^{-1}$
	см				дин/см ²			см/сек							
16	48				0,33										
24	70				0,34										
32	90	110	20		0,35	1,10	0,29		33,0		0,96	872	0,18		
40	120	150	30	44	0,33	1,03	0,27	4,0	50,0	1,0	0,80	3030	778	0,20	36
64	200	260	60	280	0,31	1,07	0,25	26,0	100,0	1,0	0,64	3220	598	0,30	36
96	270	340	70	610	0,35	1,20	0,28	50,08	117,0	1,0	0,82	2850	683	0,21	36
120	310	390	80	630	0,38	1,50	0,30	87,0	133,0	0,9	0,90	2370	600	0,21	40
144	400	520	120	620	0,36	1,20	0,28	260,0	200,0	0,5	0,72	1390	600	0,23	70
160	540				0,30										
Средние значения					0,34	1,18	0,28			0,88	0,81	2572	689	0,22	

На основании графической обработки кривых «деформация — время» ($\varepsilon=f(\tau)$, $P=\text{const}$) рассчитаны реологические характеристики для 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной ОПМ-На, которые представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, рассчитанные значения модулей эластических деформаций (E_1 , E_2 , E_3) составляли величины порядка 10^4 дин/см².

см². Суспензия характеризуется пластической вязкостью $\eta_1 = 0.88 \cdot 10^7$ пуз., повышенными значениями истинной релаксации ($\Theta_1 = 2572$ сек) и эластичность практически остается постоянной величиной ($\lambda = 0.22$). Период упругого последействия равен 10² сек.

Равновесный модуль эластичности E_3 связан с числом частиц дисперской фазы приближенным соотношением: $E_3 = 3NkT$, где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура [7, 8]. Число частиц дисперской фазы в единице объема 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной ОПМ-На, рассчитанное из значения модуля равновесности $E_3 = 0.28 \cdot 10^4$ дин/см², равно $0.23 \cdot 10^{17}$ частиц/см³.

Реологические характеристики 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной 5%-ным растворами ОПМ-На и КМЦ в соотношении 3,5:0,9, представлены в таблице 2.

Таблица 2
Реологические характеристики 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной
ОПМ-На и КМЦ в соотношении 3,5:0,9. $P_k = 116$ дин/см²

Р дин/см ²	$\varepsilon_0 \cdot 10^4$	$\dot{\varepsilon}_m \cdot 10^4$	$(\varepsilon_m - \varepsilon_0) \cdot 10^4$	$E_1 \cdot 10^{-4}$	$E_2 \cdot 10^{-4}$	$E_3 \cdot 10^{-4}$	$(d\varepsilon/d\tau)_{\text{дост}} \cdot 10^7$	$(d\varepsilon/d\tau)_{\text{дис}} \cdot 10^7$	$\eta_1 \cdot 10^{-7}$	$\gamma_{\text{д}}$	θ_1	θ_2	λ	$P_k/\eta_1 \cdot 10^7 \cdot \text{сек}^{-1}$	
	см	днн/см ²		см/сек	пуаз	сек									
16	24			0,66											
40	60			0,66											
64	96	130	34	0,66	1,30	0,49	56,66	1,13	869	0,26					
80	120	160	40	0,66	2,00	0,50	66,60	1,20	600	0,25					
104	168	220	52	0,62	2,00	0,47	86,60	1,20	600	0,24					
120	204	280	76	0,58	1,50	0,42	1,38	126,66	2,9	0,90	5000	600	0,27	40	
160	240	330	90	0,66	1,77	0,48	15,40	150,00	2,86	1,06	4333	599	0,27	40	
184	298	400	102	0,60	0,62	1,80	0,46	27,00	170,00	2,50	1,08	4032	600	0,25	58
192	312	450	138	0,60	0,64	1,40	0,42	90,00	230,00	0,85	0,80	1328	571	0,31	138
200	360	510	150	0,55	1,33	0,40		230,00		0,80		601	0,29		
224	720			0,30											
Средние значения				0,60	1,64	0,46			2,28	1,02	3673	680	0,27		

Из таблицы 2 видно, что обработка суспензии аскангеля совместно ОПМ-На и КМЦ приводит к возрастанию всех упруго-вязкостных характеристик. Сравнение реологических характеристик указанных систем (таблицы 1 и 2) свидетельствует о существенном влиянии химической обработки на процессы структурообразования в суспензиях аскангеля.

Наиболее прочная структура формируется в 5%-ной суспензии аскангеля, обработанной ОПМ-На и КМЦ (3,5:0,9), характеризующейся истинным пределом упругости $P_k = 116$ дин/см², наибольшей пластической вязкостью $\eta_1 = 2,9 \cdot 10^7$ пуз., эластичностью $\lambda = 0,27$, пластичностью $P_k/\eta_1 = 40 \cdot 10^{-7} \cdot \text{сек}^{-1}$ и большим периодом истинной релаксации ($\Theta_1 = 3673$ сек). Рассчитано число частиц дисперской фазы суспензии, равное $0,37 \cdot 10^{17}$ частиц/см³.

Из кривых зависимости скорости деформации и пластической вязкости от напряжения сдвига (рис. 2) видно, что в интервале напряжений сдвига 120—160 дин/см² вязкость остается постоянной ($\eta_1 = 2,9 \cdot 10^7$ пуз.). Течение системы при малых напряжениях сдвига надо рассматривать как следующие друг за другом локальные разрушения и тиксотропные восстановления коагуляционной структуры. С возрастанием

градиента скорости наблюдается понижение вязкости вследствие лавинного разрушения структуры, что характерно для твердообразующих структур [9].

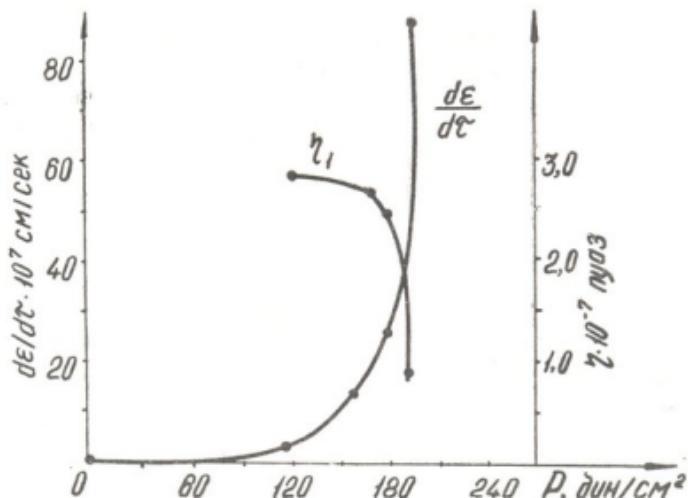


Рис. 2. Зависимость скорости деформации и пластической вязкости от напряжения сдвига для 5%-ной суспензии асфальтита, обработанной 5%-ными растворами ОПМ-Са и КМЦ в соотношении 3.5 : 0.9

Для глинистых суспензий, применяемых в качестве промывочных жидкостей в бурении, предложены следующие критериальные значения реологических характеристик:

$$\lambda \leq 0.500 - 0.600; \quad \Theta \geq 400 - 500 \text{ сек}; \quad P_r/n \leq 10^{-6} \text{ сек}^{-1}. \quad [10]$$

Таким образом, действием ОПМ-На как отдельно, так и в смеси с КМЦ можно регулировать деформационное поведение суспензии ас-кангеля и придавать ей необходимые механические качества.

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

Поступило 28 VI 1976

13 456000 0 456000 0 456000

କେତେ ପରିମାଣରେ କାନ୍ଦିଲା କାହାରେ କାନ୍ଦିଲା କାହାରେ କାନ୍ଦିଲା କାହାରେ କାନ୍ଦିଲା

၄၁

შესწავლითა ასკანგელის სუსპენზიის სტრუქტურულ-მექანიკურ თვის-სებებზე ახალი რეაგენტის — ნახშირწყლების უანგის პროდუქტების გავლენა როგორც დამოუკიდებლად, ისევე კარბოქსიმეთილცელულზეასთან (პმგ) ერთად.

ამალი რეაგენტი წარმოადგენს მელასს თერმული და ჟანგვითი დე-სტრუქციის შედეგად მიღებული პროდუქტის ნატრიუმის მარილს, ე. წ. OPM-Na.



შესწავლითა ცალკე OPM-Na და OPM-Na და გმც ნარიძე ინსტიტუტის
(3,5:0,9) დოზუშავებული 5% ასკანგელის სუსპენზიებში დეფორმაციული რეილის
ტიკა მუდმივი ძალის გავლენის პირობებში, ($P = \text{const}$) ვეილერ-ჩებინდერის
სახეშეცვლილ ხელსაწყოზე.

დადგნილია, რომ ამგვარად დამუშავებული ასკანგელის სუსპენზიები რე-
ოლოგიური თვისებებით მიეკუთხებან მყარი ტიპის სისტემებს შევეთრად
გაშოხატული დრეკადობის ზღვარით ($P_y = 36$ და 116 dyne/cm^2). ისინი ხასიათდე-
ბიან პლასტიკური სიბლანტით ($\eta_1 = 0,88 \cdot 10^7$; $2,28 \cdot 10^7$ პუზი), დრეკადი მეტ-
მედედებების სიბლანტით ($\eta_2 = 0,81 \cdot 10^7$; $1,02 \cdot 10^7$ პუზი), კეშმარიტი რელაქ-
საციის დიდი პერიოდით ($\Theta_1 = 2572$ და 3673 სეკ), ელასტიკურობის ხარისხით
($\lambda = 0,22$ და $0,27$), პლასტიკურობით ($P_y/\eta_1 = 36 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ და $40 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$).

გმიოთელითა სუსპენზიების მოცულობის ერთეულში დისპერსული ფა-
ზის ნაწილების რაოდენობა ($N = 0,23 \cdot 10^{17}$ და $0,37 \cdot 10^{17}$ ნაწ./სმ 3). რეოლოგი-
ური პარამეტრების მნიშვნელობა იზრდება ასკანგელის სუსპენზიის კომბინა-
ტიული დოზუშავებით OPM-Na და გმც-თი.

ამგვარად OPM-Na გამოყენებით როგორც ცალკე ისე გმც-სთან ერთად
შესაძლებელია ასკანგელის სუსპენზიის დეფორმაციული თვისებების რეგული-
რება მიზნობრივი მიმართულებით.

L. V. KURIDZE, E. I. KOBAKHIDZE, M. E. SHISHNIASHVILI

INFLUENCE OF CARBCHYDRATE OXIDATION PRODUCTS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ASCANGEL

Summary

The results of studies of the influence of a new reagent-carbohydrate oxidation products as well as of the joint action of the products of oxidation of carbohydrates and carboxymethyl cellulose (CMC) on the structural-mechanical properties of ascangel were generalized in the work.

The products of oxidizing destruction of molasses in the form of sodium salts (the so called oxidized product of molasses—OPM—Na) are used. The measurements were made by the method of tangentially displaced plate on a modified device of Weiler-Rebinder. The main rheological characteristics of 5% ascangel suspensions, treated with OPM—Na and the combination OPM—Na with CMC, were determined by means of studying deformation development kinetics at a constant applied shear stress ($P = \text{const}$). It was found that rheological properties of the above mentioned systems are caused, in the main, by the presence of a solid like coagulation framework with the yield point $P_y = 36$ and 116 dyne/cm^2 . The systems are characterized by the plastic viscosity ($\eta_1 = 0,88 \cdot 10^7$ and $2,28 \cdot 10^7$ poises), the viscosity of elastic aftereffect ($\eta_2 = 0,81 \cdot 10^7$ and $1,02 \cdot 10^7$ poises), a long period of true relaxation ($\Theta_1 = 2572 \text{ sec}$ and 3673 sec), the degree of elasticity ($\lambda = 0,22$ and $0,27$), plasticity ($p_y/\eta_1 = 36 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ and $40 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$). The number of particles of the dispersed phase of the above-mentioned suspensions was calculated, it is $0,23 \cdot 10^{17}$ and $0,37 \cdot 10^{17}$ particles/ cm^3 .



It is shown that treatment of ascangel suspension with CPM—Na and CMC taken together leads to an increase of rheological properties that agrees with the character of occurring structural changes leading to an increase of solid like behavior of systems.

It has been established that action of CPM—Na both separately and in the mixture with CMC on ascangel suspension can be used to control its deformation behavior and to get the required mechanical properties.

©030605065 — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ребиндер П. А. Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд. «Наука», М., 3, 1966.
2. Куридзе Л. В., Шишиашвили М. Е., Уталишвили С. Г. Сб. Хелаты металлов природных соединений и их применение, изд. «Мечниереба», Тб., 19. 1974.
3. Куридзе Л. В., Шишиашвили М. Е., Уталишвили С. Г. Сб. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве, изд. «Мечниереба», Тб., 37, 43. 1975.
4. Вейлер С. Л., Ребиндер П. А. Докл. АН СССР, 49, 354 (1945).
5. Ребиндер П. А., Новые методы физико-химических исследований поверхности явлений, изд. АН СССР, М., 1950.
6. Кобахидзе Е. И., Шишиашвили М. Е., Серб-Сербина Н. И. Коллоидн. ж., 19, 3, (1957).
7. Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 33, 450 (1971).
8. Панкратова М. Н., Измайлова В. Н. Коллоидн. ж., 37, 3, 50 (1975).
9. Ребиндер П. А. Устехи Коллоидной химии, изд. «Наука», М., 9, 1973.
10. Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н., Ничипоренко С. П., Агабальянц Э. Г., Третинник В. Ю., Булатов А. И. Термосолеустойчивые промывочные жидкости на основе палыгорскита, изд. «Недра», М., 1970.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64'661.38

А. В. ДЖАПАРИДЗЕ, Т. К. ДЖАШИЛШВИЛИ, Ю. П. СМОЛЬНИКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДОМ

Нами были синтезированы галогенидные комплексы Ni, Co с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДАДО)* следующего состава: $\text{NiBr}_2 \cdot \frac{1}{2}$ ДАДО, $\text{NiBr}_2 \cdot \frac{1}{2}$ ДАДО, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{ДАДО}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \frac{1}{2}$ ДАДО, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{ДАДО}$.

Полученные комплексы являются довольно устойчивыми соединениями (разл. $\approx 400^\circ\text{C}$) и растворимы только в таких диполярных растворителях как диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (DMA), диметилсульфоксид (ДМСО).

В настоящей работе приведены результаты исследования электропроводности синтезированных галогенидных комплексов никеля и кобальта с 4,4'-диаминодифенилоксидом исходными солями. Электропроводность исходных солей и комплексных соединений измерялась на установке, собранной по мостиковой схеме со звуковым генератором ГЗ-104 и осциллографом С1-48Б, по методике [1] при температуре 25°C. Растворители очищались по методике [2-3].

На первом этапе мы исследовали электропроводность галогенидов Ni и Co в вышеуказанных растворителях. В литературе имеются многочисленные данные по исследованию электропроводности галогенидов щелочных металлов в вышеуказанных растворителях [4-9], но электропроводность галогенидов Ni и Co практически не изучена.

Данные электропроводности исходных солей в перечисленных растворителях представлены в таблице 1. Из данных табл. 1 видно, что даже при больших разбавлениях значение молекулярной электропроводности весьма мало, зависимость λ от \sqrt{C} (рис. 1) не является линейной, а значение удельной электропроводности проходит через максимум.

Исходя из этого, можно считать, что NiBr_2 , NiCl_2 и CoCl_2 в данных растворителях являются слабо диссоциированными электролитами.

Полученные значения молекулярной электропроводности для синтезированных комплексов представлены в таблице 2. Как видно

* $\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{—} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} — \text{O} — \begin{array}{c} \diagup \\ \text{—} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{NH}_2$

из таблицы, значения молекулярной электропроводности для 0,001 г/экв⁻¹ растворов почти во всех случаях не превышают 100 ом⁻¹·см² и, учитывая данные [10], можно предположить, что вышеуказанные комплекс-

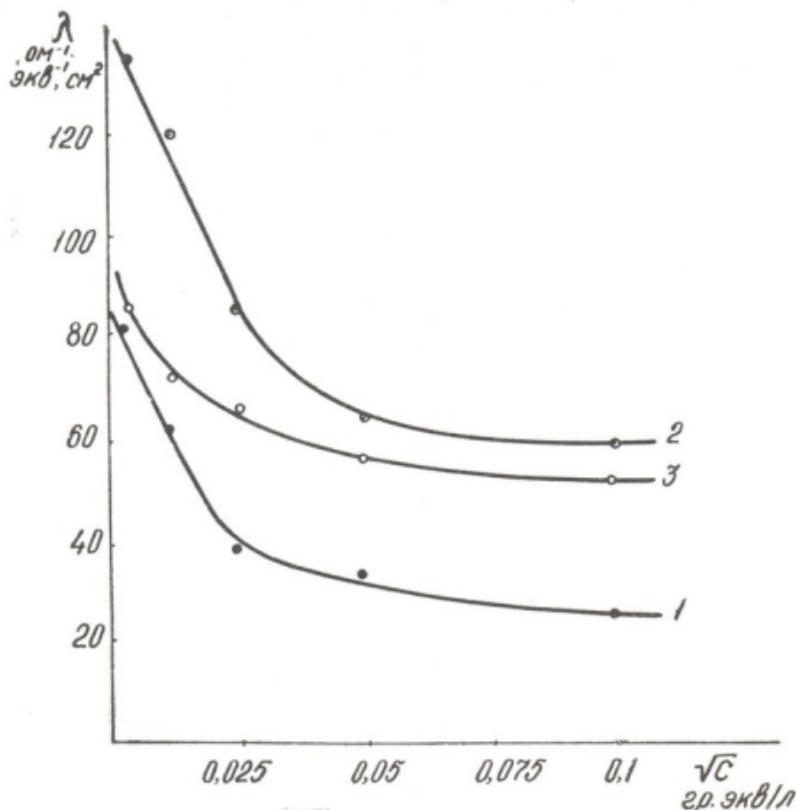


Рис. 1. Зависимость молекулярной электропроводности λ от \sqrt{C} . 1— NiCl_2 в ДМА, 2— NiCl_2 в ДМСО, 3— NiCl_2 в ДМФА

ные соединения являются электролитами, не диссоциирующими на ионы, а заряд центрального иона целиком нейтрализован во внутренней сфере.

Таблица 1

Молекулярная электропроводность галогенидов никеля и кобальта в растворителях

C, г/экв/л	ДМА			ДМСО			ДМФА		
	NiBr ₂	NiCl ₂	CoCl ₂	NiBr ₂	NiCl ₂	CoCl ₂	NiBr ₂	NiCl ₂	CoCl ₂
	46,7	25	5	170	60	24	100	53	47,7
0,005	94,0	34	5,5	104	64	30,6	116	56	61,4
0,0025	92,0	36	8,4	120	86	48	128	66	81,6
0,00125	107,1	62	15,2	120	122	56	160	70,8	120
0,000625	108,5	81,5	30,1	200	137	64	223	82,3	134

Таблица 2

Молекулярная электропроводность комплексов галогенидов Ni и Co в растворителях

С гр. мк/л	Ω см ⁻¹ мк. см ²														
	ДМА				ДМСО				ДМФА						
	NiBr ₂ ОМЛ-	NiBr ₂ ОВЛ-	NiCl ₂ ОМЛ-	NiCl ₂ ОВЛ-	NiBr ₂ ОМЛ-	NiBr ₂ ОВЛ-	NiCl ₂ ОМЛ-	NiCl ₂ ОВЛ-	NiBr ₂ ОМЛ-	NiBr ₂ ОВЛ-	NiCl ₂ ОМЛ-	NiCl ₂ ОВЛ-			
0,01	36	40,5	10,5	12	5,2	47,1	71	57	66	16,5	82	149	43	74,5	124
0,005	40	54	12,6	11	7,2	62	72	48	71,6	24	87,6	113	55,0	55,0	33
0,0025	49,8	81,5	10,4	13,2	93	56	72	74	64	28,4	104	141,2	64,4	107	81
0,00125	52	100	14,4	16,8	13,6	43,1	61,1	96	53,5	23,9	112,8	131	85,6	129	34
0,000625	81,5	97	12,4	11,3	6,03	28,1	78,0	60,3	61,5	46,4	96,5	131	57,6	97,7	52

Зависимость λ от \sqrt{C} (рис. 2) носит сложный характер, что, вероятно, не объясняется трансвлиянием органического лиганда — 4,4'-диаминодифенилоксида, который имеет громоздкую циклическую структуру. Более высокое значение λ для бромидных комплексов по сравнению с хлоридными, по-видимому, можно объяснить тем, что бромогруппа более неподвижна, чем хлорогруппа и тем, что апротонные растворители сольватируют ион брома в большей степени, чем ион хлора [11].

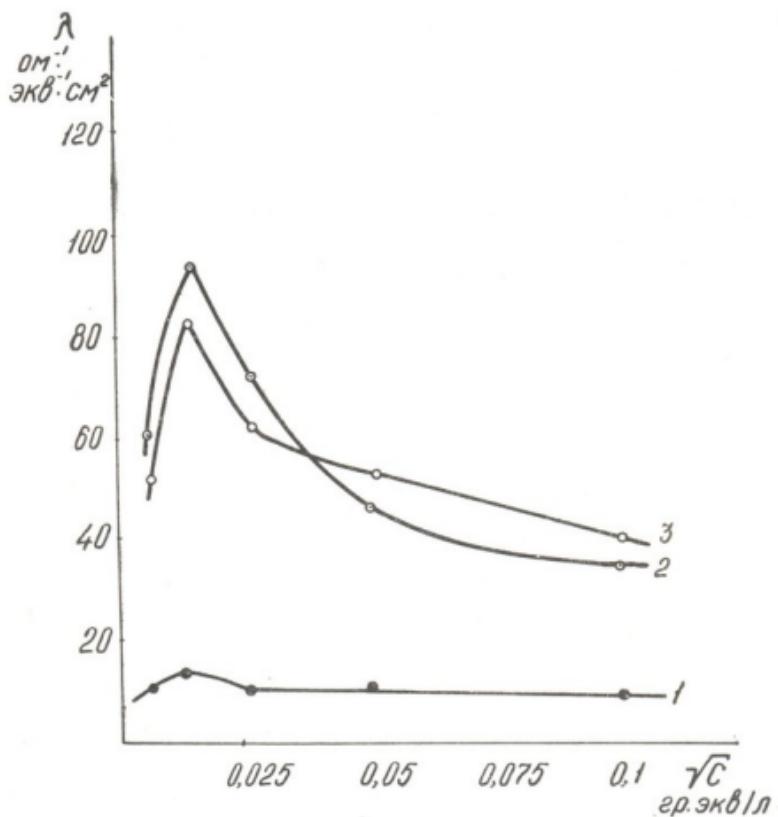


Рис. 2. Зависимость молекулярной электропроводности λ от \sqrt{C} для комплекса $\text{NiCl}_2\cdot\text{ДАДО}$. 1— $\text{NiCl}_2\cdot\text{ДАДО}$ в DMA. 2— $\text{NiCl}_2\cdot\text{ДАДО}$ в DMCO. 3— $\text{NiCl}_2\cdot\text{ДАДО}$ в DMFA

Данные ИК-спектров поглощения комплексов $\text{NiCl}_2\cdot\text{ДАДО}$, $\text{NiBr}_2\cdot\text{ДАДО}$ указывают на наличие координированной связи металл-азот посредством аминогруппы — NH_2 . Учитывая результаты приведенных исследований, можно предположить, что синтезированные комплексные соединения относятся к внутренним комплексным солям



высшего порядка, и центральный атом металла связан с разными группами как главной, так и побочной валентности.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР.

Поступило 9.V.1976

ა. ჯაფარიძე, თ. ჯაშიაშვილი, ი. სმოლნიკოვი

4,4'-დიამინოდიფენილოქსიდთან ნიკელისა და კობალტის კოორდინაციული
ნახეთების ელექტროგამზრდის შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია კომპლექსური ნაერთების $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DADO}$, $\text{NiBr}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ DADO}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DADO}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ DADO}$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{DADO}$ -ს ელექტროგამზრდა პო-
ლარულ გამხსნელებში — დიმეთილფორმიდში, დიმეთილაცეტამიდში და
დიმეთილსუფოქსიდში.
მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება, რომ გა-
მოკელეული კომპლექსნაერთები წარმოადგენს მაღალი ხარისხის შიგაკომპ-
ლექსურ მარილებს და მეტალის ცენტრალური ატომი დაკავშირებულია ერთი
და იგივე კოორდინაციულ ჯგუფთან სხვადასხვა ნაწილით, როგორც მთავარი,
აგრეთვე თანაური ვალენტობით.

A. V. JAPARIDZE, T. K. JASHIASHVILI, Yu. P. SMOL'NIKOV

STUDIES OF ELECTRIC CONDUCTIVITY OF NICKEL AND COBALT COORDINATION COMPOUNDS WITH 4,4'-DIAMINODIPHENYLOXIDES

Summary

Electric conductivity of Ni and Co complexes with 4,4'-diaminodiphenyloxide: $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DADO}$; $\text{NiBr}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{DADO}$; $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DADC}$; $\text{CoCl}_2 \cdot \text{DADO}$ has been considered in dimethylacetamide, dimethyl formamide and dimethyl sulphoxide.

Proceeding from the data on electric conductivity and IR-spectra of absorption complexes an assumption is made that synthesized complexes belong to the inner complex salt of the higher order, while the central atom of the metal is bound both by the main and side valencies with different parts of the same coordinated group.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мищенко К. П. Практические работы по физической химии. Изд. Химия, М., 1967.
2. Rochow T. J. Amer. Chem. Soc., 79, 1843 (1957).



3. Willen W. A., Watts D. W. Australian J. Chem., **19**, 43 (1966).
4. Lossique C., Boine P. J. Phys. Chem. **75**, 3188 (1971).
5. Ives D. I., Mosely P. G. N. J. Phys. Chem. **72**, 3188 (1971).
6. Attani C. I. Chim. Phys. et phys. Chem. Biol., **66**, 2066 (1968).
7. Ives D. I. G., Mosely P. G. N. Trans., Faraday Soc., **67**, 2758 (1967).
8. Amey R. I. I. Phys. Chem. **72**, 3358 (1968).
9. Prue I. E. P. I. Sherrington. Trans. Faraday Soc. **57**, 1797 (1961).
10. Вернер А. Новые взгляды в области неорганической химии, ОНТИ, 1936.
11. Pasker A. I. Quart. Rev., (London) **16**, 163, 1962.
-

УДК 661.871.16

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Л. Ш. КАКУРИЯ, Э. И. АБАШИДЗЕ, Р. В. ЧАГУНАВА

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ИОНОВ SO_4^{2-} ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА СЛАБЫМИ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

Получаемая электролизом двуокись марганца (ЭДМ-2) наряду с повышенной электрохимической активностью обладает и достаточно высокой сорбционной способностью. Присутствующие в рабочем электролите ионы сорбируются на поверхности двуокиси марганца, в результате чего они оказывают влияние на разрядные характеристики элементов марганцево-цинковой системы.

Способность двуокиси марганца сорбировать из раствора электролитов различные катионы и анионы известна давно [1—3].

Таблица 1

Время взаимодействия, мин	Константы скорости при выщелачивании (К, мин ⁻¹) растворами		
	Na_2CO_3	K_2CO_3	NaOH
5	0,027	0,021	0,030
15	0,020	0,024	0,029
30	0,019	0,018	0,023
45	0,017	0,016	0,022
60	0,016	0,015	0,018

Сорбционные свойства двуокиси марганца рассматривались в зависимости от величины удельной поверхности, степени гидратированности, структурной модификации самого образца, от состава, концентрации, температуры и рН раствора [4—7].

К числу ионов, сорбция которых оказывает отрицательное влияние на емкостные характеристики ЭДМ-2 принадлежат SO_4^{2-} -ионы. Поэтому разработка способов удаления этих анионов из ЭДМ-2 приобретает важное значение. От способа отмычки SO_4^{2-} -ионов и их остаточного содержания в продукте зависят электрические характеристики двускиси-номарганцевого электрода и в целом источника тока.

Целью настоящей работы являлось установление возможности выщелачивания SO_4^{2-} из ЭДМ-2, путем обработки двуокиси слабыми щелочными растворами.

Скорость выщелачивания SO_4^{2-} из электролитической двуокиси марганца, полученной на Руставском химическом заводе, определялась при температуре 80° в зависимости от концентрации выщелачивающих растворов Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NaHCO_3 .

NH_4Cl) и времени выщелачивания (рис. 1а, б). Время выщелачивания менялось от 5 мин до 1 часа. Тонкость помола ЭДМ — 0,063 мм. Содержание SO_4^{2-} определялось как в жидкой, так и в твердой фазе.

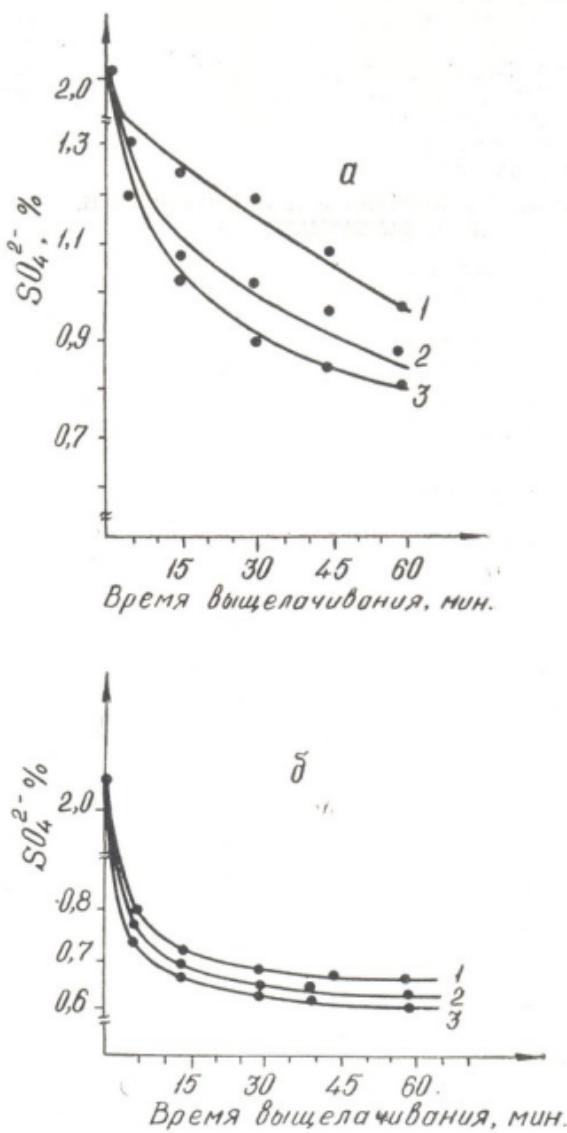


Рис. 1. Остаточное содержание SO_4^{2-} в осадке ЭДМ-2 в зависимости от концентрации обрабатываемых растворов и времени выщелачивания:
а) Na_2CO_3 (1—4,5; 2—6; 3—8) г/л
б) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1—6,5; 2—11,5; 3—14,2) г/л

На рис. 1а, б приведены результаты исследований, проведенных с применением растворов Na_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Характер кривых с исполь-



зованиеем всех остальных растворов аналогичен. Результаты исследований (рис. 1а, б) показали, что содержание SO_4^{2-} в образцах уменьшается с увеличением концентрации выщелачивающих растворов и времени перемешивания. Наиболее полное удаление SO_4^{2-} достигается при обработке ЭДМ-2 растворами слабых щелочей (рН меняется от 7,3 до 8,5). Последующее увеличение концентраций указанных добавок (до рН > 9) почти не уменьшает содержание SO_4^{2-} .

Результаты исследований свидетельствуют о том, что взаимодействие SO_4^{2-} с указанными веществами протекает с достаточно высокой скоростью.

Установлено, что при дальнейшем увеличении продолжительности обработки ЭДМ (больше одного часа) степень выщелачивания увеличивается незначительно.

На основании полученных данных (рис. 1а, б) графическим методом [8] установлено, что обменная реакция SO_4^{2-} с указанными веществами относится к реакциям первого порядка. Рассчитанные величины константы скорости этой реакции приведены в табл. 1.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.1.1976

ლ. ჯაფარიძე, ლ. კაკურია, ე. აბაშიძე, რ. ჩაგუნავა

მანგანეზის ელექტროლიტური ორგანიზუაციური SO_4^{2-} -ით მოხდის გამოტუტვა

რეზიუმე

განსაზღვრულია მანგანუმის ელექტროლიზური ორგანიზუაციური SO_4^{2-} -ით მოხდის გამოტუტვის პირობები ტუტე სნარებით დამუშავებისას.

დადგენილია Na_2CO_3 -ის, K_2CO_3 -ის, NaOH -ისა და $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ის კონცენტრაციის გავლენა SO_4^{2-} -ით მოხდის გამოტუტვაზე. ნაჩვენებია, რომ SO_4^{2-} -ით მისიმალური შემცირება მიიღწევა MnO_2 -ის დამუშავებისას სუსტი ტუტე სნარებით.

მიღებული შედეგების საფუძვლზე გრაფიკული მეთოდით დადგენილია, რომ მიმოცვლის რეაქცია SO_4^{2-} -ით მიმდინარებულ დანამატებოან ეკუთვნის რეაქციების პირველ რიგს. გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის მაჩვენებლები.

L. N. JAPARIDZE, L. SH. KAKURIA, E. I. ABASHIDZE, R. V. CHAGUNAVA

LEACHING OF SO_4^{2-} FROM ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE BY WEAK ALKALINE SOLUTIONS

Summary

The conditions of leaching of sulphate ion from EMD-2, obtained at Rustavi chemical centre, were determined. The processing of EMD was made with alkaline solutions.

The influence of concentrations of the admixtures Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ on the leaching rate was established. It was shown that in all the cases the content of SO_4^{2-} ; in samples is decreased with increasing con-



centration of leaching solutions and the time of mixing. Most complete removal of Mn^{2+} is reached while processing EMD-2 with solutions of weak alkalis.

It was established on the basis of the obtained data and using the graphic method that the exchange reaction of SO_4^{2-} ; with the above mentioned substances belongs to the reactions of the first order. The constants of this reaction rate were calculated.

ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Vosburg W. C. G. Electrochim. Soc., 106, 9, 875 (1959).
2. Era A., Takehara Z. Electrochim. Acta, 12, 1159, 1967.
3. Drotschmann C. Electrochim. Acta, 7, 267 (1962).
4. Dam'ev B. N., Menzhernitskii E. A. Elektrokhimiya, 4, 280 (1968).
5. Egorov Yu. V., Kirillov E. V., Tkachenko E. V. Kolloidnyi zhurnal, 2, 159, (1962).
6. Leon't'yeva T., Volochnik V. V. Izd. AN SSSR, neorganičeskie materialy, 4, 728 (1963).
7. Lagidze N. I., Djaparidze Dj. I., Djaparidze L. N. Soobshcheniya AN GSSR, 53, 3 (1969).
8. Alonso V. A., Pogodin S. A. Osnovnye nachala fiziko-khimicheskogo analiza. Izd. AN SSSR, 1947.

УДК 541.123.6

Г. Г. ГУГУНИШВИЛИ, Д. Е. КАРЧАВА, В. Н. ПАДИУРАШВИЛИ,
Р. Т. ЗАМБАХИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОПОКРЫ- ТИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Широкое применение тонких композиционных металлопокрытий различного назначения обуславливает целесообразность исследования физико-химических свойств супензий, содержащих наряду с другими компонентами и порошки разных металлов.

Одним из наиболее подходящих способов нанесения композиционных металлопокрытий специального назначения является способ электронно-ионной технологии — электрораспыление и электронанесение. Исходя из специфики метода нанесения и учитывая особенности применяемых нами для распыления в электрическом поле металлосодержащих супензий, в качестве основных свойств и параметров исследуемых супензий можно принять вязкость, удельный вес, удельное электросопротивление, диэлектрическую проницаемость и рН. Кроме того, на стабильность этих супензий в значительной степени влияет и фракционный состав металлических порошков. Все эти параметры сильно влияют на процесс электронанесения и на качество получаемого покрытия.

Исследованные нами супензии представляют собой многокомпонентную систему, содержащую в качестве твердой фазы порошки металлов, а в качестве дисперсионной среды — раствор нитратов металлов в двухкомпонентной смеси (растворителем и дисперсионной средой является смесь 90% этанола и 10% воды). В подобных супензиях определенную роль играют процессы седиментации. Для выяснения этого вопроса нами ранее [1] был проведен седиментационный анализ применяемых полидисперсных порошков по методике, аналогичной предложенной И. И. Цюрупой [2]. Результаты седиментационного анализа металлических порошков показали, что максимальные линейные размеры частиц не превышают 60 мкм, а преобладающая фракция состоит из частиц около 15 мкм [1].

Наряду с характеристиками частиц металлического порошка на процесс седиментации также в значительной степени влияет и вязкость дисперсионной среды, которая обусловлена вязкостью компонентов среды — воды и этилового спирта. Кроме того, на величину вязкости сильно влияет наличие растворенных солей и металлического порошка

в системе. Вязкость среды нами определялась при помощи капиллярного вискозиметра Оствальда по известной методике [1].

Изменение вязкости исследуемых нами супензий происходит монотонно, и характер ее изменения легко объяснить (рис. 1, 2), хотя из-

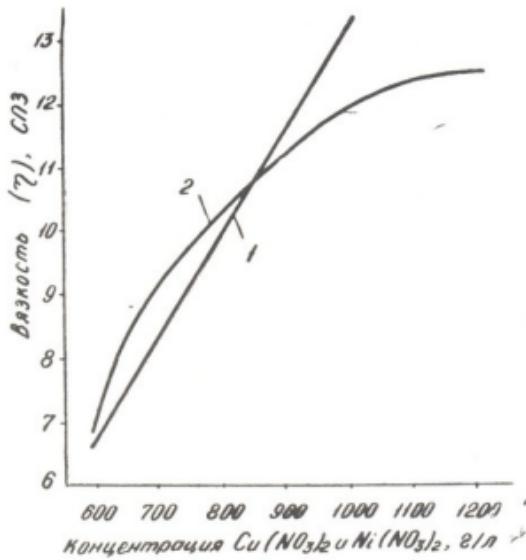


Рис. 1. Зависимость вязкости супензии от концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в этиловом спирте

менение содержания порошкообразного никеля и его солей более сложным образом влияет на величину вязкости супензии.

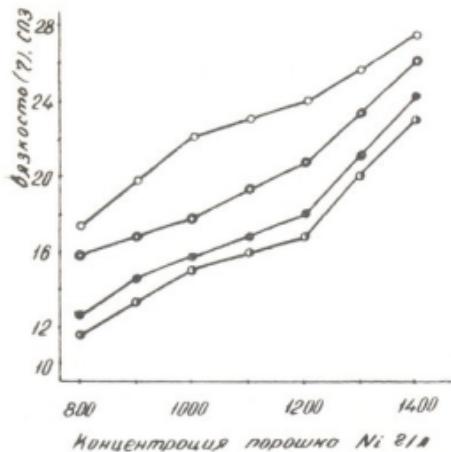


Рис. 2. Зависимость вязкости супензии никеля от количества порошка никеля в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в этиловом спирте: 1— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ —600 г/л; 2— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ —800 г/л; 3— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ —1000 г/л; 4— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ —1200 г/л

Одним из основных параметров, влияющих на процесс электронанесения металлокодергящих супензий, является удельное электросопротивление, которое меняется линейно с изменением содержания никеля в супензии (рис. 3, кривая 8) и более сложным образом — с

изменением содержания нитрата меди (рис. 3 кривая 1). Известно, что электропроводность коллоидного раствора зависит от заряда, числа и подвижности коллоидных частиц и ионов, находящихся в золе [3]. Поэтому естественно, что электрические параметры (электропроводность, диэлектрическая проницаемость) так сильно влияют на зарядку частиц в процессе электрораспыления супензии. Данные рис. 3 показывают, что значение удельного электросопротивления супензии меняется с изменением концентрации солей в системе. Следует также учесть, что вследствие постепенного оседания твердой фазы, удельная электропроводность со временем увеличивается. Это явление можно объяснить ускоренной седиментацией грубодисперсных порошков никеля и меди. По мере оседания и удаления из объема частиц супензии порошка никеля и меди, электропроводность супензии будет увеличиваться, т. к. наличие в супензии частиц порошка увеличивает степень дискретности системы и поэтому действует как добавочное сопротивление.

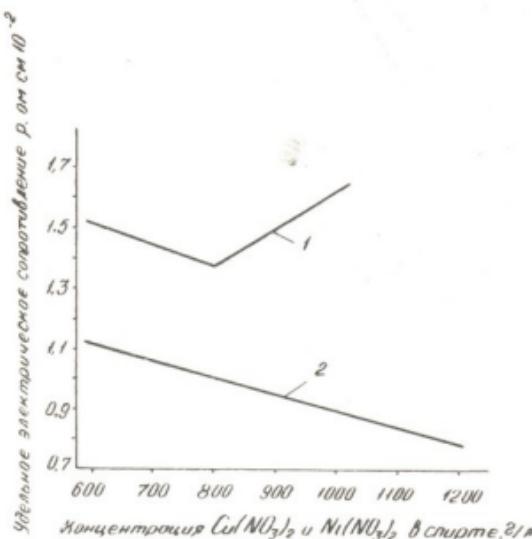


Рис. 3. Зависимость удельного электрического сопротивления супензии от концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (2) в спирте

На основании проведенных исследований можно заключить, что удельная электропроводность супензий, содержащих медные и никелевые порошки, взвешенные в растворе соответствующих нитратов в спиртно-водной смеси (90% этилола + 10% воды), зависит от концентрации соответствующих ионов и металлического порошка.

Естественно, что обратный характер имеет зависимость величины диэлектрической проницаемости исследуемых супензий от содержания в них отдельных компонентов. На процесс нанесения электрораспылением рассматриваемых супензий для получения тонких композиционных мегаллопокрытий специального назначения, в первую очередь, сильно влияет величина удельной электропроводности и связанная с нею диэлектрическая проницаемость, а также вязкость применяемых супензий.



Проведенные нами исследования физико-химических свойств дают возможность осуществлять процессы эффективного электронанесения тонких композиционных металлопокрытий специального назначения.

НИИ электронно-ионной технологии
г. Тбилиси

Поступило 17.III.1976

გ. ღულისივაზილი, ქ. ძარჩავა, ვ. ფადიურაზილი, რ. ჭავჭავაძე

მლექტრულ ველში თხელი კონკურენციის ლითონური დანაცარია
მისაღებად გამოყენებული მრავალკოვანი მინერალური
სუსპენშიათა მასივების გამოკვლევა

რ ე წ ი ც მ ე

გამოკვლეულია მრავალკომპონენტიანი ლითონურებული სუსპენშიათა
სიბლანტე და ელექტრულგამტარობა. შესწავლილია ამ თვისებებზე ლითონური
ფხვნილების ფრაქციული შედგენილობის ზეგავლენა. გამოკვეულია აღნიშნული
ფიზიკურ-ქიმიური თვისებათა ცვლილების ხასიათი სათანადო სუსპენშიათა
შედგენილობის მიხედვით. მიღებული შედეგები გამოყენებულია ელექტრო-
გაფრქვევისა და ელექტროდაფარვის პროცესების ოპტიმიზაციისათვის.

G. G. GUGUNISHVILI, D. E. KARCHAVA, V. N. PADIURASHVILI,
R. T. ZAMBAKHIDZE

STUDIES OF PROPERTIES OF MULTICOMPONENT SUSPENSION CONTAINING METAL USED FOR THIN COMPOSITION METAL COATINGS IN ELECTRIC FIELD

Summary

The viscosity and electric conductivity of multicomponent suspensions containing metal, as well as the influence of the fraction composition of metal powders (in the composition of suspensions) on these properties were studied. The character of the above-mentioned physico-chemical properties depending on the changes of the components of the suspension was studied. The results of the studies permit to establish most optimal regimes of the process of electric spraying and putting suspensions containing metal on different substrate materials.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кахадзе А. Е., Гугунишвили Г. Г., Бацикадзе М. Г., Габуния К. Е., Гонгадзели А. Ш., Ратнани И. П., Замбахидзе Р. Т. Труды ГЦИ им. В. И. Ленина 4 (177), г. Тбилиси, 62, (1975).
2. Михайлов Н. Н., Абрамов Ю. А., Макалин И. А. Порошковая металлургия, 21, 3, 1964.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. Химия, 247—249, 1964.

ХРОНИКА

К 60-летию Великого Октября Отделением химии и химической технологии и институтами АН ГССР были проведены юбилейные научные конференции, сессии и расширенные заседания ученых Советов.

Досрочно были выполнены взятые на 1977 год социалистические обязательства и ряд работ по научно-исследовательской тематике, имеющей важное народно-хозяйственное значение.

Институты АН ГССР физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили, неорганической химии и электрохимии, металлургии им. 50-летия СССР и фармакохимии им. Г. И. Кутателадзе приняли активное участие в работе выездной юбилейной научной сессии, проведенной Отделением химии и химической технологии АН ГССР в г. Кутаиси, 6—7 октября с. г., совместно с педагогическим институтом им. А. Г. Цулукидзе и Кутаинским политехническим институтом им. Н. И. Мусхелишвили.

В работе сессии от Отделения химии и химической технологии приняли участие академик-секретарь Отделения акад. АН ГССР Г. В. Цицишвили, академики АН ГССР Х. И. Арешидзе, Л. Д. Меликадзе, проф. Н. А. Аниeli, доктор технических наук В. Н. Гаприадашвили, кандидаты техн. наук А. Ш. Аввалиани, Г. Г. Сурмава, И. И. Пуларинани, Т. А. Чубинидзе.

Работа сессии носила разносторонний характер.

6 октября ученые посетили Кутаинский педагогический институт им. А. Г. Цулукидзе, где встретились с ректором проф. Г. С. Чхайдзе и профессорско-преподавательским составом и ознакомились с работой кафедры химии, посетили также Кутаинский политехнический институт им. Н. И. Мусхелишвили, Кутаинский литопонный завод и Первую кутаинскую среднюю школу.

7 октября в Педагогическом институте им. А. Г. Цулукидзе была проведена юбилейная научная сессия, в работе которой приняли участие представители научно-технической общественности г. Кутаиси.

Во вступительном слове Г. В. Цицишвили говорил о развитии химии и химической технологии в Советской Грузии, о целях и задачах сессии.

На сессии выступили акад. АН ГССР Л. Д. Меликадзе, доц. Д. М. Габриадзе, В. А. Брегвадзе, И. И. Пуларинани, доктор биол. наук Н. А. Аниeli. Ректор педагогического института проф. Г. С. Чхайдзе и проректор Кутаинского политехнического института доц. Т. Г. Шубладзе выражали благодарность АН ГССР и Отделению химии и химической технологии за проведение сессии на высоком научном и организационном уровне.

Сессия способствовала укреплению творческих связей между учеными академических институтов, вузов и работниками производства.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 1977 ГОД

- Абашидзе Э. И. № 1, 88; № 4, 386
 Абнерова С. В. № 4, 333
 Алексидзе Н. И. № 2, 110
 Андроникашвили Т. Г. № 1, 22; № 1,
 81; № 3, 282; № 4, 350
 Андрианов К. А. № 2, 135
 Андрейченко В. Н. № 3, 288
 Арсизисзе Х. И. № 4, 340
 Астахин В. В. № 2, 135
- Барнашибшили Д. Н. № 3, 282
 Банах О. С. № 1, 22
 Бабиницер Т. М. № 2, 59
 Бекаури Н. Г. № 1, 62
 Бичинашвили А. Д. № 1, 43
 Бичинашвили А. И. № 3, 237
 Блох Г. А. № 2, 198
 Бокучава Л. В. № 2, 110
 Бокучава Н. В. № 2, 110
 Боресков Г. К. № 3, 258
 Брегвадзе У. Д. № 2, 191
 Броучик Ф. И. № 1, 84; № 2, 103; № 3,
 211
 Бурджанадзе М. Н. № 2, 198
 Бузиашвили И. Ш. № 1, 16
 Бучукuri Я. Г. № 1, 55
- Васильев И. А. № 2, 170, № 4, 356
 Вачнадзе В. Ю. № 3, 223
 Виноградова С. В. № 1, 7
 Воронкина В. А. № 3, 282; № 4, 350
 Вяхирев Н. А. № 2, 179; № 4
- Гаприндашвили В. Н. № 2, 154
 Гаджинов М. К. № 4, 340
 Габададзе Т. Г. № 1, 72; № 1, 192
 Габададзе Т. В. № 3, 243
 Гаспарян Л. А. № 2, 149
 Галстян Р. А. № 1, 81; № 3, 282; № 4,
 350
 Габуния Д. Л. № 2, 186
 Гвасалия Л. И. № 1, 55
 Генин Я. В. № 2, 159
 Георгадзе Е. З. № 2, 165
 Гелешвили Т. П. № 1, 48
 Гогоришвили П. В. № 2, 115
 Грибкова П. Н. № 1, 7
- Гугунишвили Г. Г. № 2, 149; № 3, 297;
 № 4, 390
 Гудушаури Ц. Н. № 1, 84, № 3, 211
- Давиташвили Е. Г. № 4, 327
 Далахишвили Н. З. № 4, 365
 Девдариани О. Г. № 2, 143; № 3, 278
 Деканоидзе Г. Е. № 3, 243
 Дицидзе А. В. № 1, 62
 Джапаридзе, Л. Н. № 1, 77; № 1, 88;
 № 4, 386
 Джапаридзе Р. В. № 2, 129; № 3,
 235
 Джапаридзе А. В. № 4, 380
 Джашниашвили Т. К. № 4, 380
 Джинчарадзе Г. Г. № 2, 110
 Джорбенадзе Р. П. № 3, 229
 Дохтуришвили Н. С. № 2, 121; № 3,
 249
 Домуховская И. С. № 2, 165
 Дубова В. Я. № 3, 282
- Жоржолиани Н. Б. № 2, 115
- Замахидзе Р. Т. № 4, 390
 Зедгенидзе И. Г. № 1, 55
- Иосебидзе Д. С. № 3, 288
- Картвелишвили Л. Г. № 1, 48
 Каакuria Л. Ш. № 1, 88; № 4, 386
 Катанджян М. Б. № 2, 149
 Каландадзе И. Д. № 2, 154
 Калиновская Е. А. № 2, 179
 Качибая В. Н. № 3, 219
 Канкадзе Д. Н. № 3, 288
 Карчава Д. Е. № 4, 390
 Каракашвили Л. Л. № 1, 38
 Квасхвадзе К. С. № 2, 121
 Кемертелидзе Э. П. № 3, 243
 Квазерели Э. А. № 4, 321
 Коршак В. В. № 1, 7; № 2, 159; № 3,
 249
 Коцылов В. М. № 2, 135
 Кобахидзе Е. И. № 4, 373
 Кортава Л. М. № 2, 201
 Козлов В. М. № 2, 149



Комарова Л. И. № 4, 333
Курбатова З. П. № 2, 149
Кухарский Р. Н. № 2, 165
Куридзе Л. В. № 4, 373
Крупеникова А. Ю. № 2, 198

Лаврушин В. Ф. № 1, 16
Ларионова Э. М. № 1, 72
Лагидзе Н. И. № 1, 77
Лежава А. П. № 4, 321
Ломидзе Л. Ч. № 3, 288

Маглаперидзе А. Н. № 2, 198
Мамедов И. И. № 1, 81; № 3, 282;
№ 4, 350
Майсурадзе Н. А. № 3, 249
Мамонтов Е. А. № 2, 149
Махарадзе Л. В. № 2, 179
Мгеладзе Б. М. № 2, 121
Мдинарадзе А. Г. № 2, 149
Мдивнишвили О. М. № 2, 179
Меликадзе Л. Д. № 2, 201; № 3, 288
Михайлов М. Б. № 4, 344
Микадзе Н. И. № 2, 115
Микадзе Н. Д. № 2, 159
Модебадзе М. Е. № 4, 327
Муджири К. С. № 3, 223
Мчедлишвили И. Дж. № 2, 201

Нанобашвили Е. М. № 1, 43; № 4, 365
Нефедов Б. К. № 2, 129; № 3, 235
Никитина Л. В. № 1, 72
Ногайдели А. И. № 2, 135; № 4, 344
Новикович А. М. № 3, 229

Орлов В. Д. № 1, 16

Павлов С. А. № 1, 7
Панкратов В. А. № 1, 7
Папава Г. Ш. № 1, 7; № 2, 121; № 3,
249; № 4, 333
Папиашвили И. З. № 1, 16
Панчвидзе М. В. № 4, 365
Падиурашвили Б. Н. № 4, 390
Петров А. А. № 1, 62
Пичхадзе Ш. В. № 4, 344
Пиняжко Р. М. № 3, 229
Плаченов Б. Т. № 2, 170; № 4, 356
Пондоева Е. М. № 2, 179

Рапчинская С. Е. № 2, 198
Робакидзе З. В. № 3, 223
Сахвадзе Л. И. № 1, 48
Севрюгов Л. Б. № 1, 29; № 2, 170; № 4,
356
Сергеев В. А. № 4, 333
Сихарулидзе В. Г. № 1, 72; № 1, 92
Сиамашвили И. Л. № 3, 219
Сидамонидзе Ш. И. № 2, 143; № 3,
278
Сорокина А. К. № 3, 235
Смольников Ю. П. № 4, 380
Стрильчук Л. В. № 1, 22
Схириладзе Н. И. № 1, 84
Тавадзе Ф. Н. № 2, 186
Теплых В. П. № 1, 22
Ушараули Э. П. № 2, 201
Хаснева Д. С. № 2, 135
Хотелашивили Д. К. № 2, 159
Цицишвили Г. В. № 1, 22; № 1, 81;
№ 2, 143; № 2, 198; № 3, 282; № 4,
350
Цискаришвили П. Д. № 1, 7; № 2,
121; № 3, 249
Циргиладзе М. В. № 1, 7
Цкитишвили М. Г. № 2, 115
Цомая Н. Н. № 1, 43
Чагуанава Р. К. № 1, 88; № 4, 386
Чагулов В. С. № 2, 165
Чипашвили Д. С. № 1, 29; № 2, 170;
№ 4, 356
Чочна Л. Ш. № 1, 48
Чубинидзе Ц. А. № 2, 165
Чхандзе Д. Н. № 3, 219
Шакрашвили Т. С. № 1, 62
Шакаришвили А. Г. № 1, 77
Шибаев В. А. № 1, 170; № 4, 356
Шишинашвили М. Е. № 4, 373
Шишинашвили М. Е. № 4
Щеголь Ш. С. № 1, 81
Эрадзе Л. Д. № 1, 55
Эристави В. Д. № 1, 38

6/19/12



Цена 70 коп.

76 203