

CHEMICAL SERIES

784-ე
1981

ISSN—0132—6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

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

ჟიჟიჟი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1981 N 4

• თბილისი • ტომი
• TBILISI • TOM
• VOL.

7

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 7, № 4
Том

ქურონალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1981
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

რედაქციის მისამართი:

• 380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

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

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 10.09.81; подписано к печати 24.12.81; УЭ 09775; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 8,4; уч.-изд. л. 7,6;
тираж 1100; заказ 2907; цена 70 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე) ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე,
ნ. ფირცხალავა, ე. ქიშერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი),
პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

არაკრბანული და ანალიზური ძივნი

| | |
|---|-----|
| პერტაიან., დოლიძე მ., ზოტოვა ლ. ანიზოლისა და მისი დაშლის პროდუქტების ანალიზის შესახებლობის გამოკვლევა გაზ-თხევადური ქრომოტოგრაფიის გამოყენებით | 298 |
| ეკიტიშვილი მ., შველაშვილი ა., შიქაძე ი., ქორტოლიანი ნ., ჭრელაშვილი მ. ზოგიერთ სულფანილამიდებთან ნიკელის, მანგანუმისა და მანგანუმის კომპლექსნაერთების ხსნადობის ნამრავლი | 304 |
| ოგანეზოვი კ., ბაირამაშვილი ი., ცაგარეიშვილი გ., ტაბუციძე მ. ბორის ფენილებში აირული მინარეუების განსაზღვრა | 309 |

ორბანული ძივნი

| | |
|--|-----|
| ბენაშვილი ე., ბაიდოშვილი თ. ცელოლუმეცელი ტუფების კატალიზური თვისებების გამოკვლევა ეთილბენზოლის დეჰიდრირების რეაქციაში | 313 |
| ქერესელიძე მ., ბერესტენევა გ., ტაოვა ა., რუსანოვი ა., ჯაშიაშვილი თ., გენინი ი., კორშაკი ე. თერმული მყარფაზური პოლიკონდენსაციის მეთოდით პოლიბენზიდი(S-ტრიაზოლიპირიმიდინების) წარმოქმნის კანონზომიერებათა კვლევა | 321 |

ფიზიკური ძივნი

| | |
|--|-----|
| ცაგარეიშვილი დ., აბაშიძე თ. იონური არაორბანული კრისტალების დებაის ტემპერატურის ლინდემანის ფორმულით გაანგარიშების საკითხისათვის | 329 |
| ციციშვილი ვ., შიშკინი ლ. ნახშირბად-13 ინდოლინური რივის სპიროტრომენების მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები. დაბალი ველის სპექტრის ნაწილი | 337 |
| სარუხანიშვილი ა. $R_2O-MnO-B_2O_3$ სისტემის შინების თვისებები და აღნაგობა | 343 |
| ქაჩიბაია ე., ჯაფარიძე ლ. მანგანუმის ორფანგის სტრუქტურულ სხვადასხვაობათა თერმომომოქრავებელი ძალა | 348 |
| მინდინი ე., გიგილაშვილი ც. აირების ციანურალბადისაგან გაწმენდის თერმოდინამიკის შესახებ | 352 |
| ანდრონიკაშვილი თ., სულთანოვი ნ., არუსტამოვა ლ., მარქარიანი კ. მოდიფიცირებული ზედაპირულ-ფენური სორბენტების გამოყენება რთული ნარეუების ანალიზისათვის | 357 |
| ლექვაია თ., ცანავა ბ. ვოლფრამატ-იონების გაკვლევა სპილენძის ელემტროლიზური გამოლექვის პროცესზე | 362 |

მოკლე წერილები

| | |
|--|-----|
| მაისურაძე ჯ., ახოზაძე შ., დევაძე ლ., ჯაფარიძე კ. 4-ზაინდოლინის ბაზაზე მიღებული სპიროტრომენების ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური თვისებები | 365 |
| მინდინი ე., ავალიანი ა. სისტემის „მეთან-ქლორი“ თერმოდინამიკური ანალიზი | 368 |
| კორტაძია თ., ვრისთავი ვ. ხელოვნური ბოქოს წარმოების ანალიზური კონტროლის ავტომატიზაციის საკითხი | 372 |
| ოზიაშვილი ე., ესაკია კ., სარაჯიშვილი ლ. კარბონატ-იონის განსაზღვრა ტურბიდომეტრიული მეთოდით მმარმევა ტყევის გამოყენებით | 375 |
| ქაჩიბაია ე., ჯაფარიძე ლ., რაქჩევევი ა. მანგანუმ-თუთიის სისტემის მარილმემცველი ელემენტების განმუხტვის მყარფაზოვანი პროდუქტების ელფსომეტრიული შესწავლა | 379 |

ძრონიკა

| | |
|-------------------|-----|
| ავტორთა საძიებელი | 383 |
|-------------------|-----|

СОДЕРЖАНИЕ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| Пертая Н. В., Долидзе М. С., Зотова Л. Г. Исследование возможности анализа анизола и продуктов его разложения методом газожидкостной хроматографии | 295 |
| Цкитишвили М. Г., Швелашвили А. Е., Микадзе И. И., Жоржозлиани Н. Б., Чрелашвили М. В. Производство растворимости комплексных соединений никеля, марганца и магния с некоторыми сульфаниламидами | 300 |
| Оганезов К. А., Байрамашвили И. А., Цагарейшвили Г. В., Табуцидзе М. Л. Определение газовых примесей в порошках бора | 306 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|-----|
| Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Исследование каталитических свойств цеолитсодержащих туфов в реакции дегидрирования этилбензола | 311 |
| Кереселидзе М. К., Берестнева Г. Л., Таова А. Ж., Русанов А. Л., Джашиашвили Т. К., Генин Я. В., Коршак В. В. Исследование закономерностей образования поли[бензди(S-триазолипримидинов)] методом термической твердофазной полициклизации | 315 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

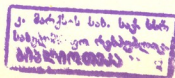
| | |
|---|-----|
| Цагарейшвили Д. Ш., Абашидзе Т. Д. К вопросу расчета температуры Дебая ионных неорганических кристаллов по формуле Линдемана | 324 |
| Цицишвили В. Г., Шишкин Л. И. Спектры ЯМР ¹³ C спирохромонов нидолинового ряда. Слабополярная часть спектра | 332 |
| Саруханшвили А. В. Свойства и строение стекол системы R ₂ O—MnO—B ₂ O ₃ | 339 |
| Качибая Э. И., Джапаридзе Л. Н. Термоэлектродвижущая сила структурных разновидностей двуокиси марганца | 345 |
| Миндин В. Ю., Гигишашвили Ц. З. К термодинамике очистки газов от цианистого водорода | 350 |
| Андроникашвили Т. Г., Султанов Н. Т., Арустамова Л. Г., Маркарян К. Г. Применение модифицированных поверхностно-слоистых сорбентов для анализа сложных смесей | 354 |
| Лежава Т. И., Цанава Б. В. Влияние вольфрамат-ионов на процесс электроосаждения меди | 358 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|---|-----|
| Майсурадзе Дж. П., Ахобадзе Ш. А., Девадзе Л. В., Джапаридзе К. Г. Некоторые физико-химические свойства спирохромонов, полученных на базе 4-азанидолина | 363 |
| Миндин В. Ю., Авалиани А. Ш. Термодинамический анализ системы «метан-хлор» | 366 |
| Кордзахия О. В., Эристави В. Д. К вопросу автоматизации аналитического контроля производства вискозного волокна | 370 |
| Озашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Сараджишвили Л. А. Определение карбонат-иона турбидиметрическим методом с применением уксуснокислого свинца | 374 |
| Качибая Э. И., Джапаридзе Л. Н., Ракчеев А. Д. Эллипсометрическое изучение твердофазных продуктов разряда солевых элементов марганцево-цинковой системы | 377 |

ХРОНИКА

| | |
|---------------------|-----|
| Авторский указатель | 383 |
|---------------------|-----|



58891

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

| | |
|--|-----|
| Pertaya N. V., Dolidze M. S., Zotova L. G. Studies of the possibility of analysis of anisole and its decomposition products by the method of gas-liquid chromatography | 299 |
| Tskitishvili M. G., Shvelashvili A. E., Mikadze I. I., Zhorzholiani N. B., Chrelashvili M. V. Solubility product for complex compounds of nickel, manganese and magnesium with some sulfanilamides | 304 |
| Oganezov K. A., Bairamashvili I. A., Tsagareishvili G. V., Tabutsidze M. L. Determination of gas impurities in boron powders | 309 |

ORGANIC CHEMISTRY

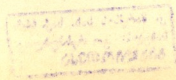
| | |
|--|-----|
| Benashvili E. M., Baidoshvili O. S. Studies of catalytic properties of zeolite containing tufts in the reactions of ethylbenzene dehydration | 314 |
| Kereselidze M. K., Berestneva G. I., Taova A. Zh., Rusanov A. L., Djashishvili T. K., Genin Ya. V., Korshak V. V. Studies of regularities of formation of poly[benzdi(S-triazolopyrimidines)] by thermal solid phasepolycondensation | 322 |

PHYSICAL CHEMISTRY

| | |
|--|-----|
| Tsagareishvili D. Sh., Abashidze T. D. On calculations of Debye temperature of ionic inorganic crystals by Lindemann formula | 329 |
| Tsitsishvili V. G., Shishkin L. P. NMR-Spectra of ¹³ C spirochromens of the indoline series. The weak field portion of the spectrum | 337 |
| Sarukhanishvili A. V. Properties and structure of glasses of the system R ₂ O—MnO—B ₂ O ₃ | 344 |
| Kachibaya E. I., Dzaparidze L. N. Thermoelectromotive force of structural varieties of manganese dioxide | 349 |
| Mindin V. Yu., Gigilashvili Ts. Z. On thermodynamics of purification of gases from hydrogen cyanide | 352 |
| Andronikashvili T. G., Sultanov N. T., Arustamova L. G., Markarian K. C. Application of modified surface-layer sorbents for the analysis of complex mixtures | 357 |
| Lezhava T. I., Tsanova B. V. Effect of tungstate ions on copper electrodeposition | 362 |

SHORT COMMUNICATIONS

| | |
|--|-----|
| Maisuradze D. P., Akhobadze Sh. A., Devadze L. V., Djaparidze K. G. Synthesis and physico-chemical properties of 4-azaindoline spirochromens | 365 |
| Mindin V. Yu., Avaliani A. Sh. Thermodynamical analysis of methan-chlorine system | 369 |
| Kordzakhya O. V., Eristavi V. D. On automation of analytical control in viscose fibre manufacture | 373 |
| Oziashvili E. D., Esakia K. E., Saradjishvili L. A. The determination of carbonate-ion by turbidimetric method using plumbous vinegar | 376 |
| Kachibaya E. I., Djaparidze L. N., Rakcheev A. D. Elipsometric study of solid phase products of a discharge of salt elements of system | 380 |





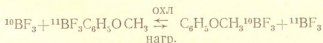
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.45.547.262.4.261

Н. В. ПЕРТАЯ, М. С. ДОЛИДЗЕ, Л. Г. ЗОТОВА

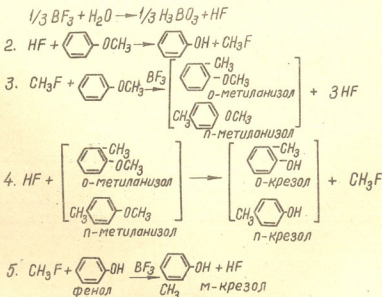
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА АНИЗОЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При разделении изотопов бора методом химического изотопного обмена по реакции:



в системе обращения потоков анизол претерпевает химические превращения, в результате которых образуются фенолы, о-, м-, п-крезолы и метилзамещенные анизолы [1].

В работе [2] приведена следующая схема реакции разложения анизола:



6. Фенол, крезол — в дальнейшем полимеризуются.

Суммарное содержание фенолов и крезолов определяется фотометрическим методом с применением 4-аминоантипирина [3]. Для нормального ведения процесса разделения изотопов бора необходимо определение в анизоле продуктов разложения: фенола, о-, м-, п-крезолов и о-, п-метиланизолов в отдельности.

Несмотря на большое количество работ [4—9], посвященных фенолзамещенным соединениям, на сегодняшний день нет единой методики, которую можно использовать для определения вышеуказанных соединений.

Целью нашей работы являлась разработка метода хроматографического анализа анизола на содержание фенола, о-, п-метиланизола и о-, м-, п-крезолов.

Нами были опробованы некоторые адсорбенты: 20%-ов апнезона L на Целите 545,3% полиэтиленгликольадипината на Ресорбе, 5% полиэтиленгликольадипината на Хезасорбе.

Анализы были проведены на модельных смесях в различных условиях. Модельную смесь готовили растворением определенного количества фенола, о-, п-метиланизола, о-, п-, м-крезолов в анизоле.

Результаты показали, что на указанных адсорбентах не происходит полного разделения этих смесей (хроматограмма на рис. 1).

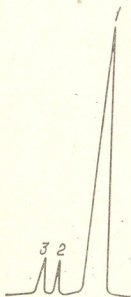


Рис. 1. Хроматограмма смеси анизола и продуктов его разложения на Ресорбе, жидкая фаза 5% полиэтиленгликольадипината, длина колонки 2 м, диаметр 3 мм. 1 — анизол; 2. фенол + о-крезол; 3 — м-крезол + п-крезол

Затем нами была проведена возможность применения Хромосорба W (жидкая фаза 16% диментилфталат). Диментилфталат был синтезирован нами по методике, описанной в работе [10].

Анализ проводили на хроматографе Цвет-4 с применением пламенно-ионизационного детектора на колонке длиной 2 м, диаметром 3 мм, температура термостата 140°C, испарителя 200°C, скорость газаносителя 60 мл/мин.

Анализируемая проба вводилась в хроматограф при помощи микрошприца МШ—10 в количестве 6 мкл.

В таких условиях разделяются анизол, о-метиланизол, п-метиланизол, фенол, о-крезол, а п- и м-крезолы выходят одним пиком. Соответствующая хроматограмма представлена на рис. 2.

Таблица 1

Результаты хроматографического анализа модельных смесей

| №№ | Анализ, % | | | П р и м е с ь, % | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|---------|-------------|------------------|----------|-------------|---------------|----------|-------------|----------|----------|-------------|----------|----------|-------------|----------|----------|-------------|
| | | | | о-метиланизол | | | м-метиланизол | | | фенил | | | о-крезол | | | м-крезол | | |
| | возно | найдено | отн. ош., % | вве-дено | най-дено | отн. ош., % | вве-дено | най-дено | отн. ош., % | вве-дено | най-дено | отн. ош., % | вве-дено | най-дено | отн. ош., % | вве-дено | най-дено | отн. ош., % |
| 1 | 92,72 | 92,85 | +0,14 | 1,08 | 1,16 | +7,00 | 1,27 | 1,35 | +6,30 | 1,37 | 1,27 | 7,20 | 1,00 | 0,93 | -7,0 | 2,58 | 2,44 | -5,43 |
| 2 | 85,35 | 85,25 | -0,12 | 2,04 | 2,14 | -4,90 | 2,55 | 2,43 | +5,45 | 2,74 | 2,96 | -7,27 | 2,08 | 2,20 | -5,77 | 5,17 | 4,90 | -5,22 |
| 3 | 82,18 | 82,25 | +0,08 | 5,35 | 5,20 | +3,00 | 5,39 | 5,65 | +4,6 | 1,22 | 1,27 | 23,94 | 2,44 | 2,30 | -5,74 | 3,40 | 3,26 | -4,11 |
| 4 | 90,00 | 89,97 | -0,03 | 2 | 2,10 | +5,00 | 2 | 2,16 | +8,00 | 2 | 1,86 | -7 | 2 | 1,76 | -7,00 | 2 | 2,10 | +5,00 |

Таблица 2
Сравнительные результаты определения фенолов разными методами

| №№ п/п | Взято | Содержание фенола, % | | | |
|-----------|-------|-------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| | | колориметрический метод | | хроматографический метод | |
| | | найдено | относит. ошибка, % | найдено | относит. ошибка, % |
| 1 | 0,06 | 0,67 | +16,66 | 0,055 | -8,00 |
| 2 | 0,50 | 0,60 | +20,00 | 0,54 | +8,00 |
| 3 | 1,00 | 1,12 | +12,00 | 1,05 | +5,00 |
| 4 | 1,40 | 1,32 | -5,71 | 1,28 | -7,50 |
| 5 | 1,50 | 1,62 | +8,00 | 1,60 | +6,66 |
| 6 | 2,00 | 1,90 | -5,00 | 1,92 | -4,00 |

Разработанный метод анализа был проверен на модельных смесях. Результаты показывают, что относительная ошибка в процентах составляет: 0,14; 7,00; 8,30; 7,27; 7,00; 4,90 для анизола, о-метиланизола, п-метиланизола, фенола, о-крезола, м- и п-крезола соответственно.

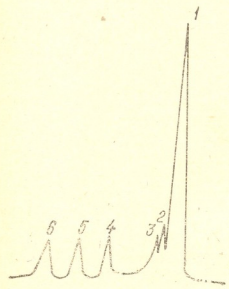


Рис. 2 Хроматограмма смеси анизола и продуктов его разложения на Хромосорбе W 16% диметилфталата; дл на колонки 2 м; диаметр 3 мм. 1—анизол; 2. о-метиланизол; 3-п-метиланизол; — фенол; 5 — о-крезол; 6. п-, м-крезолы

Точность разработанной методики проверялась проведением сравнительных определений фенола колориметрическими и хроматографическими методами. Результаты удовлетворительны.

Институт стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 17.XII.80

Б. პერბაია, მ. დოლიძე, ლ. ჯობოვა

ანიზოლის და მისი დაშლის პროდუქტების ანალიზის უსაქალაქოების გამოკვლევა
გაზ-თხევადური ქრომოტოგრაფიის გამოყენებით

რეზიუმე

დამუშავებულია ანიზოლის და მისი დაშლის პროდუქტების — ფენოლის, ორთო-მეტა-პარა-კრეზოლების და ორთო-პარა-მეთილანიზოლის ანალიზის მეთოდი გაზ-თხევადური ქრომოტოგრაფიის გამოყენებით.



ზემოჩამოთვლილი ნარევების სრული გაყოფისათვის დადგენილია შემდეგი ოპტიმალური პირობები: ამორთქლებლის $t = 200^{\circ}$, თერმოსტატის $t = 140^{\circ}$, სვეტის სიგრძე — 2 მ, სვეტის დიამეტრი — 3 მმ, ადსორბენტი-ქრომოსორბი W, დამუშავებული 16%-იანი დიმეთილფტალატით, გაზ-გადამტანის სიჩქარე — 60 მლ/წუთში.

შერჩეული პირობების შესაბამისობა შემოწმებულია მოდელურ ნარევებზე. ანიზოლისათვის, ორთო-მეთილანიზოლისათვის, პარა-მეთილანიზოლისათვის, ფენოლისათვის, ორთო-კრეზოლისათვის, მეტა- და პარა-კრეზოლები-სათვის შეფარდებითი ცდომილება შესაბამისად შეადგენს: 0,14; 7,00; 8,30; 7,27; 7,00; 4,90 %.

N. V. PERTAYA, M. S. DOLIDZE, L. G. ZOTOVA

STUDIES OF THE POSSIBILITY OF ANALYSIS OF ANISOLE AND ITS DECOMPOSITION PRODUCTS BY THE METHOD OF GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Summary

The technique of gas-chromatographic analysis of anisole and its decomposition products (phenol, o-p-methylanisole and o-m-p-cresols) was developed.

The optimum conditions for complete separation of the above mentioned mixtures are $t_{\text{evaporator}} = 200^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{thermostat}} = 140^{\circ}\text{C}$, the column length—2m, the column diameter—3mm, adsorbent—chromosorb W, 16% dimethylphthalate, the rate of the gas carrier (helium) 60 ml/min.

The validity of these conditions was verified with a model mixture. The relative error is in% for anisole, o-methylanisole, p-methylanisole, phenol, o-kresol, m- and p-kresol, respectively, 0,14; 7,00; 8,30; 7,27; 7,00; 4,90.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ознашвили Е. Д., Тевзадзе Г. А., Джиджешვილი Ш. И., Пертая Н. В. и др. Производство изотопов, М., Атомиздат, 1973.
2. Palco A. A., Nealey R. M., Landay L. J. Chem. Phys., 28, 214, (1958).
3. Губен-Вейль. Методы органической химии (методы анализа), М., 1967.
4. Сидоров Р. И., Аксенова Г. Г., Тимофеева В. П. и др. ЖАХ, 29, вып. 1, (1974).
5. Андрейкова Л. Г., Қоған Л. А. ЖАХ, 29, вып. 1, 133, (1974)
6. Волощук А. М. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, М., 1970.
7. Недзвецкий В. С. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, М., 1968.
8. Wrabetz, K. Sassenberg W. Z. Analyt. chem., 5, 179, 333—941, 961, РЖХ, 1961, 18D152.
9. Кудрявцева Н. А. Газовая хроматография, НИИТЭХ изд., вып. 10, 116, 1969.
10. Рудольфи Т. А., Шарарова Р. И., Лушик В. И. ЖАХ, 19, вып. 7, 903. (1964).



УДК 541.49:546.7:547.551.525.211.1:541.8

М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ,
Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ, М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ, МАРГАНЦА И МАГНИЯ С НЕКОТОРЫМИ СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Особенно большое значение для аналитической химии приобрели комплексные соединения, включающие органические лиганды, являющиеся донорами электронов и способные посредством функциональных групп осуществлять связь с металлами. Такие комплексные соединения мало растворимы в воде и пригодны для определения ионов. Одной из важных характеристик для малорастворимых соединений является произведение растворимости (ПР).

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению растворимости соединений некоторых сульфаниламидов с переходными металлами [1]. В данной работе определены произведения растворимости соединений никеля, марганца и магния с сульфадимезином, норульфазолом, сульфадиметоксином и сульфациридазином. Эти соединения практически не растворимы в воде и имеют общую формулу $MA_2 \cdot nH_2O$, где А — депротонированная молекула сульфаниламида [2, 3].

Реагенты и аппаратура. В работе использованы следующие растворы реактивов квалификации х. ч.: 0,1 М $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Ni, Mn$); 0,1 М NaA — натриевая соль сульфаниламида; $2,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ М соляная кислота. Все растворы готовились на бидистилляте. Значения pH измеряли на pH-метре типа pH-673.

Методика определения и формулы для вычисления ПР и растворимости сульфаниламидных соединений металлов при избытке одноименных ионов приведены в работе [1].

Результаты проведенных экспериментов приведены в таблицах 1—3 и на диаграмме (рис. 1).

Из таблицы 3 видно, что значения ПР для соединений никеля с сульфаниламидами имеют следующую последовательность: $SH < LH < FH < RH$, для соединений марганца — $LH < FH < SH < RH$, а для соединений магния — $FH < LH < RH$, т. е. наиболее растворимыми являются соединения с сульфациридазином. Значения ПР соединений $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Mg(II)$, а также $Co(II)$ [1] и $Cu(II)$ [1] увеличиваются в следующей последовательности $Cu < Co < Ni < Mn < Mg$. Как видно, соединения никеля менее растворимы, чем соединения марганца и магния, а наиболее растворимыми являются соединения магния. Различия в растворимости соединений вышеупомянутых металлов, вероятно, объясняются большой тенденцией к гидратации магния, а также, отчасти, марганца. Энергия гидратации Mg^{2+} и Mn^{2+} настолько велика, что их соли (особенно магния) кристаллизуются из нейтральных или из кислых водных растворов в виде достаточно устойчивых гидратов, образуя комплексные ионы $[M(OH)_6]^{2+}$.

Для образования соединений Mn^{2+} и Mg^{2+} с сульфаниламидами типа $MA_2 \cdot nH_2O$ создается нейтральная или слабо щелочная водная

Экспериментальные данные по определению произведений рас-воримости (ПР) сульфаниламидных соединений никели

| HCl моль/л | NiH ₂ | | | NiS ₂ | | | NiF ₂ | | | NiF ₃ | | |
|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | pH | [Ni ²⁺] г-ион/л | ПР | pH | [Ni ²⁺] г-ион/л | ПР | pH | [Ni ²⁺] г-ион/л | ПР | pH | [Ni ²⁺] г-ион/л | ПР |
| 2,5 · 10 ⁻² | 6,62 | 1,56 · 10 ⁻⁴ | 3,29 · 10 ⁻¹² | 6,08 | 1,73 · 10 ⁻⁵ | 1,61 · 10 ⁻¹⁴ | 6,37 | 1,63 · 10 ⁻³ | 3,17 · 10 ⁻⁸ | — | — | — |
| 1,0 · 10 ⁻² | 7,28 | 1,39 · 10 ⁻⁴ | 3,24 · 10 ⁻¹² | 6,50 | 1,60 · 10 ⁻⁵ | 1,63 · 10 ⁻¹⁴ | 6,66 | 1,09 · 10 ⁻³ | 3,30 · 10 ⁻⁸ | 7,15 | 8,49 · 10 ⁻³ | 1,88 · 10 ⁻⁷ |
| 5,0 · 10 ⁻³ | 8,01 | 1,35 · 10 ⁻⁴ | 3,23 · 10 ⁻¹² | 7,37 | 1,38 · 10 ⁻⁵ | 1,66 · 10 ⁻¹⁴ | 6,85 | 9,93 · 10 ⁻⁴ | 3,16 · 10 ⁻⁸ | 7,38 | 7,65 · 10 ⁻³ | 1,87 · 10 ⁻⁷ |
| 2,5 · 10 ⁻³ | 8,30 | 1,34 · 10 ⁻⁴ | 3,22 · 10 ⁻¹² | 8,29 | 1,31 · 10 ⁻⁵ | 1,60 · 10 ⁻¹⁴ | 6,96 | 8,74 · 10 ⁻⁴ | 3,17 · 10 ⁻⁸ | 7,65 | 7,36 · 10 ⁻³ | 1,86 · 10 ⁻⁷ |
| 1,0 · 10 ⁻³ | 8,78 | 1,32 · 10 ⁻⁴ | 3,22 · 10 ⁻¹² | 8,85 | 1,29 · 10 ⁻⁵ | 1,60 · 10 ⁻¹⁴ | 7,05 | 7,39 · 10 ⁻⁴ | 3,13 · 10 ⁻⁸ | 7,90 | 5,42 · 10 ⁻³ | 1,87 · 10 ⁻⁷ |
| 5,0 · 10 ⁻⁴ | 8,80 | 1,26 · 10 ⁻⁴ | 3,30 · 10 ⁻¹² | 9,10 | 1,22 · 10 ⁻⁵ | 1,66 · 10 ⁻¹⁴ | 7,10 | 5,94 · 10 ⁻⁴ | 3,18 · 10 ⁻⁸ | 8,01 | 5,11 · 10 ⁻³ | 1,84 · 10 ⁻⁷ |
| 2,5 · 10 ⁻⁴ | 8,89 | 1,13 · 10 ⁻⁴ | 3,28 · 10 ⁻¹² | 9,25 | 1,09 · 10 ⁻⁵ | 1,64 · 10 ⁻¹⁴ | 7,16 | 5,12 · 10 ⁻⁴ | 3,16 · 10 ⁻⁸ | 8,04 | 5,04 · 10 ⁻³ | 1,83 · 10 ⁻⁷ |
| 1,0 · 10 ⁻⁴ | 8,90 | 9,49 · 10 ⁻⁵ | 3,25 · 10 ⁻¹² | 9,34 | 7,45 · 10 ⁻⁶ | 1,67 · 10 ⁻¹⁴ | 7,63 | 4,82 · 10 ⁻⁴ | 3,16 · 10 ⁻⁸ | 8,07 | 4,65 · 10 ⁻³ | 1,79 · 10 ⁻⁷ |
| 5,0 · 10 ⁻⁵ | 8,90 | 8,10 · 10 ⁻⁵ | 3,23 · 10 ⁻¹² | 9,35 | 7,29 · 10 ⁻⁶ | 1,67 · 10 ⁻¹⁴ | 7,80 | 4,75 · 10 ⁻⁴ | 3,11 · 10 ⁻⁸ | 8,07 | 4,62 · 10 ⁻³ | 1,80 · 10 ⁻⁷ |
| 2,5 · 10 ⁻⁵ | 8,90 | 7,00 · 10 ⁻⁵ | 3,22 · 10 ⁻¹² | 9,37 | 7,07 · 10 ⁻⁶ | 1,63 · 10 ⁻¹⁴ | 7,82 | 4,64 · 10 ⁻⁴ | 3,15 · 10 ⁻⁸ | 8,07 | 4,29 · 10 ⁻³ | 1,80 · 10 ⁻⁷ |

Таблица 2

Экспериментальные данные по определению произведений растворимости (ПР) сульфаниламидных соединений марганца

| HCl моль/л | MnS ₂ | | | MnS ₂ | | | MnL ₂ | | | MnF ₂ | | |
|------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | pH | [Mn ²⁺] г-ион/л | ПР | pH | [Mn ²⁺] г-ион/л | ПР | pH | [Mn ²⁺] г-ион/л | ПР | pH | [Mn ²⁺] г-ион/л | ПР |
| 1,0 · 10 ⁻² | 6,40 | 5,64 · 10 ⁻³ | 7,91 · 10 ⁻⁹ | — | — | — | — | — | — | 7,65 | 1,89 · 10 ⁻² | 1,99 · 10 ⁻⁶ |
| 5,0 · 10 ⁻³ | 6,77 | 3,10 · 10 ⁻³ | 7,94 · 10 ⁻⁹ | 6,54 | 3,67 · 10 ⁻³ | 7,45 · 10 ⁻⁹ | 5,54 | 1,97 · 10 ⁻² | 1,50 · 10 ⁻⁶ | 7,71 | 1,83 · 10 ⁻² | 1,97 · 10 ⁻⁶ |
| 2,5 · 10 ⁻³ | 6,96 | 2,40 · 10 ⁻³ | 7,91 · 10 ⁻⁹ | 7,02 | 2,59 · 10 ⁻³ | 7,40 · 10 ⁻⁹ | 5,57 | 1,89 · 10 ⁻² | 1,48 · 10 ⁻⁶ | 7,73 | 1,34 · 10 ⁻² | 1,94 · 10 ⁻⁶ |
| 1,0 · 10 ⁻³ | 7,54 | 1,57 · 10 ⁻³ | 7,92 · 10 ⁻⁹ | 7,09 | 2,57 · 10 ⁻³ | 7,41 · 10 ⁻⁹ | 5,65 | 1,83 · 10 ⁻² | 1,52 · 10 ⁻⁶ | 7,75 | 1,19 · 10 ⁻² | 1,99 · 10 ⁻⁶ |
| 5,0 · 10 ⁻⁴ | 7,82 | 1,51 · 10 ⁻³ | 7,90 · 10 ⁻⁹ | 7,16 | 2,30 · 10 ⁻³ | 7,39 · 10 ⁻⁹ | 5,79 | 1,80 · 10 ⁻² | 1,46 · 10 ⁻⁶ | 7,76 | 1,13 · 10 ⁻² | 2,00 · 10 ⁻⁶ |
| 2,5 · 10 ⁻⁴ | 7,90 | 1,24 · 10 ⁻³ | 7,92 · 10 ⁻⁹ | 7,21 | 1,70 · 10 ⁻³ | 7,43 · 10 ⁻⁹ | 6,08 | 1,77 · 10 ⁻² | 1,49 · 10 ⁻⁶ | 7,78 | 1,11 · 10 ⁻² | 1,97 · 10 ⁻⁶ |
| 1,0 · 10 ⁻⁴ | 8,10 | 1,21 · 10 ⁻³ | 7,94 · 10 ⁻⁹ | 7,26 | 1,57 · 10 ⁻³ | 7,39 · 10 ⁻⁹ | 6,29 | 1,73 · 10 ⁻² | 1,51 · 10 ⁻⁶ | 7,80 | 9,60 · 10 ⁻³ | 2,02 · 10 ⁻⁶ |
| 5,0 · 10 ⁻⁵ | 8,12 | 1,08 · 10 ⁻³ | 7,97 · 10 ⁻⁹ | 7,27 | 1,41 · 10 ⁻³ | 7,43 · 10 ⁻⁹ | 6,45 | 1,57 · 10 ⁻² | 1,49 · 10 ⁻⁶ | 7,82 | 9,14 · 10 ⁻³ | 2,04 · 10 ⁻⁶ |
| 1,5 · 10 ⁻⁵ | 8,15 | 3,60 · 10 ⁻⁴ | 8,00 · 10 ⁻⁹ | 7,30 | 1,25 · 10 ⁻³ | 7,38 · 10 ⁻⁹ | 6,72 | 1,53 · 10 ⁻² | 1,47 · 10 ⁻⁶ | 7,83 | 9,10 · 10 ⁻³ | 1,99 · 10 ⁻⁶ |



среда (табл. 2), а для никеля, кобальта и меди — щелочная среда. Поэтому в случае магния и марганца образуются, вероятно, ионные соединения, содержащие $[M(OH)_6]^{2+}$ — катион и депротонированные молекулы сульфаниламидов — анион, а в случае никеля (а также Co и Cu [1]) — хелатные соединения, что и вызывает

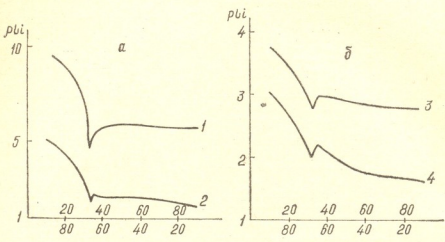


Рис. 1. Влияние общих ионов на растворимость $MS_2 \cdot nH_2O$, $M-Ni(a)$; $Mn(b)$. 1 (a), 3 (б)—растворимость, вычисленная теоретически, 2(a), 4(б)—растворимость, вычисленная по никелю и марганцу

ст различие в их растворимости. Это подтверждается и тем, что магний и марганец отчасти, как известно, образуют прочные ковалентные связи с донорными атомами кислорода (в нашем случае с водой), а никель (также кобальт и медь) — координационные соединения с азотсодержащими лигандами (в нашем случае с сульфаниламидами).

Таблица 3

ПР сульфаниламидных соединений никеля, марганца и магния

| Сульфаниламиды | ПР | | |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | Ni^{2+} | Mn^{2+} | Mg^{2+} |
| Сульфадимезин (SH) | $1,64 \cdot 10^{-14}$ | $7,94 \cdot 10^{-9}$ | — |
| Норсульфазол (LH) | $3,25 \cdot 10^{-12}$ | $1,49 \cdot 10^{-9}$ | $4,05 \cdot 10^{-4}$ |
| Сульфадимепоксин (FH) | $3,16 \cdot 10^{-9}$ | $7,41 \cdot 10^{-9}$ | $6,33 \cdot 10^{-5}$ |
| Сульфапиридазин (RH) | $1,84 \cdot 10^{-7}$ | $1,99 \cdot 10^{-6}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ |

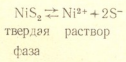
Добавление одноименного иона оказывает сильное влияние на растворимость малорастворимого электролита, способствуя более полному осаждению твердой фазы. Поэтому изучено влияние избытка ионов металла и сульфаниламида на растворимость сульфаниламидных соединений никеля и марганца. Экспериментальные данные (рис. 1) показывают, что при увеличении концентрации сульфаниламида растворимости соединений никеля и марганца уменьшаются. При увеличении же концентрации металла растворимость по теоретическим расчетам сначала уменьшается, затем становится постоянной для всех никелевых соединений, а также для $MnA_2 \cdot nH_2O (A - L^-, S^-)$ или незна-



чительно увеличивается для $MnA_2 \cdot nH_2O$ ($A = S^-, F^-$); по экспериментальным же данным растворимость сначала уменьшается, а затем значительно увеличивается для $NiS_2 \cdot 2H_2O$, $MnA_2 \cdot nH_2O$ ($A = L^-, R^-$) и заметно — для $MF_2 \cdot nH_2O$ ($M = Ni^{2+}, Mn^{2+}$), $NiA_2 \cdot nH_2O$ ($A = L^-, R^-$).

Для всех процессов осаждения большое значение имеют расчеты, выполненные на основании произведения растворимости. Из изученных нами соединений сульфадимезинат никеля — $NiS_2 \cdot 2H_2O$ (где S^- — депротонированная молекула сульфадимезина) является наиболее малорастворимым. Исходя из ПР, можно производить расчеты концентрации Ni^{2+} и S^- , дающее возможность судить об использовании осадка $NiS_2 \cdot 2H_2O$ для определения никеля и сульфадимезина.

Так как в насыщенном растворе имеет место равновесие



поэтому концентрацию металла можно найти из выражения

$$[Ni^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{ПР_{NiS_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,64 \cdot 10^{-14}}{4}} \approx 2,10^{-5} \text{ г-ион/л,}$$

(где $ПР_{NiS_2} = [Ni^{2+}][S^-]^2 = 1,64 \cdot 10^{-14}$).

Эта растворимость в 10 раз больше допустимого предела растворимости (10^{-6}). Следовательно, в весовом анализе $NiS_2 \cdot 2H_2O$ можно использовать только в том случае, если применить избыток одного из ионов при осаждении и промывании. Но при осаждении влияние отдельных ионов (Ni^{2+} и S^-) весьма неодинаково. Вероятность перехода Ni^{2+} и S^- в осадок значительно сильнее зависит от изменения концентрации сульфадимезина, чем от изменения концентрации ионов металла.

Если образование осадка сульфадимезината никеля использовать для осаждения никеля, то следует уменьшить его растворимость до 10^{-6} г-ионов никеля в 1 л. Для этого при осаждении надо ввести избыток растворимого сульфадимезината натрия. Необходимую концентрацию избытка осадителя находим из выражения произведения растворимости

$$[S^-] = \sqrt{\frac{ПР_{NiS_2}}{[Ni^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,64 \cdot 10^{-14}}{10^{-6}}} \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л.}$$

При применении сульфадимезината натрия (NaS) (мол. вес 300), достаточно взять приблизительно $300 \times 1,3 \cdot 10^{-4} = 3,910^{-2}$ г NaS на 1 л воды. Как видно, при небольшом увеличении концентрации NaS резко понижается растворимость сульфадимезината никеля. Из экспериментальных данных подтверждается, что для уменьшения растворимости $NiS_2 \cdot 2H_2O$ необходим небольшой избыток осадителя (NaS). Самый меньший избыток осадителя, например $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л вызывает уменьшение растворимости $NiS_2 \cdot 2H_2O$ от 10^{-2} моль/л до 10^{-5} моль/л.

Если осадок сульфадимезината никеля предполагается использовать для определения сульфадимезина, то надо понизить концентрацию последнего до 10^{-6} г-ионов на 1 л. Для этого необходимую концентрацию ионов никеля вычисляем по формуле

$$[Ni^{2+}] = \frac{ПР_{NiS_2}}{[S^-]^2} = \frac{1,64 \cdot 10^{-14}}{(10^{-6})^2} = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л.}$$



В растворе можно создать вышеуказанную концентрацию соли никеля (1,64.10⁻² г-ион никеля в 1л), но эксперимент показал, что увеличение концентрации никеля увеличивает растворимость NiS₂·2H₂O от 10⁻² моль/л до 10⁻¹ моль/л.

В результате исследований можно заключить, что натриевую соль сульфадимезина можно применить только для определения никеля в виде NiS₂·2H₂O.

Другие же соединения никеля, а также марганца и магния с сульфаниламидами являются значительно более растворимыми, чем NiS₂·2H₂O, и поэтому их применение в гравиметрическом анализе невозможно.

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

Поступило 11.II.1980

ა. ცაიტიშვილი, ა. შველავილი, ი. მიკაძე, ნ. შორჯოლიანი, მ. ჰრელავილი

ზოგიერთ სულფანილამიდთან ნიკელის, მანგანუმისა და მგანიუმის კომპლექსნარტების ხსნადობის ნამრავლი

რეზიუმე

ხსნადობის მეთოდით განსაზღვრულია სულფადიმეზინთან, ნორსულფაზოლთან, სულფადიმეტოქსინთან და სულფაპირიდაზინთან ნიკელის, მანგანუმისა და მგანიუმის ნაერთების (საერთო ფორმული MA₂·nH₂O) ხსნადობის ნამრავლი. ხსნადობა შესწავლილია მარილმკვას სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარში (2,5·10⁻²—2,5·10⁻⁵ მ), 25°-ზე.

შესასწავლი ნაერთების ხსნადობის ნამრავლის მნიშვნელობა 10⁻³—10⁻¹⁴-ის ფარგლებშია. დადგენილია ხსნადობის ნამრავლის ზრდის რიგი ლითონებისა (Cu<Co<Ni<Mn<Mg) და სულფანილამიდებისა (SH<LH<FH<RH) დამოკიდებულებით. განსხვავება ხსნადობაში ერთის მხრივ ნიკელის, კობალტის, სპილენძის და მეორეს მხრივ მანგანუმის, მგანიუმის ნაერთებს შორის ახსნილია ამ უკანასკნელთა ჰიდრატაციისადმი მიდრეკილებით.

შესწავლილია აგრეთვე MA₂·nH₂O ტიპის ნაერთების ხსნადობაზე საერთო იონების (ლითონებისა და სულფანილამიდების დეპროტონირებული მოლეკულების) სიჭარბის გავლენა იზომოლარული სერიის გამოყენებით. კვლევამ გვიჩვენა, რომ თეორიული და პრაქტიკული გამოთვლის შედეგები ერთმანეთს შეესაბამება. ლიგანდის კონცენტრაციის გაზრდით მცირდება ნალექის ხსნადობა, ხოლო ლითონის კონცენტრაციის გაზრდით ხსნადობა ჯერ მცირდება, შემდეგ კი უმნიშვნელოდ იზრდება.

M. G. TSKITISHVILI, A. E. SHVELASHVILI, I. I. MIKADZE,
N. B. ZHORZHOLIANI, M. V. CHRELASHVILI

SOLUBILITY PRODUCT FOR COMPLEX COMPOUNDS OF NICKEL, MANGANESE AND MAGNESIUM WITH SOME SULFANILAMIDES

Summary

Solubility products for compounds of nickel, manganese and magnesium with sulfadimesine, norsulfazole, sulfadimethoxine, sulfapyridine

with the common formula $MA_2 \cdot nH_2O$ were determined by the method of solubility. The solubility was studied in hydrochloric acid solutions of different concentration ($2.5 \cdot 10^{-2}$ — $2.5 \cdot 10^{-5}M$) at $25^\circ C$.

The values of the solubility products for the studied compounds are within 10^{-3} — 10^{-14} . The series of solubility product increase for metals was found ($Cu < Co < Ni < Mn < Mg$) and for sulfanilamides ($SH < LH < FH < RH$). The difference in solubility for compounds of nickel, cobalt, copper on the one hand, and for those of manganese, magnesium on the other one is explained by an enhanced tendency to hydration of the latter.

The effect of an excess of common ions (metals and deprotonized molecules of sulfanilamides) on the solubility of the compounds of the type $MA_2 \cdot nH_2O$ was studied with the use of an isomolar series of solutions. It is shown that theoretical calculations are in agreement with the experimental results. An increase in the ligand concentration causes a decrease in solubility of the precipitate unit when the concentration of a metal is increased, at first the solubility decreases and then slightly increases.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цкитишვილი М. Г., Микадзе И. И. Сообщения АН ГССР, 89, 3, 589, (1978).
2. Гогоришვილი П. В., Цкитишვილი М. Г. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, вып. 2, 17, 152, (1974); вып. 3, 5, (1978).
2. Цкитишვილი М. Г., Гогоришვილი П. В., Чрелашვილი М. В., Швелашვილი А. Е. Известия АН ГССР, серия химическая, 5, 1, 13, (1979).



УДК 543.842—44.46; 621, 762; 669.781

К. А. ОГАНЕЗОВ, И. А. БАИРАМАШВИЛИ, Г. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ,
М. Л. ТАБУЦИДЗЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПОРОШКАХ БОРА

В аналитической практике для решения ряда задач часто прибегают к переводу исследуемого образца в порошкообразное состояние. Способы проведения этой операции, в основном, связаны с измельчением пробы в различных диспергаторах. В результате диспергирования порошок загрязняется не только материалом диспергатора, но и газовыми примесями, которые входят в состав среды, окружающей порошок. Уровень загрязнения газовыми примесями определяется как дисперсностью порошка, так и условиями его хранения. Оказалось, что для такого поверхностноактивного материала, каковым является бор, в процессе измельчения общее содержание кислорода достигает 20—25 масс.% [1].

В аналитической литературе по бору не учитывается вклад в газо-содержание подготовительной к анализу операции и естественно, он приписывается технологическому процессу, не связанному с измельчением. В результате этого возможно также некорректное истолкование зависимости свойств материала от его химического состава.

С целью изучения поведения газовых примесей (в основном водорода) в порошкообразном боре была разработана методика определения газовых примесей.

За основу способа проведения анализа газов в боре взят разработанный ранее [2] метод. На двух идентичных установках определяются концентрации кислорода и азота в потоке газа-носителя гелия и водорода в потоке аргона. С целью увеличения чувствительности определения водорода используется термокинетический способ анализа, когда в отдельности определяется то количество водорода, которое было выделено при заданной температуре [3].

Исследуемые порошки аморфного и кристаллического бора характеризуются высокой дисперсностью (размером частиц порядка 1—2 мкм и ниже 0,5 мкм). Повышенная активность порошков во взаимодействии с окружающей средой требует проведения сушки и соблюдения определенных условий их хранения. Порошки весом 1 г высушивались на воздухе при температуре 200°C в течение 1 часа. Этого времени достаточно для того, чтобы вес порошка достиг постоянного значения. На рис. 1 показано изменение веса со временем в процессе охлаждения после высушивания порошка аморфного (кривая 1) и кристаллического (кривая 2) бора и тех же образцов в контейнере с цеолитом (кривая 3). Увеличение веса аморфного и кристаллического бора за счет адсорбции газов составляет 1,1—1,2 масс.% и 0,6—0,7 масс.%, соответственно. Следует отметить, что процессы десорбции и адсорбции при высушивании и охлаждении порошков обратимы в пределах точности взвешивания (10^{-4} г). Так как время анализа пробы на газовые примеси составляет обычно 5—8 минут, то, естественно, адсорбционная

способность исследуемых порошков ухудшает параметры анализа. Для уменьшения адсорбции бюксы с порошками бора были помещены в контейнеры с силикагелем. В этом случае изменение веса порошков аморфного и кристаллического бора в пределах точности эксперимента одинаково (рис. 1, кривая 3) и составляет 0,18 масс. %.

16885

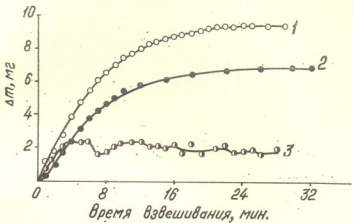


Рис. 1. Зависимость веса аморфного (кривая 1), кристаллического (кривая 2) и аморфного и кристаллического в контейнере порошков бора от времени после высушивания

О характере распределения адсорбированного газа в аморфном и кристаллическом порошках бора можно судить на основе рассмотрения термокинетических кривых экстракции водорода. На рис. 2 показаны кривые температурной зависимости выделенного водорода из порошков аморфного (кривая 2) и кристаллического (кривая 3) бора и из графитовой капсулы в процессе холостого опыта (кривая 1). Сопоставление кривых (2) и (3) на рис. 2 показывает, что кривые смещены от-

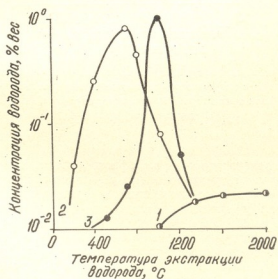


Рис. 2. Зависимость концентрации выделенного водорода от температуры нагрева порошков аморфного (кривая 2) и кристаллического (кривая 3) бора. Кривая 1 соответствует холостому опыту

Handwritten stamp: "Институт химии и физики Академии наук Грузинской ССР" (Institute of Chemistry and Physics of the Academy of Sciences of the Georgian SSR)

носительно друг друга на 300° , при этом кривая, соответствующая аморфному бору, расширена, по всей вероятности, за счет той компоненты, которая частично хемосорбирована и удаляется при более высоких температурах. Кривая, соответствующая выделению водорода из порошка кристаллического бора, сравнительно уже, что, по-видимому, связано с окклюзией водорода в кристаллической решетке бора.

Следует отметить, что отсутствие холостого опыта до температур $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривая 1) позволяет количественно оценить общее содержание водорода с большей чувствительностью, чем это возможно при использовании методики, принятой в работе [2].

По разным причинам часто необходимо проведение отжига порошков бора в различных средах до определенной температуры. С целью изучения влияния отжига на газосодержание были проведены эксперименты, результаты которых представлены на рис. 3. Кривая 1 (рис. 3) соответствует температурной зависимости концентрации водорода вы-

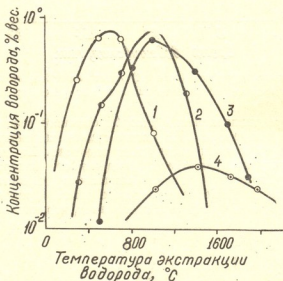


Рис. 3. Влияние отжига на термокинетические кривые исходного порошка (кривая 1), после нагрева порошка на воздухе (кривая 2) и в вакууме (кривая 3) при температуре 200°C . Отжиг порошка в вакууме при 800°C соответствует кривая 4

деленного из исходного порошка аморфного бора, а кривые 2 и 3 — концентрации водорода, выделенного из порошков после их отжига при 200°C в течение одного часа на воздухе и в вакууме, соответственно. Общее содержание водорода в этих пробах, согласно кривым 1, 2 и 3 (рис. 3), равняется 2,0, 1,6 и 1,4 масс.% соответственно. Видно, что исходный порошок аморфного бора в заметной степени насыщен водородом или же его соединениями. Отжиг порошка в вакууме и на воздухе повысил сорбционную способность порошка, что вызвало смещение кривой на 300°C . Следует отметить, что в отожженных образцах форма кривой не изменилась, а лишь сместились начало и конец на 200° при неизменном по высоте максимуме.



Высокотемпературный вакуумный отжиг обычно проводится с целью снижения содержания газов в образцах. Однако после такого отжига порошок бора становится более активным по отношению к окружающим газам, поэтому необходимо соблюдение некоторых предосторожностей при хранении, в частности, помещение образцов в герметичные контейнеры. Температурная зависимость концентрации водо-

Таблица 1
Результаты анализа газовых примесей в порошках аморфного бора

| Образец | Содержание газовых примесей, масс. % | | |
|---|--------------------------------------|---------|------|
| | кислород | водород | азот |
| Промышленный порошок аморфного бора в исходном состоянии (размер зерна < 1 мкм) | 5,30 | 2,00 | 0,08 |
| Порошок аморфного бора, отожженный в вакууме в течение 1,5 ч при 800°C | 1,05 | 0,18 | 0,05 |
| Порошок аморфного бора, отожженный в вакууме в течение 1,5 ч при 960°C | 0,90 | 0,15 | 0,05 |

рода, выделенного отожженного в вакууме при 800°C в течение 1,5 часа порошка аморфного бора, представлена на рис. 3 (кривая 4), а количественные данные общих содержаний в нем кислорода, водорода и азота приведены в таблице 1.

Институт стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 7.V.80

კ. ოგანეზოვი, ი. ბაირამაშვილი, გ. ცაგარეიშვილი, მ. ტაბუციძე

ბორის ფხვნილებში აირული მინარევების განსაზღვრა


რეზიუმე

ელემენტარული ბორის ქიმიურ შემადგენლობაზე ატმოსფერული აირის გავლენის შესასწავლად შემუშავებულია ბორში აირული მინარევების განსაზღვრის ანალიზური მეთოდი. წყალბადის განსაზღვრის მგრძობიარობის ასამაღლებლად გამოყენებულია თერმოკინეტიკური მეთოდი. ნაჩვენებია სხვადასხვა ტემპერატურაზე მოწვის გავლენა ბორის ფხვნილებში აირული მინარევების შემცველობაზე.

K. A. OGANEZOV, I. A. BAIRAMASHVILI, G. V. TSAGAREISHVILI, M. L. TABUTSIDZE

DETERMINATION OF GAS IMPURITIES IN BORON POWDERS

To take into account the degree of the effect of the surrounding atmosphere on the chemical composition of elemental boron, an analytical technique



for determination of gas impurities is suggested. The technique of thermogravimetric analysis was used to enhance the sensitivity of determination of hydrogen in powders. The role of different kinds of annealing with respect to the gas content is shown.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цома К. П., Габуния Д. Л., Кнышев Э. А., Кобяков В. А. Порошковая металлургия, 4, 148 (1975)
 2. Оганезов К. А., Байрамашвили И. А., Чепелев В. В., Михайличенко Л. И. Сообщения АН ГССР, 63, 3578 (1971).
 3. Оганезов К. А., Байрамашвили И. А. Сообщения АН ГССР, 85, 3, 657 (1977)
-



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.093.3

Е. М. БЕНАШВИЛИ, О. С. БАИДОШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

В настоящее время за рубежом и в Советском Союзе обнаружен ряд крупных месторождений цеолитов осадочного происхождения, многие из которых уже находятся в стадии промышленной эксплуатации. Последнее десятилетие характеризуется появлением значительного количества работ, посвященных изучению физико-химических и технологических свойств природных высококремнистых цеолитов и, в частности, клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов [1].

Каталитические свойства синтетических цеолитов хорошо изучены в таких реакциях как крекинг, алкилирование, изомеризация, дегидрирование и др. Синтетические цеолиты широко используются в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, так как позволяют более селективно направлять каталитические превращения с большим выходом целевых продуктов. В этом отношении значительно мало изучены природные цеолитсодержащие туфы [2, 3].

Каталитические свойства водородно-декатонированных форм природных клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов в реакциях изомеризации орто-, мета- и пара-ксилолов изучены в работах [4, 5].

Природные цеолитсодержащие туфы не исследованы в реакции дегидрирования алкилароматических углеводородов и, в частности, этилбензола в стирол.

Из природных алюмосиликатов в работе [6] исследован модифицированный хромом гумбрин для дегидрирования этил- и изопропилбензола в интервале температур 580—680°C.

Настоящая работа проведена с целью исследования каталитических свойств природных клиноптилолита и морденита месторождений ГССР и их модифицированных форм в реакции дегидрирования этилбензола в стирол. Объектами исследования являлись клиноптилолит Дзегвского месторождения (участок Хекордзула) КлХ, содержащий до 90% кристаллической фазы и морденитсодержащий туф (МТ) Болнисского района (участок Ратевани). Последний представляет собой витро-кристаллокластический туф зеленого цвета с содержанием кристаллической фазы морденита около 50%. Из КлХ и МТ были приготовлены следующие модифицированные формы: декатонированные (ДкКлХ и ДкМТ) — обработкой природных образцов 2 и соляной кислотой в течение трех часов при комнатной температуре; обогащенные железом и хромом формы (FeКлХ и CrКлХ) были получены методом ионного обмена из растворов. Кроме того приготовлены окисные катализаторы с использованием природных цеолитов в качестве носителей — $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ДкКлХ}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{МТ}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ДкКлХ}$. Последние были получены пропиткой носителей нитратами хрома и железа с последую-

шим прокаливанием до 650°. Ниже приводится содержание Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в готовых катализаторах: $Cr_2O_3/ДкКлХ - Cr_2O_3 - 9,5\%$ ($Cr - 6,49\%$); $Fe_2O_3/ДкКлХ - Fe_2O_3 - 10,8\%$ ($Fe - 7,56\%$); $Cr_2O_3/МТ - Cr_2O_3 - 10,2\%$ ($Cr - 6,98\%$). Ионообменные формы содержали: $CrКлХ - Cr_2O_3 - 0,91\%$ ($Cr - 0,69\%$); $FeКлХ - Fe_2O_3 - 3,68\%$ ($Fe - 2,58\%$).

Химический состав природного и декатионированного клиноптилолита приведен в таблице 1.

Таблица 1
Химический состав природного и декатионированного клиноптилолита

| Образцы клиноптилолита | Химический состав, вес % | | | | | | | SiO_2/Al_2O_3 (мол.) |
|------------------------|--------------------------|-----------|-----------|------|------|---------|--------|------------------------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | |
| КлХ | 72,89 | 13,92 | 1,39 | 3,22 | 1,94 | 5,36 | 1,20 | 8,9 |
| ДкКлХ | 78,88 | 12,85 | 1,19 | 2,33 | 1,18 | 2,51 | 1,03 | 10,4 |

Использовался этилбензол квалификации ЧДА, который был хроматографически чистым. Опыты ставились в проточной атмосферной установке в интервале температур 600–650°, при соотношении углеводород: катализатор — 1:3, с применением объемных скоростей 0,4–1,0 час⁻¹.

В таблице 2 приведены данные, полученные при 640° и объемной скорости 0,6 час⁻¹. В этих условиях без применения катализатора наблюдалось образование 4,0–5,7% стирола и 2,6–3,6% — в сумме бензола и толуола в катализаторах.

Таблица 2
Результаты дегидрогенизации этилбензола на природных и модифицированных цеолитах. Температура 640°С, объемная скорость 0,6 час⁻¹, соотношение углеводород: катализатор—1:3.

| №№ | Катализаторы | Выход жидкого катализата, вес. % | Конверсия, вес. % | Состав жидкого катализата, вес. % | | | | Стирол на пропущенный этилбензол, вес. % | Селективность, вес. % |
|-----|-----------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--------|------------|--------|--|-----------------------|
| | | | | бензол | толуол | Этилбензол | стирол | | |
| 1 | Природный КлХ | 93,8 | 29,8 | 3,7 | 4,3 | 74,8 | 17,2 | 16,1 | 54,0 |
| 2* | — | 93,2 | 29,7 | 4,9 | 4,1 | 75,4 | 15,6 | 14,5 | 48,8 |
| 3 | ДкКлХ | 94,0 | 32,7 | 10,1 | 6,5 | 71,6 | 11,8 | 11,1 | 33,9 |
| 4* | — | 93,9 | 26,8 | 6,3 | 4,4 | 78,0 | 11,3 | 10,6 | 39,6 |
| 5 | FeКлХ | 95,0 | 25,1 | 6,2 | 4,5 | 78,9 | 10,4 | 9,9 | 39,4 |
| 6* | — | 95,3 | 22,8 | 5,3 | 4,2 | 81,0 | 9,5 | 9,1 | 39,9 |
| 7 | CrКлХ | 94,0 | 26,5 | 5,8 | 3,3 | 78,2 | 12,7 | 11,9 | 44,9 |
| 8* | — | 93,8 | 25,6 | 6,3 | 2,8 | 79,3 | 11,6 | 10,9 | 42,6 |
| 9 | $Cr_2O_3/ДкКлХ$ | 86,4 | 47,3 | 5,5 | 6,6 | 61,0 | 27,5 | 23,8 | 50,3 |
| 10* | — | 86,2 | 40,5 | 3,5 | 3,8 | 69,0 | 23,7 | 20,4 | 50,4 |
| 11 | $Fe_2O_3/ДкКлХ$ | 94,2 | 23,3 | 3,7 | 2,4 | 81,4 | 12,5 | 11,8 | 50,6 |
| 12* | — | 94,1 | 24,3 | 3,6 | 2,5 | 80,4 | 13,5 | 12,7 | 52,3 |
| 13 | Природный МТ | 84,5 | 39,0 | 5,2 | 4,4 | 72,2 | 18,2 | 15,4 | 39,5 |
| 14 | ДкМТ | 81,1 | 47,0 | 10,5 | 8,5 | 65,4 | 15,6 | 12,7 | 27,0 |
| 15 | $Cr_2O_3/МТ$ | 79,8 | 69,7 | 18,0 | 15,7 | 38,0 | 28,3 | 22,6 | 32,4 |

* Средние результаты, полученные после 10-ти циклов работы катализатора с регенерацией.



Состав жидкого катализата анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ—8МД, на колонке 200/3М диаметром 0,2 см, заполненной 2,25% ДМОДА (диметилгексадециламиний) вермикулита, 3,75% — бентона — 245 и 7,4% вазелинового масла на хроматоне N—AW зернением 0,1—0,125 мм. Температура колонки 82°, испарителя 150°, детектор по теплопроводности, газ-носитель — азот.

Из экспериментальных данных видно (см. табл. 2), что наибольшее количество стирола в катализате и на пропущенный этилбензол образуется в присутствии окисных катализаторов $Cr_2O_3/ДкКлХ$ и Cr_2O_3/MT (27,5—28,3%), но селективность значительно выше в случае $Cr_2O_3/ДкКлХ$ (50,3%). Низкая селективность Cr_2O_3/MT (32,4%) обусловлена протеканием побочной реакции деалкидирования этилбензола. Природа носителя значительно влияет на направление и интенсивность побочных реакций. Так, при почти одинаковом содержании окиси хрома в катализаторах (9,5 и 10,2%) в случае Cr_2O_3/MT реакция деалкидирования протекает в большей степени с образованием бензола и толуола до 34%, тогда как в присутствии $Cr_2O_3/ДкКлХ$ суммарное количество продуктов деалкидирования не превышает 11,5%. Состав газа, полученного в случае морденитсодержащих катализаторов (ДкМТ и Cr_2O_3/MT), также подтверждает вышесказанное. В этом случае газ содержит (в объемн. %) меньше водорода (80—84%) и больше метана (8,2—12,0%), тогда как в присутствии $Cr_2O_3/ДкКлХ$ содержание водорода в газе достигает 88—90%, а метана — значительно меньше (4—7%). В состав газа входит также небольшое количество этилена (2,6—3,1%). Общий выход газа на окисных катализаторах колеблется в пределах 6—10 вес. %.

Таким образом, можно заключить, что клиноптилолитсодержащий туф в основном способствует разрыву C — H связи, тогда как морденитсодержащий туф наряду с дегидрированием вызывает крекинг с расщеплением C — C связи в боковой цепи с образованием бензола и толуола.

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

Поступило 16.VII.80

О. ზანაზვილი, ო. ზაიდურგშილი

მათემატიკის ინსტიტუტის კატალიზური თვისებების გამოკვლევა
ათილეტის მონიტორინგის და მონიტორინგის რეაქციები

რეზიუმე

შესწავლილია კლინოპტილოლით- და მორდენიტზე შემცველი ტუფებისა და მათი მოდიფიცირებული ფორმების კატალიზური თვისებები ეთილბენზოლის დეალკილირების რეაქციაში. ნაჩვენებია, რომ რეაქციის ოპტიმალურ პირობებში ქრომის ჟანგის შემცველი კატალიზატორები — $Cr_2O_3/ДкКлХ$ და Cr_2O_3/MT სტიროლის შედარებით მაღალი (27,5—28,3%) გამოსავლიანობით ხასიათდებიან. ამასთან ერთად $Cr_2O_3/ДкКлХ$ უფრო მაღალ სელექტიურობას ამჟღავნებს (50,3%), ვიდრე Cr_2O_3/MT (32,4%), რადგან ამ უკანასკნელზე უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს ეთილბენზოლის დეალკილირების თანამდე რეაქცია.

STUDIES OF CATALYTIC PROPERTIES OF ZEOLITE CONTAINING
 TUFFS IN THE REACTIONS OF ETHYLBENZENE DEHYDRATION

Summary

Tuffs containing clinoptilolite and mordenite and their modified forms have been studied in the reaction of ethylbenzene dehydration. It is shown that under the optimum conditions of experiment (640°, volume rate of 0.6 hour⁻¹, the ratio of hydrocarbon to catalyst is 1:3) the maximum yield of styrene in catalyzate reaches 27.5—28.3% on oxide catalysts Cr₂O₃/DkClX and Cr₂O₃/MT, however, by selectivity they considerably differ. The highest selectivity of the studied catalysts is in the case of natural clinoptilolite (54.0%) and Cr₂O₃/DkClX (50.3%). The modified tuff containing mordenite to a great degree causes side reactions of ethylbenzene dealkylation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве, Тбилиси, изд. ГрузНИИТИ ГКНТ СМ ГССР, 1978.
2. Сб. Клиноптилолит, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1977.
3. Сб. Природные цеолиты, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1979.
4. Parr J., Miklosy E., Czagaп. E, Acta phys. et chem. Szeged, 24, № 1.—2, 251, 1978.
5. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщения. АН ГССР, 101, № 2, 349, (1981)
6. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О. ДАН СССР, 173, № 4, 841 (1967).



УДК 678.675:547.792

М. К. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Г. Л. БЕРЕСТНЕВА, А. Ж. ТАОВА, А. Л. РУСАНОВ,
Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ, Я. В. ГЕНИН, В. В. КОРШАК

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ(БЕНЗДИ (S-ТРИАЗОЛОПИРИМИДИНОВ)) МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ

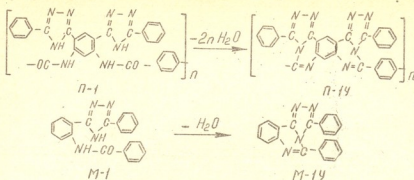
Поиски путей получения полимеров с повышенной термостойкостью привели к созданию полигетероариленов «блок-лестничного» типа [1], к которым, в частности, относятся поли(бензди (S-триазолопиримидины)) [2].

Низкомолекулярные аналоги этих соединений характеризуются более высокой термической устойчивостью по сравнению с другими высококонденсированными системами, содержащими S-триазольные циклы [3]. Как было показано [2], наиболее целесообразным методом получения этих полимеров является постадийный процесс, включающий образование полиамидов и реакцию термической внутримолекулярной полициклизации преполимера.

Вторая стадия процесса осуществляется в твердой фазе. Как отмечалось ранее [3—6], специфической особенностью таких процессов является «предельный» характер конверсии в изотермических условиях проведения процесса и, в связи с этим, трудности достижения степени циклизации полимера, близкой к 100%-ной.

Известно, что наличие в цепи макромолекулы даже незначительного количества линейных незациклизованных фрагментов приводит к снижению термической устойчивости полимера [7]. Поэтому важнейшей задачей получения полигетероариленов этим методом является выяснение причин «предельного» характера конверсии и поиски путей достижения степени циклизации близкой к 100%-ной.

Поскольку на основании результатов анализа термического поведения модельных соединений [3] можно было прогнозировать для полимеров аналогичной химической структуры очень высокую термическую устойчивость как на воздухе, так и в инертной среде, представлялось целесообразным исследование закономерностей термической полициклодегидратации преполимеров. Данная работа посвящена изучению закономерностей реакции термической внутримолекулярной циклодегидратации поли[o-(S-триазолил) амида] — II—I и его низкомолекулярного аналога 3-фенил-5 (o-бензамидофенил) — S-триазола — M—1:



Исследование процесса циклодегидратации проводили с помощью ИК-спектроскопии и газовой хроматографии [8].

Исследование ИК-спектров продуктов М—1 и М—1с показало, что процесс циклообразования сопровождается исчезновением максимумов поглощения в области $1610 - 1670 \text{ см}^{-1}$, приписываемых карбонилам амидных связей, и $2800 - 3200 \text{ см}^{-1}$, характерных для колебаний групп NH-амида и S-триазольного цикла, и проявлением новых максимумов поглощения в области 1380 см^{-1} , характерных для третичного атома азота S-триазолохиназолинового цикла [9]. Контроль за ходом термического превращения проводили с помощью разработанной ранее методики [8].

Реализация высоких степеней циклизации преполимера связана с проведением процесса при температурах, близких к температуре размягчения целевых полигетероциклов [6]. Однако такие температурные условия проведения реакции часто оказываются крайне жесткими, т. к. могут сопровождаться термическим распадом реакционноспособного фрагмента.

В связи с этим было проведено изучение сравнительной термической устойчивости низкомолекулярных соединений, моделирующих амидные звенья преполимера и бенз [ди (S-триазолопиримидиновые)] звенья в конечном полимере в условиях, аналогичных проведению процесса. Как следует из результатов сравнительного газохроматографического анализа летучих продуктов, образующихся в условиях изотермического нагрева в среде аргона (время выдержки 10 мин), 3-фенил-5-(о-бензамидофенил)-S-триазоле, процесс циклодегидратации наблюдается лишь при температурах, превышающих T пл. исходного вещества (524 К) (рис. 1, а). При дальнейшем подъеме температуры до 653 К регистрировалось выделение CO_2 , что свидетельствует о процессах деструкции этого соединения, обусловленных гидролизом амидной связи вследствие взаимодействия с водой, образующейся в результате циклодегидратации, выше 673 К появляются следы N_2 и H_2 . При дальнейшем повышении температуры наблюдается выделение бензола. 3,5-дифенил-S-триазол [4,3—С] хинозолин, моделирующий гетероциклический фрагмент цепи макромолекулы, устойчив до 723 К выше этой температуры в составе летучих продуктов наблюдается выделение N_2 , H_2 и C_6H_6 .

Из сопоставления полученных результатов следует, что реакция циклодегидратации в условиях ее проведения не осложняется вторичными процессами. Отдельные навески М—1, свободные от сорбционной влаги, подвергались изотермическому нагреву (1—6 часов) в среде аргона, в диапазоне температур $473 - 513 \text{ К}$ непосредственно в мик-

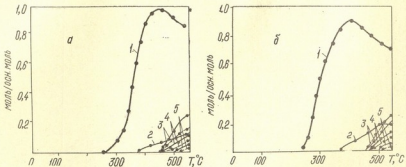


Рис. 1. Состав летучих продуктов, образующихся при прогреве в аргоне: а) М-1 и М-1с (пунктир) б) П-1 и П-1с (штрих). Время прогрева 10 минут. 1— H_2O , 2— H_2 , 3— CO_2 , 4— C_4H_4 , 5— N_2

рореакторе, соединенном с газовым хроматографом. Во всех случаях нам не удалось зарегистрировать никаких летучих веществ. После таких термических воздействий все образцы исследовались с помощью ИК-спектроскопии. Во всех случаях спектр образцов был идентичен исходному. Сопоставляя результаты ИК-спектроскопии с данными ДТА и ТГА, характеризующими термическое поведение М-1 в динамических условиях подъема температуры, а также с результатами газохроматографического анализа летучих, можно считать, что образование S-триазолохиназолинового цикла наблюдается практически лишь выше $T_{пл}$. Исходя из этого, можно полагать, что пространственное положение функциональных групп в кристаллах 5-фенил-3-(о-бензамидофенил)-S-триазола таково, что они испытывают определенные стерические трудности, препятствующие циклообразованию в твердой фазе.

Кинетические кривые реакции термической внутримолекулярной циклодегидратации 5-фенил-3-(о-бензамидофенил)-S-триазола, представленные в координатах $\lg \frac{A_0}{A_\tau} \sim f(\tau)$ (A_0 — содержание исходного вещества, A_τ — содержание его к моменту реакции τ), полулогарифмическая анаморфоза, — как видно из рис. 2, прямые, проходящие через начало координат. Это позволяет считать, что реакция циклодегидратации подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Величина энергии активации E составила 62,2 кдж/моль.

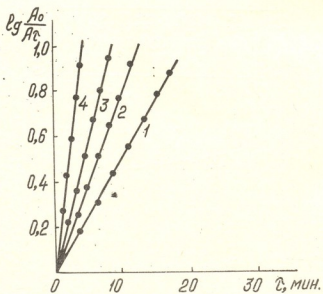


Рис. 2. Кинетические кривые термической дегидратации М-1 в координатах $\lg \frac{A_0}{A_\tau} \sim f(\tau)$. Температура, °К—1—543,2—
— 563,3—583,4—603° К

Образование бенз[ди(S-триазолопиримидинового)] цикла, как следует из результатов газохроматографического анализа летучих, образующихся при изотермическом нагревании преполимера в широком диапазоне температур (рис. 1, б), ИК-спектроскопии (в спектре пре-



полимера, прогретого в течение 6 часов, лишь при 533°К появляется полоса 1380 см⁻¹), а также данных ДТА и ТГА, регистрируется лишь в области температур 533 К. Интересно отметить, что как следует из результатов термомеханических испытаний преполимера аморфной структуры, в этой же температурной области наблюдается расстекловывание преполимера. Это дает основание полагать, что образование конфигурации реакционного фрагмента, близкой к переходному состоянию реакции, связано с необходимостью пространственных перестроек в положении функциональных групп, реализуемых в твердом полимерном веществе лишь выше $T_{ст}$.

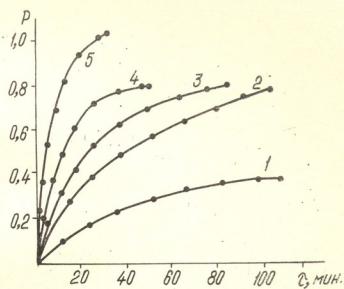


Рис. 3. Кинетические кривые полициклодегидратации П—1. Температура, К 1—553, 2—563,3—574, 4—593

На рис. 3 приведены кинетические кривые реакции термической внутримолекулярной полициклизации преполимера. Характер функциональной зависимости $P \sim f(\tau)$ аналогичен наблюдавшимся ранее при циклизации других орто-замещенных полиамидов [4, 5], т. е. степень циклизации макромолекул увеличивается с ростом температуры реакции и носит «предельный» характер. Такой характер течения процесса циклизации поли[*o*-(S-триазолил)амида принципиально отличается от закономерностей реакции превращения низкомолекулярного аналога этого преполимера. Различие обусловлено главным образом участием в реакции макромолекул, имеющих четко выраженные конфигурационные, конформационные и надмолекулярные структурные характеристики, отличающие их от низкомолекулярных аналогов. Действительно, образование циклических фрагментов в цепи макромолекулы сопровождается уменьшением числа связей, способных к внутреннему вращению, перераспределением межзатомных расстояний, неизбежно приводящих к изменению конформации макромолекул, увеличивающих жесткости. Исходя из результатов, можно было предположить, что реализация степени циклизации, близкой к 100%-ной, обеспечивается при проведении процессов в температурной области размягчения образующегося полигетероарилена. Однако, как следует из рентгеновских данных, образующийся поли[бензди (S-триазолопиримидин)] был

частично кристаллическим (рис. 4). В связи с этим при термомеханических испытаниях был использован полимер аморфной структуры, полученный переосаждением из серной кислоты. Согласно данным термомеханических испытаний его температура размягчения составляла 553 К, что находится в хорошем соответствии с данными ДТА. Однако при проведении реакции полициклизации поли[о-(S-триазолил)]-амида в этой температурной области степень циклизации составляла 80%. Дальнейшее повышение температуры реакции до 573 К сопровождалось лишь увеличением скорости циклодегидратации, а величина «предельно» достигаемой степени циклизации оставалась практи-

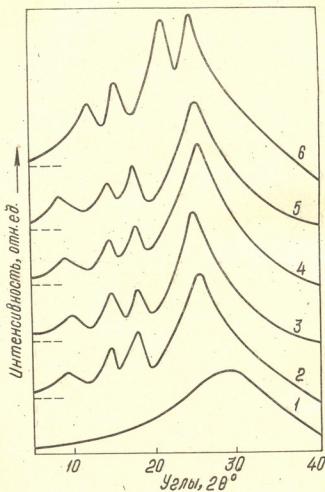


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1—аморфный П—1. 2—исходный П—1, 3—полимера, полученного термической полициклизацией при 553,4—563,5—573,6 К—П—1ц

чески неизменной (рис. 3). Увеличение температуры реакции до 583 К обеспечивало реализацию степени циклизации, близкой к 100%-ной, при более высоких температурах реакции наблюдалась интенсификация деструкционных процессов.

С целью выяснения причин такого течения процесса нами было проведено сравнительное изучение структурно-химических превраще-



ний в этом диапазоне температур. Как показали результаты рентгеновского анализа, исходный преполимер обладал кристаллической структурой, степень кристалличности его составляла 20% (рис. 4). Степень кристалличности полимеров разноразветвленного строения, полученных при температурах реакции 553, 563 и 573 К во всех случаях на промежуточных и завершающих стадиях реакции оставалась неизменной и составляла также 20%. Неизменность количественного содержания кристаллической фазы позволяет считать, что в данных условиях циклизация протекает только в аморфной фазе, а функциональные фрагменты, входящие в кристаллическую фазу в исходном преполимере, являются практически дезактивированными. Исходя из полученных данных, можно ожидать, что достижение степени циклизации, близкой к 100%-ной, связано с проведением процесса при температурах, превышающих $T_{пл}$ кристаллической фазы преполимера. Температура плавления кристаллической фазы преполимера была определена методом сканирующей калориметрии (с применением дифференциального сканирующего калориметра типа ДСМ—2) и составляла 583 К. Как видно из кинетических кривых (рис. 3) проведение реакции при 593 К приводило к реализации степени превращения, близкой к 100%-ной. Анализ результатов исследования процесса циклогидратации макромолекул поли[(S-триазолил)амида] позволяет считать, что трудности достижения высоких степеней циклизации в поли[бензди(S-триазолопиримидине)] обусловлены наличием кристаллической фазы в преполимере, формируемой на первой стадии реакции.

ИК-спектры сняты на приборе UR—20, в таблетках с KBr. Динамический термогравиметрический анализ образцов проводили на воздухе с помощью дериватографа фирмы Паулик, Паулик и Эрдей при скорости подъема температуры 4,5°/мин. и 25°/мин. Анализ летучих при термических превращениях осуществляли с помощью газового хроматографа по методике [8]. Для газохроматографического анализа были применены детектор по теплопроводности, колонки, наполненные Порапаком «е», длиной 2,0 м для разделения H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 , N_2 , H_2O . Газ-носитель — аргон. Температура колонок 373°K; расход газа-носителя 40 мл/мин. Дифрактограммы образцов получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН—1 с использованием $Cu-K\alpha$ — излучения, фильтрованного Ni. Образцы готовили холодным прессованием, толщина таблеток составляла 100 мк. Определение степени кристалличности проводилось с точностью $\pm 5\%$ по методике [10].

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР.

Поступило 16.VII.80

Институт элементоорганических
соединений АН СССР.

ა. კირილაშვილი, ზ. ზარმახანი, ა. ტაოვა, ა. რუსანოვი, თ. ჯაფარიძე, ი. ბაქინი, ვ. კორვაკი

თარგმნილი მუხრანის უნივერსიტეტის მედიცინის ფაკულტეტის (S-ტრიზოლოპირიმინების) ფარმაცეუტიკული კვლევის განყოფილებაში

რეზიუმე

შესწავლილია თერმომდგრადი „ბლოკ-კიბისებური“ პოლიპეტეროარილენების პოლი[ბენზდი(S-ტრიზოლოპირიმინების)] თერმული მყარფაზური 21. Серия химическая, т. 7, № 4

პოლიკონდენსაციით წარმოქმნის კანონზომიერებანი. თერმული შიგამოლეკულური ციკლოდეჰიდრატაცია შესწავლილია პოლი [0-(S-ტრიაზოლ) ამიდის] და მისი დაბალმოლეკულური ანალოგის, 3-ფენილ-5-(0-ბენზამიდოფენილ)-S-ტრიაზოლის საფუძველზე ი. წ.-სპექტროსკოპიისა და აირადი ქრომატოგრაფიის მეთოდების გამოყენებით.

ნაჩვენებია, რომ ციკლოდეჰიდრატაციის პროცესი მიმდინარეობს მხოლოდ ლობის ტემპერატურაზე მაღლა. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდა იწვევს CO_2 , N_2 , H_2 და C_6H_6 -ის გამოყოფას დესტრუქციული რეაქციების შედეგად.

შესწავლილია როგორც პოლიმერის, ასევე შესაბამისი მოდელოური ნაერთის თერმული შიგამოლეკულური ციკლოდეჰიდრატაციის რეაქციის კინეტიკა. დადგენილია, რომ პროცესი ექვემდებარება პირველი რიგის რეაქციათა კანონზომიერებებს. ნაჩვენებია, რომ ციკლიზაციის ხარისხი ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით ნაჩვენებია, რომ ციკლიზაციის მაღალი ხარისხის მიღწევის სიძნელე გაპირობებულია პრეპოლიმერში კრისტალური ფაზის არსებობით.

M. K. KERESLIDZE, G. L. BERESTNEVA, A. ZH. TAOVA, A. L. RUSANOV
T. K. DJASHIASHVILI, YA. V. CENIN, V.V. KORSHAK

STUDIES OF REGULARITIES OF FORMATION OF POLY [BENZDI(S-TRIAZOLOPYRIMIDINES)] BY THERMAL SOLID PHASEPOLYCONDENSATION

Summary

The formation of thermally stable polyheteroarylenes of the "block-ladder" type, poly[benzdi(S-triazolopyrimidines)], was studied by the method of thermal intramolecular polycyclization of a prepolymer.

The process of thermal intramolecular cyclodehydration of the prepolymer of poly [0-(S-triazolyl) amide] and its low molecular analog tri-phenyl-5 (0-benzamidophenyl) s-triazole was studied by means of IR-spectroscopy and gas chromatography. It was found that the process of cyclodehydration was observed at the temperatures over that of the starting substance melting. At a further temperature increase volatile substances such as CO_2 , N_2 , H_2 and C_6H_6 liberation was detected showing the process of destruction.

The kinetics of the reaction of thermal intramolecular cycle dehydration was studied. It was established that cycle dehydration obeys the regularities of the first order. It is shown that the degree of macromolecules cyclization increases with increasing temperature.

According to the analysis data it is shown that the difficulties of reaching high degrees of cyclization are, probably, caused by presence of the prepolymer crystal phase.



1. Русанов А. Л. Успехи химии, 48, 115 (1979).
2. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kerese lidse M. K., Lekae T. V. *Macromolecules*, 9, 626, (1976).
3. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Микадзе А. А., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Лекае Т. В. *Изв. АН СССР*, 1382 (1977).
4. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С. *Высокомолек. соед.* А13, 2006 (1971).
5. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якубович В. С., БразГ. И., Якубович А. Я., Праведников А. Н. *Высомолек. соед.*, А9, 1917 (1967).
6. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П., Еремينا Г. В., Крылова В. В. *Высокомолек. соед.*, 16А, 1714 (1974).
7. Коршак В. В. *Химическое строение и температурные характеристики полимеров*, М., изд. «Наука», 376, 1970.
8. Коршак В. В., Хомутов В. А., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. *Высокомолекулярн. соед.*, А15, 2662, (1973).
9. Коршак В. В., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Журавлева И. В., Гитис С. С., Вулах Е. Л., Иванова В. М. *Химия гетероцикл. соед.*, 11, 1574 (1975).
10. Hermans P. H., Weidinger A. *Macromol. Chem.*, 24, 44(1961).

ფიზიკური ქიმიკური

УДК 536.7.206.1

დ. შ. ცაგარეიშვილი, ტ. დ. აბაშიძე

კ ვიკრუს რასკეტი ტემპერატური დებაი იონიუხ
 ნეორგანიკური კრისტილიუხ პო ფორმული
 ლინდემანი

ვ ბსოვე თეორიი პლავლენი კრისტილიუხ, რაზრახოთანი ლინდემანი [1], ლეჟიტი პოლოჟენიე ი თო, კო პრი ტემპერატური პლავლენი ამპლიტუდი კოლებანიი ატომი ვ რეშეტკე დოსტიგაიუტი ნეკოტორი კრიტიკური დოლი (ρ) რასოთენიი მეჟდუ რავნოვსენიუხი პოლოჟენიუხი სოსედიუხი ატომი, ვსლედსთვიე კეო კრისტილი სთავნიტი მეხანიკური ნესთაბილნიუხი. დალეე ინი პრედიპოლოჟილ, კო ველიკინა პარამეტრი ρ იდინაკოვა დლი ვსეხ იზოტროპნიუხი მონოატომნიუხი ტვერდუხი ტელე. ნა ბსოვანიი ელემენტარნიუხი ალგებრაიკური პრეობრაზონიი ლინდემანი უსთავნილ სვსჟე კარაქტერიტიკური კრისტილიუხი ეინსთეინოვსკი ტვერდო ტელე (ν_E) ს ეო ტემპერატური პლავლენი (T_m) ვ ვიდე სლედოუიტი პროსტი ფორმული

$$\nu_E = C_d \frac{T_m^{1/2}}{M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3}}, \tag{1}$$

იდე M_{at} ი V_{at} — სოოთვესთენიუხი γ — ატომნიი მასა ი γ — ატომნიი ბოჟე კრისტილი; C_d — კონსტანიტი, ვკლუკოაიუტი პარამეტრი ρ.

უჩიტივაჟი სოოთენიი ν_E = 0,75 ν_D [2] ი Θ = (h/k) ν_D [2], გდე ν_D — მასიმალნიი კრისტილიუხი ატომი, Θ — კარაქტერიტიკური ტემპერატური დებაი [3], h ი k — პოსთაინიე პლანკი ი ბოლცმანი, ვსთავსვსჟე მეჟდუ Θ ი T_m ტვერდუხი ტელე ბოჟიუხი ვრეჟაიუტი ურავნიუხი [4,5].

$$\Theta = K_d \frac{T_m^{1/2}}{M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3}}, \tag{2}$$

გდე K_d — კონსტანიტი ლინდემანი; კრისტილიუხი კონსტანიტი პოდიბრახეტი ემპირიკური პუტიე იზ სოოთენიი (2), ისპოლუჟი პრი ეთო ნაიდენიე ტოკნიუხი მეთოდი (ვ კრისტილიუხი, პო ველიკინე თეპლოეკოტი კრისტილიუხი ნა ბსოვანიი ზაკონი T³ დებაი [3] ილი პო ეო უპრუგი კარაქტერიტიკური) ველიკინე Θ რაზლიკნიუხი კრისტილიუხი. ვრეჟაჟი T_m ვ K, M_{at} — ვ γ ი V_{at} — ვ სმ³/გ-ატომ, ვ ნასთავნიე ვრეჟე Θ იზ (2) ვიკრისტილიუხი სო სლედოუიტი კრისტილიუხი კოეფიციენტიუხი [5]

$$\Theta = 137 \frac{T_m^{1/2}}{M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3}} \tag{3}$$

ვნიკრისტილიუხი, კო კონსტანიტი K_d ვსთავნიტი თოლკო იტი ტიპი კრისტილიუხი სტრუქტური ვეშტეხი [4—6]. იდინაკო ნედავნიე ისლედოვანი [7—9] კონსტანიტი K_d პოკაჟალი, კო ინი თაკჟე რაზლიკნიი დლი კრისტილიუხი

лов с одинаковой структурой, но отличающейся природой химической связи. При этом следует отметить, что для согласования величин, рассчитанных по формуле (2), с опытными, часто приходится пользоваться разными числовыми коэффициентами, нередко отличающимися в 2 раза [10]. Авторы работы [11] провели тщательную проверку закона плавления Линдемана и пришли к выводу, что из формулы (3) не представляется возможным получить надежные значения температуры Дебая твердых тел даже со сходной структурой и типом химической связи.

Из вышесказанного очевидно, что представляет интерес модифицировать формулу Линдемана с целью увеличения точности вычисленных с ее помощью величин Θ . В ряде работ [12—15] выполнены исследования в направлении модернизации формулы (2). В частности, эмпирическим путем найдено [12], что константа K_d является функцией теплоемкости вещества. Сделано заключение [14], что из формулы (2) лучше всего определяется рентгеновская характеристическая температура кристаллов. В [2, 9, 15] теоретическим путем установлено, что константа K_d зависит от коэффициента упаковки атомов, определяемого из соотношения $a = V/Nr^3$, где r — межатомное расстояние, а N — число Авогадро.

В [2, 9, 15—17] проведены исследования с целью подведения определенной теоретической основы под полуэмпирическое уравнение (2) Линдемана и получения числового значения коэффициента K_d .

В данной работе предпринята попытка в рамках приближения $\Theta = f(T) = \text{const}$ дать достаточно строгое теоретическое обоснование формулы (2) Линдемана на базе полученных в [18] квазиротационных соотношений и найти теоретическое выражение для константы K_d , позволяющее обосновать числовое значение эмпирического коэффициента в формуле (3); произведено также модифицирование уравнения (2) с целью увеличения точности вычисленных значений Θ . При этом ограничили рассмотрением устойчивых вплоть до температуры плавления ионных неорганических кристаллов (содержащих анионы H^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-}), спектр частот которых может быть аппроксимирован с одной характеристической температурой Дебая. Исключались из рассмотрения кристаллы с температурой плавления $T_m < 500$ K.

В [18] квазиротационным путем найдено, что при температуре плавления кристаллов справедливо соотношение

$$\gamma_m \alpha_m T_m = 1/4, \quad (4)$$

где γ_m — параметр Грюнайзена [16], α_m — термический коэффициент их объемного расширения; при этом индексом «m» в соотношении (4), а также в нижеприведенных формулах, обозначены свойства веществ при температуре их плавления.

Определим α_m из термодинамического уравнения Грюнайзена [16]

$$\alpha_m = \gamma_m C_{\text{рат}}^m / V_{\text{ат}}^m B_s^m, \quad (5)$$

где $C_{\text{рат}}^m$ — γ -атомная изобарная теплоемкость кристалла, а B_s^m — его адиабатический модуль объемной упругости.

Подставляя α_m из (5) в (4), находим

$$B_s^m = 4\gamma_m^2 C_{\text{рат}}^m T_m / V_{\text{ат}}^m. \quad (6)$$

Воспользуемся формулой Дебая [3], выражающей связь кристаллов с их упругими характеристиками

$$\Theta = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} f(\sigma_m) \frac{(V_{ат}^m)^{1/6} (B_s^m)^{1/2}}{M_{ат}^{1/2}}, \quad (7)$$

где $f(\sigma_m)$ — функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ_m (протабулирована в [19]).

Подстановка в (7) взамен B_s^m его значения из (6) и использование аппроксимаций $V_{ат} = f_1(T) = \text{const} = V_{ат}^m$ и $\sigma = f_2(T) = \text{const} = \sigma_m$ приводят к следующему уравнению

$$\Theta = 2 \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} \gamma_m (C_{рат}^m)^{1/2} f(\sigma) \frac{T_m^{1/2}}{M_{ат}^{1/2} V_{ат}^{1/3}} \quad (8)$$

Сопоставляя соотношения (2) и (8), легко находим теоретическое выражение для константы Линдемана

$$K_L = 2 \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} \gamma_m (C_{рат}^m)^{1/2} f(\sigma) \quad (9)$$

Таким образом, согласно (9) константа Линдемана является функцией параметра Грюнайзена, значения теплоемкости кристалла при температуре плавления и коэффициента Пуассона. Формула (9) позволяет определить числовое значение константы K_L . С этой целью воспользуемся следующими аппроксимациями (справедливыми для подавляющего большинства ионных неорганических кристаллов): $\gamma_m = 2,0$ [18], $C_{рат}^m = 7,25$ кал/г—атом. К [20] и $\sigma = 0,30$ [21], которой согласно данным [19] соответствует $f(\sigma) = 0,759$. Учитывая при этом значения фундаментальных констант $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ дж. сек, $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$ дж. К⁻¹, $N = 6,02252 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ и соотношение $1 \text{ кал} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{сек}^{-2}$ из выражения (9) находим $K_L = 133 \text{ см} \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-5/6}$; как видим, полученное из (9) на основании вышеупомянутых аппроксимаций, теоретическое числовое значение константы K_L весьма близко к эмпирической величине, фигурирующей в соотношении (3). Следовательно, уравнение (2) можно рассматривать как частный случай более общего теоретического выражения (8).

С целью модернизации соотношения (8) было произведено исследование выражения (9), вследствие чего эмпирическим путем установлено, что константа K_L является функцией температуры плавления кристалла и произведения $\eta_k \cdot \eta_a$, где η_k и η_a — соответственно формальные заряды катиона и аниона в соединении. При этом функциональная зависимость $K_L = f(T_m, \eta_k, \eta_a)$ имеет вид

$$K_L = K_m (\eta_k \cdot \eta_a)^{1/8} / T_m^{1/6}, \quad (10)$$

где K_m — коэффициент пропорциональности.

Комбинируя соотношения (8), (9) и (10), получаем

$$\Theta = K_m \frac{(\eta_k \cdot \eta_a)^{1/8} T_m^{1/3}}{M_{ат}^{1/2} V_{ат}^{1/3}}. \quad (11)$$



Сопоставление вычисленных по формулам (3), (12) и экспериментальных величин Θ для некоторых ионных неорганических кристаллов

| Кристалл | $M_{ат}$ | $V_{ат}$ см ³ /2—ат | T_m К [20, 25] | $\Theta_{эк}$, К | Θ К рас. (3) | Δ_1 % | Θ К рас. (12) | Δ_2 % |
|---------------------------------|----------|-----------------------------------|---------------------|-------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| LiH | 3,98 | 4,84 | 961 | 1156 [26] | 1263 | +9,3 | 1145 | -1,0 |
| LiF | 12,97 | 4,9 | 1123 | 735 [23] | 750 | +2,0 | 662 | -9,9 |
| LiCl | 21,05 | 10,15 | 883 | 391 [23] | 409 | +4,6 | 376 | -3,8 |
| LiBr | 43,42 | 12,5 | 823 | 248 [23] | 257 | +3,6 | 239 | -3,6 |
| LiI | 66,92 | 16,5 | 718 | 176 [23] | 176 | 0,0 | 167 | -5,1 |
| NaF | 20,99 | 7,5 | 1270 | 472 [23] | 544 | +15,3 | 470 | -0,4 |
| NaCl | 29,22 | 13,5 | 1074 | 321 [23] | 349 | +8,7 | 310 | -3,4 |
| NaBr | 51,45 | 16,1 | 1023 | 208 [23] | 242 | +16,3 | 217 | +4,3 |
| NaI | 74,98 | 20,45 | 933 | 157 [23] | 160 | +1,9 | 146 | -7,0 |
| KF | 29,05 | 11,50 | 1130 | 314 [23] | 378 | +20,4 | 333 | +6,1 |
| KCl | 37,28 | 18,75 | 1045 | 224 [23] | 273 | +15,3 | 244 | +8,9 |
| KBr | 59,51 | 21,65 | 1013 | 172 [23] | 203 | +18,0 | 182 | +5,8 |
| KI | 83,01 | 26,55 | 958 | 124 [23] | 156 | +25,8 | 142 | +14,5 |
| RbF | 52,23 | 18,1 | 1048 | 224 [23] | 235 | +4,0 | 208 | -7,1 |
| RbCl | 60,47 | 21,6 | 988 | 162 [23] | 199 | +22,8 | 180 | +11,1 |
| RbBr | 82,70 | 24,7 | 953 | 129 [23] | 150 | +24,0 | 145 | +12,4 |
| RbI | 106,19 | 29,9 | 913 | 103 [23] | 129 | +25,2 | 119 | +15,5 |
| CsF | 75,96 | 21,15 | 956 | 158 [27] | 175 | +10,8 | 159 | +0,6 |
| CsCl | 84,18 | 21,3 | 918 | 159 [23] | 163 | +2,5 | 149 | -6,3 |
| CsBr | 106,40 | 24,0 | 909 | 136 [23] | 139 | +2,2 | 127 | -6,6 |
| CsI | 129,91 | 28,8 | 894 | 114 [23] | 117 | +2,6 | 107 | -6,1 |
| TlCl | 119,91 | 17,2 | 702 | 125 [23] | 129 | +3,2 | 123 | -1,6 |
| TlBr | 142,14 | 19,1 | 733 | 115 [23] | 117 | +1,7 | 110 | -4,5 |
| AgCl | 171,66 | 12,9 | 725 | 162 [28] | 185 | +14,2 | 176 | +8,6 |
| AgBr | 93,89 | 14,5 | 691 | 136 [23] | 152 | +11,8 | 146 | +7,4 |
| AgI | 117,39 | 20,7 | 831 | 116 [29] | 133 | +14,7 | 123 | +6,0 |
| CuBr | 71,73 | 15,2 | 761 | 183 [30] | 180 | -1,6 | 170 | -7,1 |
| CaF ₂ | 26,03 | 8,2 | 1691 | 515 [21] | 547 | +6,2 | 492 | -4,5 |
| SrF ₂ | 41,87 | 9,8 | 1573 | 380 [31] | 405 | +6,6 | 365 | -3,9 |
| BaF ₂ | 58,45 | 11,97 | 1593 | 282 [32] | 312 | +10,6 | 284 | +0,7 |
| CdF ₂ | 50,13 | 7,83 | 1383 | 337 [33] | 362 | +7,4 | 337 | 0,0 |
| PbF ₂ | 81,73 | 9,9 | 1097 | 221 [34] | 233 | +5,4 | 226 | +2,3 |
| PbI ₂ | 153,66 | 24,95 | 685 | 99 [35] | 99 | 0,0 | 104 | +5,1 |
| MgO | 20,16 | 5,61 | 3073 | 913 [21] | 950 | +4,1 | 843 | -7,7 |
| ZnO | 40,69 | 7,17 | 2248 | 415 [21] | 527 | +27,0 | 493 | +18,8 |
| BeO | 12,51 | 4,18 | 2803 | 1280 [36] | 1273 | -0,5 | 1147 | -10,4 |
| CaO | 28,04 | 8,5 | 2873 | 605 [37] | 679 | +12,2 | 610 | +0,8 |
| NiO | 42,36 | 5,49 | 2233 | 577 [27] | 564 | -2,3 | 528 | -8,0 |
| SrO | 51,81 | 10,3 | 2733 | 401 [37] | 456 | +13,7 | 455 | +13,5 |
| BaO | 76,67 | 13,4 | 2198 | 291 [27] | 308 | +5,8 | 289 | -0,7 |
| MnO | 35,47 | 6,85 | 2058 | 533 [27] | 549 | +3,0 | 521 | -2,3 |
| CoO | 37,47 | 5,82 | 2078 | 513 [27] | 567 | +10,5 | 537 | +4,7 |
| PbS | 119,63 | 15,95 | 1383 | 230 [21] | 185 | -19,6 | 187 | -18,7 |
| ZnS | 48,72 | 11,9 | 2048 | 334 [38] | 390 | +16,8 | 370 | +10,8 |
| ZnSe | 72,17 | 13,7 | 1798 | 284 [39] | 286 | +0,7 | 278 | -2,1 |
| ZnTe | 96,49 | 17,1 | 1563 | 210 [39] | 214 | +1,4 | 212 | +1,0 |
| CdSe | 95,68 | 16,83 | 1537 | 181 [36] | 215 | +18,9 | 214 | +18,2 |
| CdTe | 120,00 | 20,5 | 1364 | 161 [38] | 169 | +5,0 | 172 | +6,8 |
| PbTe | 167,40 | 20,0 | 1193 | 177 [40] | 135 | -23,7 | 141 | -20,3 |
| HgSe | 139,78 | 17,0 | 1043 | 151 [41] | 146 | -3,3 | 155 | +2,6 |
| HgTe | 164,10 | 20,3 | 823 | 142 [38] | 112 | -21,1 | 124 | -12,7 |
| Al ₂ O ₃ | 20,39 | 5,12 | 2303 | 1020 [21] | 846 | -17,1 | 829 | -18,7 |
| V ₂ O ₃ | 29,98 | 6,16 | 2243 | 634 [42] | 647 | +2,1 | 640 | +0,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 31,94 | 6,24 | 1730 | 646 [21] | 548 | -15,2 | 563 | -12,8 |
| Ti ₂ O ₃ | 28,76 | 6,25 | 2403 | 715 [43] | 681 | -4,8 | 663 | -7,3 |
| Bi ₂ Te ₃ | 160,15 | 20,37 | 1040 | 165 [44] | 128 | -22,4 | 143 | -13,3 |
| TiO ₂ | 26,63 | 6,25 | 2193 | 772 [21] | 676 | -12,4 | 692 | -10,4 |
| NbO ₂ | 41,64 | 6,96 | 2356 | 565 [45] | 540 | -4,4 | 546 | -3,4 |



| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------------------------|--------|------|------|----------|-----|-------|-----|-------|
| ThO ₂ | 132,02 | 8,8 | 3273 | 290 [46] | 331 | +14,1 | 317 | +9,3 |
| SiO ₂ | 20,03 | 7,56 | 1883 | 585 [21] | 677 | +13,6 | 711 | +21,5 |
| FeCr ₂ O ₄ | 31,98 | 6,95 | 2543 | 701 [21] | 639 | -8,8 | 602 | -14,1 |
| BaTiO ₃ | 46,65 | 8,48 | 1978 | 477 [21] | 437 | -8,4 | 440 | -7,8 |
| MgAl ₂ O ₄ | 20,32 | 5,60 | 2408 | 874 [21] | 837 | -4,2 | 796 | -8,9 |
| M ₂ SiO ₄ | 20,10 | 6,05 | 2163 | 736 [21] | 781 | +6,1 | 774 | +5,2 |
| Fe ₃ O ₄ | 33,08 | 6,36 | 1870 | 632 [21] | 557 | -11,9 | 552 | -12,7 |

Таблица 2

Сопоставление данных, характеризующих точность вычисления Θ по формулам (3) и (12)

| Относительная погрешность | $\Delta_1 > 10\%$ | $\Delta_2 > 10\%$ | $\Delta_1 > 15\%$ | $\Delta_2 > 15\%$ | $\Delta_1 > 20\%$ | $\Delta_2 > 20\%$ |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Число соединений | 30 | 19 | 18 | 7 | 9 |

С использованием известных точных значений Θ некоторых ионных неорганических кристаллов на основании выражения (11) подобрано усредненное значение константы K_m , вследствие чего модифицированное уравнение (11) можно записать в окончательном виде

$$\Theta = 390 \frac{(\eta_k \cdot \eta_a)^{1/8} T_m^{1/3}}{M_{ат}^{1/2} V_{ат}^{1/3}} \quad (12)$$

В таблице 1 сопоставлены рассчитанные по формулам (3), (12) и экспериментальные величины температуры Дебая ($\Theta_{эк}$) некоторых ионных неорганических кристаллов. Под $\Theta_{эк}$ подразумеваются значения Θ , вычисленные по теплоемкости кристалла на основании закона T^3 Дебая или рассчитанные по его упругим характеристикам с помощью описанных в [22, 23] различных методов. Необходимые для расчета $V_{ат}$ рассмотренных соединений значения их плотностей были почерпнуты в справочнике [24], а также в тех периодических изданиях, из которых брались величины их $\Theta_{эк}$. При расчете Θ двойного оксида в качестве η_k в формуле (12) подставлялось усредненное значение зарядов положительных ионов.

В результате анализа данных таблицы 1 находим, что средние отклонения $\bar{\Delta}_1$ и $\bar{\Delta}_2$ рассчитанных по формулам (3) и (12) величин Θ от $\Theta_{эк}$, вычисленные по соотношениям $\bar{\Delta}_1 = \sum \Delta_1 / n$ и $\bar{\Delta}_2 = \sum \Delta_2 / n$, где n — число рассмотренных соединений, соответственно равны $\pm 10\%$ и $\pm 8\%$, а максимальные — Δ_1 (макс.) = +27% и Δ_2 (макс.) = +21%. О точности формул (3) и (12) можно также судить по данным таблицы 2, составленной на базе таблицы 1.



Исходя из данных таблиц 1 и 2, можно заключить, что при модернизации соотношения (3) в виде уравнения (12) повышается точность расчета температуры Дебая ионных кристаллов по их температурам плавления. Следует отметить, что достигнутая при этом точность расчета величин Θ является вполне достаточной для удовлетворительной оценки на их основе различных термических и других свойств ионных неорганических кристаллов в широком интервале температур на основании полученных в [18] квазитермодинамических соотношений.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 17.VII.80

დ. ცაბაჩიშვილი, თ. აბაშიძე

ონური არორგანული კრისტალების დეაის ტემპერატურის ლინდემანის ფორმულით გაანგარიშების საკითხისათვის

რეზიუმე

კვაზითერმოდინამიკური მეთოდით თეორიულად დასაბუთებულია ლინდემანის ცნობილი ნახევრად ემპირიული ფორმულა, რომელიც გამოხატავს ზეარი სხეულების დეაის ტემპერატურის (Θ) კავშირს მათი ლლობის ტემპერატურის სიდიდესთან.

მიღებულია თეორიული გამოსახულება ლინდემანის კონსტანტისათვის (K_L) და გამოთვლილია მისი რიცხვითი მნიშვნელობა, რომელიც კარგად ეთანხმება ემპირიული გზით დადგენილ სიდიდეს.

ნაოვნია, რომ იონური არორგანული კრისტალებისათვის კონსტანტა K_L წარმოადგენს მათი ლლობის ტემპერატურისა, კატიონისა და ანიონის მუხტების ნამრავლის ფუნქციას. აღნიშნული აპროქსიმაციის ბაზაზე მოდიფიცირებულია ლინდემანის ფორმულა, რის შედეგადაც მიღწეულია გაანგარიშებული Θ -ს მნიშვნელობების სიზუსტის გაზრდა.

ნაჩვენებია, რომ მოდიფიცირებული განტოლებით დეაის ტემპერატურის გაანგარიშების ცდომილება უმეტესი განხილული იონური არორგანული კრისტალებისათვის შეადგენს $\pm 10\%$, ხოლო მაქსიმალური ცდომილება არ აღემატება 22% -ს.

D. SH. TSAGAREISHVILI, T. D. ABASHIDZE

ON CALCULATIONS OF DEBYE TEMPERATURE OF IONIC INORGANIC CRYSTALS BY LINDEMANN FORMULA

Summary

The known semiempirical Lindemann formula giving the relationship between the Debye temperature (Θ) of solids and their melting point is substantiated theoretically by a quasi thermodynamic method.

A theoretical expression for Lindemann constant (K_L) is obtained and its numerical value is calculated, the latter is in good agreement with the value of K_L found in empirical way.



It is found that the constant K_L for ionic inorganic crystals is a function of their melting point and the product of cation and anion charges. On the basis of this approximation Lindemann formula is modified and as a result the accuracy of the calculated values of Θ is improved.

It is shown that the error of Θ calculations by the modified equation is $\pm 10\%$ for most considered ionic inorganic crystals. The maximum error does not exceed 22% .

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Lindemann F. A. Phys. Zeitsh., II, 609, (1910).
2. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, изд. И.-Л., М., 1962.
3. Debye P. Ann. Phys., (4), 39, 789, 1912.
4. Blackman M. Handbuch der Physik, Kristallphysik I, 7 (1), 325—382, Berlin, 1955.
5. Вейсс Р. Физика твердого тела, Атомиздат, М., 1968.
6. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура, «Мир», М., 1969.
7. Gupta N. P. Solid State Commun., 13, 69, 1973.
8. Martin C. J., O'Connor D. A. J. Phys. C: Solid state Phys., 10, 18, 3521 (1977).
9. Serban M. Rev. Roum. Chim., 23, 7, 1013, 1978.
10. Ощерин Б. Н. Порошковая металлургия, I, II, 1962.
11. Singh A. K., Sharma P. K. Canad. J. Phys., 46, 1677 (1968).
12. Нешпор В. С. Физика металлов и металловедение, 7, 559, 1959.
13. Ощерин Б. Н. В сб. Редкоземельные металлы и их соединения, Наукова думка, Киев, 1970.
14. Михальченко В. П., Лотоцкий В. Б. Физика твердого тела, 13, 2048, (1971).
15. Ощерин Б. Н. Изв. вузов СССР. Физика, 2, 73, (1972).
16. Grüneisen E. Ann. Phys., 39, 257, 1912.
17. Gilvarry J. J. Phys. Rev., 102, 2, 308 (1956).
18. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1977.
19. Soga N., Anderson O. L. J. Am. Ceram. Soc. 49, 318, 1966.
20. Kubaschewski O., Alcock C. V. Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Oxford-N. Y., 1979.
21. Андерсон О. В. в кн. Физическая акустика, т. 3, ч. Б, Динамика решетки, под ред. У. Мезона, изд. «Мир», М., 1968.
22. Алерс Дж. В кн. Физическая акустика, т. 3, ч. Б, Динамика решетки, под ред. У. Мезона, изд. «Мир», М., 1968.
23. Федоров Ф. И., Быстрова Т. Г. Кристаллография, 11/3, 368, (1966).
24. Hodgman Ch. D., West R. S., Selby M. Hand Book of Chemistry and Physics 37th ed., Cleveland., Ohio, (1955—1956).
25. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, Металлургиядат, М., 1963.
26. Terras Christiane. Rapp. CEA, № 4409, 6, (1973).
27. Subhadra K. G., Sirdeschmukh D. V. Indian J. Pure and Appl. Phys., 16, 693, (1978).
28. Donecker J., Phys. status solids, 37, 275, (1970).
29. Burley G. J. Phys. Chem. Solids, 25, 629, (1964).
30. Thakur K. P. J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1433, (1976).
30. Gerlich D. Phys. Rev., 136, № 5 A, A1366, (1964).
32. Gerlich D. Phys. Rev., 135, № 5 A, A1331, (1964).



33. Alterovitz S., Gerlich D. Phys. Rev. B1, 10, 4136, (1970).
 34. Wasilik J. H., Wheat M. L. J. Appl. Phys. 36, 3, 791, (1965).
 35. Sears W. M., Morrison J. A. J. Phys. Chem. Solids, 40 7, 503, (1979).
 36. Cline C. F., Dunegan H. L., Henderson G. W. J. Appl. Phys., 38, 4, 1944 (1967).
 37. Gmelin E. Zeit. Naturf., 24a, 11, 1794, (1969).
 35. Векilов Ю. X., Русаков А. П. Физика твердого тела, 13, 1157, (1971).
 39. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел., изд. «Наука», М., 1974.
 40. Houston B., Strakna R. E., Belson H. S. J. Appl. Phys., 39, 8, 3913, (1968).
 41. Lehoczky A., Nelson D. A., Whitsett Ch. R. Phys. Rev., 188, 3, 1069, (1969).
 42. Андрианов Г. О., Дричко И. Л. Физика твердого тела, 18, 1392, (1976).
 43. Bennett J. G., Sladek R. J. 1974 Ultrasonic Symp. Proc. Milwaukee, Wisc., 1974, N. Y. 517—518, (1974).
 44. Jenkins J. O., Rayne J. A., Ure R. W. Phys. Rev., B, 5, 8, 3171, (1972).
 45. Wenger L. E., Keesom P. H. Phys. Rev., B: Solid State, 15, 12, 5953, (1973).
 46. Alim, Nagels P. Phys. status solids, 21, 1, 113, (1967).
-



УДК 543.42:538.615

В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, Л. П. ШИШКИН

СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C СПИРОХРОМЕНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА. СЛАБОПОЛЬНАЯ ЧАСТЬ СПЕКТРА

Ранее [1] были рассмотрены спектральные характеристики ядер углерода спирохроменов индолинового ряда, образующих сильнополюсную часть спектра. Это были ядра углерода, образующие четыре связи. Исключение составило ядро углерода в положении 2,2', резонансная линия которого находится в слабополюсной части спектра.

Слабополюсная часть спектров ЯМР ^{13}C спирохроменов состоит из линий поглощения sp^2 -гибридизированных ядер углерода (исключение составляет упомянутое ядро в положении 2,2') и несколько более сложна для интерпретации чем сильнополюсная часть из-за близких значений химических сдвигов резонансных линий. Целесообразно начать обсуждение проведенного нами отнесения линий поглощения к резонансной линии ядра 2,2'. Сигнал резонансного поглощения этого ядра имеет малую интенсивность из-за слабого ЯЭО и должен проявляться в более сильном поле по сравнению с сигналами резонансного поглощения ядер углерода в положениях 9' и 10, а также в более сильном поле, чем линии поглощения ядер в положениях 8' (дезэкранирующее влияние азота) и 9 (влияние кислорода), так как все перечисленные ядра углерода находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии. Эти положения позволяют легко распознать сигнал резонансного поглощения указанного ядра в спектре.

Рассмотрение химического сдвига этого ядра в зависимости от изменений распределения электронной плотности в молекуле спирохромена при введении различных заместителей заслуживает особого внимания, т. к. электронная плотность на данном ядре непосредственно должна быть связана с вероятностными характеристиками фотохромного перехода, происходящего при разрыве С—О связи.

Для незамещенных в хроменовой части молекулы соединений химический сдвиг сигнала резонансного поглощения ядра углерода в положении 2,2' практически не зависит от природы растворителя и от числа атомов углерода в радикале R и составляет 104,4–104,7 м. д. Введение заместителя R_1 сдвигает сигнал поглощения рассматриваемого ядра в слабое поле приблизительно на 2,5 м. д. Введение заместителя R_2 приводит к аналогичному эффекту, причем в случае замещения на нитрогруппу сдвиг сравнительно небольшой и зависит от природы радикала R (приблизительно 2 м. д. для алкильных радикалов вне зависимости от их массы и порядка 5 м. д. для фенольного радикала). Наибольшее изменение химического сдвига наблюдается, когда в качестве заместителя R_2 выступает бром (смещение составляет 7,5 м. д.). Для дизамещенных в хроменовой части молекул спирохроменов химический сдвиг ядра углерода в положении 2,2' изме-



няется относительно незамещенных соединений меньше (порядка 5 м. д.), причем, введение таких заместителей как бром и хлор в зависимости от их положения (R_1 или R_2) уже не оказывает такого влияния на положение линии как при монозамещении в положении, соответствующем радикалу R_2 .

В индолиновой части молекулы для ядер углерода в положениях 4', 5', 6', 7', 8' и 9' незамещенных спирохроменов корректное отнесение положения резонансных линий можно провести на основании литературных данных по спектрам ЯМР ^{13}C индола и метилиндолов [2]. Здесь приведены наблюдаемые химические сдвиги для незамещенного в хроеновой части спирохромена и химические сдвиги для 1,2-диметил-индола (в скобках).

| | | |
|-----|--------|---------|
| 4'— | 120,2— | (120,0) |
| 5'— | 121,6— | (120,7) |
| 6'— | 119,9— | (119,6) |
| 7'— | 106,9— | (109,2) |
| 8'— | 137,0— | (137,0) |
| 9'— | 128,6— | (128,9) |

| | | |
|---|--------------------------------|---|
| { | 6— R_2 —8— R_1 —2H—хромен— | } |
| | —2—спиро—2'—1'—R—3', 3'— | |
| | диметил—индолин | |

Приведенные экспериментальные данные получены для раствора спирохромена в дейтерохлороформе, дейтеробензоле и дейтероацетоне. Следует отметить, что в дейтероацетоне линии незначительно (порядка 0,5 м. д.) сдвигаются в слабое поле за исключением резонансной линии ядра углерода в положении 8', которая изменяет свое положение на +4 м. д.

С ростом числа атомов углерода в алкильном радикале R, а также при введении заместителей в хроеновую часть молекулы спирохромена наблюдаются изменения в положениях резонансных линий. Однако, благодаря характерному изменению химических сдвигов линий резонанса ядер углерода хроеновой части молекул спирохроменов (отмеченному ниже при обсуждении отнесения этих линий), в большинстве случаев удается корректно отнести резонансные линии ядер углерода индолиновой части молекул спирохроменов и выделить некоторые закономерности.

Для ядер углерода в положениях 7' и 9' наблюдаются незначительные изменения химических сдвигов (порядка $\pm 0,5$ м. д.); несколько больше изменяется химический сдвиг для резонансных линий ядер в положениях 4', 5' и 6'. Химический сдвиг ядра углерода в положении 8' возрастает как с увеличением массы алкильного радикала R, так и при введении заместителей в хроеновую часть молекулы, за исключением бромзамещения в положении заместителя R_2 , когда наблюдается уменьшение химического сдвига.

В хроеновой части молекулы отнесение резонансных линий положения, соответствующих ядрам углерода в положениях 5, 6, 7 и 8, проводилось при помощи сравнительного анализа спектров незамещенных в хроеновой части спирохроменов со спектрами моно- и дизамещенных соединений. При этом за основу анализа были приняты следующие закономерности, отмеченные во многочисленных литературных источниках, наиболее полный обзор которых приводится в [3]:

а) Резонансные сигналы четвертичных ядер углерода значительно меньше по интенсивности сравнительно с сигналами третичных ядер углерода. Смещение положения резонансного сигнала ядра углерода, образующего связь с бромом, должно быть направлено в сильное поле относительно бензола, а для образующего связь с хлором — в слабое. Причем, в обоих случаях изменение химического сдвига может



достигать нескольких м. д. Большое (порядка десятков м. д.) смещение положения резонансной линии может наблюдаться для ядра углерода, связанного с нитрогруппой (смещение в слабое поле).

б) Дезэранирующее влияние атома кислорода может привести к смещению резонансной линии ядра в положении 9 в слабое поле на несколько десятков м. д. относительно бензола, а для ядра углерода в положении 8 можно ожидать обратного эффекта — смещения положения линии порядка 10 м. д. в сильное поле относительно бензола.

в) Положения резонансных линий ядер углерода, находящихся в орто- и мета-положениях относительно галоген-заместителя, изменяются; причем, можно ожидать большего сдвига в слабое поле для орто-ядра при бром-замещении по сравнению с изменением положения резонансной линии мета-ядра и меньшего для орто-ядра при хлор-замещении по сравнению со сдвигом мета-ядра.

г) Для нитрозамещенных соединений может происходить сдвиг резонансной линии в сильное поле для ядра углерода, находящегося в орто-положении относительно нитрогруппы, и в слабое поле — для ядра в пара-положении.

Эти соображения позволили строго отнести резонансные линии ядер углерода в положениях 5, 6, 7, 8, 9 и 10, рассматривая только спектры незамещенных и мономещенных в хромоновой части молекул спирохромонов, причем, отмеченные в пунктах в) и г) закономерности служили только для проверки правильности отнесения линий.

Установлено, что изменения химических сдвигов ядер углерода в положениях 5, 6, 7 и 8 удовлетворительно коррелируют (даже количественно) с аналогичными изменениями химических сдвигов для мономещенных бензолов [4—6], чего нельзя сказать относительно поведения химических сдвигов ядер углерода в положениях 9 и 10.

Химический сдвиг ядра углерода в положении 10, связанный с эффектом, упомянутым в пункте б), и влияние винильной группы, практически не изменяется ни при каких модификациях структуры молекул спирохромонов, что можно объяснить на основании грубой модели, рассмотренной ниже при обсуждении химических сдвигов ядер углерода в положениях 3 и 4.

Резонансная линия ядра углерода (положение 9) проявляется в наиболее слабом поле, что, по всей видимости, обусловлено дезэранирующим влиянием атома кислорода. Для ароматических ядер углерода количественные данные о дезэранирующем влиянии кислорода можно найти в работах [5, 6]. Химический сдвиг ядра углерода в положении 9 мало зависит от числа ядер углерода в радикале R для всех спирохромонов и от вида растворителя для незамещенных в хромоновой части молекул. Введение в качестве заместителя нитрогруппы в ортоположении относительно рассматриваемого ядра ($R_1=NO_2$) вызывает изменение химического сдвига на -8 м. д. Качественно и количественно это значение согласуется с данными литературы о влиянии нитрогруппы на химические сдвиги в замещенных ароматических системах [5]. При введении нитрогруппы в пара-положении ($R_2=NO_2$) изменение химического сдвига согласуется с литературными данными только качественно, т. к. наблюдается сильная зависимость изменения химического сдвига от растворителя ($\approx +2$ м. д. для растворов в дегте-рохлороформе $\approx +10$ м. д. в дейтеробензоле). Зависимость химического сдвига от растворителя для ядра в положении 9 обнаружена также для бром-замещенных молекул спирохромонов в том случае, если заместитель находится в пара-положении относительно рассматриваемого ядра. Для растворов в дегтерохлороформе химический сдвиг изменяется примерно на $-3,5$ м. д., что качественно и количественно согласуется с величиной, ожидаемой на основе литера-



турных данных; но для растворов в дейтеробензоле наблюдается качественно адекватное, хотя и гораздо большее изменение химического сдвига (≈ -8 м. д.) ядра углерода в положении 9. Для дизамещенных в хромоновой части молекул зависимости химического сдвига ядра углерода в положении 9 от вида растворителя не наблюдается.

Отмеченные факты можно объяснить следующим образом. Если допустить, что дипольный момент молекулы спирохромена при введении полярных заместителей в хромоновую часть изменяется очень существенно (по сравнению с дипольным моментом для незамещенной в хромоновой части молекулы), то независимость химического сдвига ядра углерода в положении 9 от растворителя при орто-замещении относительно него объясняется тем, что заместителю пространственно экранирует это ядро от взаимодействия с магнитоаннизотропным растворителем. Это положение подтверждается наблюдаемой зависимостью химических сдвигов ядер углерода в положениях 5 и 6 от растворителя

Таблица 1а
Химические сдвиги ядер углерода индолиновой части

| № | Заместители | | | Растворитель | Положение ядра | | | | | | | | |
|----|-----------------|-----------------|----|--------------|-----------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | R ₁ | R ₂ | R | | α группа | 2,2' | 3' | 4' | 5' | 6' | 7' | 8' | 9' |
| 1 | H | H | Me | ДХ | 26,2 | 104,4 | 52,0 | 120,2 | 121,6 | 119,6 | 106,9 | 137,0 | 128,6 |
| 2 | H | H | Me | ДБ | 26,1 | 104,7 | 52,0 | 120,4 | 121,8 | 119,7 | 107,3 | 137,1 | 128,4 |
| 3 | H | H | Me | ДА | | 104,5 | 52,1 | 120,9 | 122,1 | 119,9 | 107,5 | 141,0 | 129,3 |
| 4 | H | H | Бу | ДХ | 25,8 | 104,4 | 51,8 | 119,7 | 121,3 | 119,7 | 106,9 | 147,5 | 128,5 |
| 5 | Br | H | Пр | ДХ | 25,6 | 107,5 | 51,9 | 120,1 | 120,9 | 119,7 | 107,0 | 145,9 | 128,5 |
| 6 | H | Br | Пр | ДХ | 26,0 | 111,6 | 51,6 | 119,9 | 122,0 | 119,3 | 106,5 | 134,6 | 128,6 |
| 7 | NO ₂ | H | Бу | ДХ | 25,0 | 107,0 | 52,0 | 122,1 | 123,4 | 119,6 | 106,7 | 146,7 | 128,7 |
| 8 | H | NO ₂ | Пр | ДХ | 26,0 | 106,7 | 52,3 | 122,0 | 122,4 | 121,4 | 106,6 | 146,2 | 128,9 |
| 9 | Br | NO ₂ | Пр | ДХ | 26,1 | 109,4 | 52,1 | 122,3 | 123,6 | 120,5 | 106,9 | 146,5 | 128,3 |
| 10 | NO ₂ | Cl | Бу | ДХ | 25,6 | 107,5 | 52,1 | 120,9 | 122,9 | 121,6 | 106,9 | 146,9 | 128,7 |
| 11 | H | NO ₂ | Пр | ДБ | 26,0 | 106,2 | 52,7 | 121,7 | 122,7 | 121,7 | 107,0 | 153,8 | 128,2 |
| 12 | H | Br | Пр | ДБ | 26,0 | 111,8 | 52,0 | 120,2 | 122,5 | 119,2 | 106,8 | 133,9 | 128,4 |
| 13 | H | NO ₂ | Фе | ДХ | 26,2 | 109,2 | 51,7 | | | | 106,9 | 147,1 | |
| 14 | Br | NO ₂ | ДБ | ДБ | 26,0 | 108,6 | 52,3 | 120,7 | 122,0 | 120,1 | 107,1 | 145,8 | 128,7 |

Обозначения: Me—метил, Пр—пропил, Бу—бутил, Пе—пентил, Фе—фенил, ДБ—дейтеробензол, ДХ—дейтерохлороформ, ДА—дейтероацетон.

и независимостью для химического сдвига ядра в положении 7, которое также пространственно экранируется заместителем от взаимодействия с молекулами растворителя. При замещении в пара-положении относительно ядра в положении 9 пространственно экранированными от взаимодействия с растворителями оказываются ядра в положениях 5, 6 и 7, что и объясняет наблюдение эффектов растворителя именно для химического сдвига ядра в положении 9. Независимость химического сдвига ядра в положении 10 не противоречит изложенному, т. к. в любом случае это ядро пространственно экранировано ядрами водорода, связанными с ядрами углерода в положениях 4 и 5.

Химические сдвиги ядер углерода олефинового типа (в положениях 3 и 4) были легко определены выделением соответствующих линий после отнесения всех остальных резонансных линий. Значения химических сдвигов (119 м. д. для ядра углерода в положении 3 и 130 м. д. для ядра в положении 4) меньше, чем соответственные сдвиги в стироле [7], что, по всей видимости, обусловлено уменьшением сопряжения по всей ароматической системе по сравнению со стиролом. Положения линий поглощения рассматриваемых ядер олефинового типа мало зависят от изменения радикала R и замещения в хромоновой части. Рас-

смазривая фрагмент молекулы спирохромена как замещенный стирол (хотя это и очень грубое приближение), можно установить на основании ряда литературных данных [7, 8] независимость химических сдвигов ядер углерода олефинового типа от замещений в хроеновой части. Согласно этим данным, в рассматриваемом случае изменения химического сдвига могут наблюдаться только для ядра в положении 3 и только при замещении в пара-положении относительно ядра ароматической системы, с которыми образует связь винильная группа, т. е. в данном случае в положении 6, а молекулы спирохроменов, замещенных таким образом, нами не рассматривались.

Таблица 16

Химические сдвиги ядер углерода хроеновой части

| № | Положение ядра | | | | | | | |
|----|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | 119,3 | 129,9 | 129,5 | 126,8 | 127,7 | 115,2 | 154,7 | 118,0 |
| 2 | 119,7 | 130,1 | 129,6 | 127,0 | 128,0 | 115,4 | 155,1 | 117,8 |
| 3 | 119,8 | 130,4 | 130,1 | 127,6 | 128,2 | 115,3 | 154,3 | 118,0 |
| 4 | 118,4 | 129,4 | 128,8 | 126,4 | 127,2 | 114,9 | 155,7 | 118,5 |
| 5 | 118,5 | 129,8 | 127,4 | 128,1 | 131,2 | 99,6 | 158,2 | 118,0 |
| 6 | 119,6 | 129,7 | 133,2 | 122 | 134,3 | 117,0 | 151,3 | 118,0 |
| 7 | 119,2 | 129,9 | 125,6 | 127,5 | 122,3 | 135 | 147,7 | 118,0 |
| 8 | 119,2 | 127,8 | 127,6 | 150 | 125,6 | 115,3 | 157,3 | 118,3 |
| 9 | 118,9 | 129,9 | 124,2 | 148 | 126,5 | 109 | 156,6 | 118,0 |
| 10 | 119,1 | 129,5 | 133,7 | 134 | 124,2 | 138 | | 118,2 |
| 11 | 119,7 | 129,6 | 127,5 | 150 | 125,7 | 115,3 | 166,0 | 118,0 |
| 12 | 119,5 | 129,9 | 133,3 | 123 | 134,3 | 116,9 | 147,8 | |
| 13 | 119,3 | 129,8 | | 150 | | | | |
| 14 | 119,2 | 129,7 | 124,4 | 149 | 126,5 | 109 | 156,9 | 118,2 |

Примечания: 1) Химический сдвиг ядра β -группы постояен и составляет 20 м. д.

2) Химический сдвиг ядра приводится, когда линии растворителя не перекрывают резонансной линии ядра.

3) Когда амплитуда сигнала была так мала, что получение числовой информации о положении линии было невозможно, то соответствующий химический сдвиг рассчитывался по графическому представлению спектра и приводится в таблице без десятых долей м. д.

Все установленные нами химические сдвиги молекул спирохроменов индолинового ряда приводятся в таблице 1 (а, б) за исключением химических сдвигов ядер углерода радикала R.

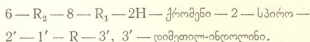
Обсуждение установленных особенностей спектров ЯМР ^{13}C проведено нами по мере отнесения сигналов резонансного поглощения ядер углерода спирохроменов индолинового ряда в «закрытой» форме. Поэтому в заключение следует только отметить, что, как и следовало ожидать, спектральные характеристики ЯМР ^{13}C весьма чувствительны к структуре молекулы, и полученный фактический материал может быть использован при детальном изучении процессов, связанных с фотохромией спирохроменов.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР,
Республиканский центр спектроскопии ядерного магнитного резонанса,
Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 12.VII.1979

რ ე ზ ე მ ე

შესწავლილია ინდოლის რიგის სპიროქრომენების ხსნარები „დახურული ფორმით“



გამსწავლად გამოყენებული იყო დეითეროზოლი, დეითეროაცეტონი და დეითეროქლოროფორმი. სპექტრების რეგისტრირება ტარდებოდა «WP 80/FT BRUKER» ტიპის სპექტრომეტრზე.

დაბალი ველის სპექტრის ნაწილი შეიცავს ნახშირბადის ბირთვის რეზონანსულ ხაზებს ელექტრონული კონფიგურაციით sp^2 . ხაზების განკუთვნილება ხდებოდა ^{13}C -ის სპექტრებზე ლიტერატურაში ცნობილი მონაცემების საფუძველზე ოვერხაუზერის ეფექტის გავლენის გათვალისწინებით და მონო- და ჩანაცვლებული სპიროქრომენების ჩაუნაცვლებელ სპიროქრომენტთან შედარებით.

ხსნარების გავლენა მეტად შესამჩნევია ბირთვის რეზონანსული ხაზების ცვლილებაში 8' და 9. ამასთანავე, ბირთვ 9 ხაზის ჩანაცვლება დამოკიდებულია იმაზე, თუ რა სახისაა R_2 მონოჩანაცვლების დროს.

შემცველებიდან ყველაზე დიდი გავლენა რეზონანსულ ხაზებზე აქვს R_2 , განსაკუთრებით როცა $R_2 = Br$.

R_1 დამატება იწვევს აგრეთვე ბირთვის რეზონანსული ხაზების შეცვლას, განპირობება ხდება ისევე, როგორც R_2 დამატებისას, დეჰეკანიზებული მოქმედებისას ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე.

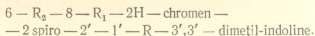
ჩანაცვლებული მოლეკულები აღარ ამჟღავნებენ არსებით ცვლილებებს ქიმიური ცვლილებისას R_1 და R_2 და ამ გაგებით მნიშვნელობა აღარ აქვს გამსწავლის სახეობას. ზემოაღნიშნული კანონზომიერებანი თანხვედნილია წარმოდგენისა დიპოლური მომენტის, სხვადასხვაანირად შენაცვლებულ სპიროქრომენების მოლეკულებისა ვექტორების განლაგების შესახებ.

V. G. TSITSISHVILI, L. P. SHISHKIN

NMR-SPECTRA OF ^{13}C SPIROCHROMENS OF THE INDOLINE SERIES. THE WEAK FIELD PORTION OF THE SPECTRUM

S u m m a r y

The solutions of spirochromens of the indoline series in a „closed“ form have been studied



Deuterobenzene, deutoacetone and deuteriochloroform were used as solvents. Spectra were recorded with a WP-80/FT Bruker spectrometer.

The weak field portion of the spectrum involves the resonance of special hybridized carbon nuclei. The lines were identified on the basis of the published data on ^{13}C spectra, taking into account the influence of the Overhauser effect and a comparison of the spectra of mono- and disubstituted spirochromens with those of unsubstituted ones.

The influence of solvents is most exhibited in a shift of the resonance lines of the 8' and 9 nuclei. The shift of the 9 nucleus line also depends on the form R_2 at the monosubstitution.

Of substituents R_2 renders the greatest influence on the position of the resonance lines, particularly when $R_2 = \text{Br}$. An introduction of R_1 also causes a shift of the resonance lines of nuclei, due to, as at an introduction of R_2 , unscreening influence, in accordance with the data in the literature.

Disubstituted molecules already do not exhibit appreciable changes of chemical shifts from R_1 and R_2 and are in this respect indifferent to the form of a dissolvent. The above-mentioned regularities agree with the idea on the distribution of dipole moment vectors of spirochromen molecules substituted in different ways.

ლიტერატურა — LITERATURE — REFERENCES

1. Цицишვილი В. Г., Шишкин Л. П. Изв. АН ГССР, серия хим., 7, 2, 154 (1981).
2. Parker R. G., Roberts J. D., J. Org. Chem. 35, 996 (1970).
3. Левин Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода—13, Изд. «Мир», М., 1975.
4. Levy G. C., Nelson G. L., Cargioli J. D. Chem. Comm, 506, 1971
5. Nelson G. L., Levy G. C., Cargioli J. D. J. Am. Chem. Soc., 94, 3089 (1972)
6. Popi J. A. Acta. Chem. Res., 3, 217 (1970)
7. Dharmi K. S., Stothers J. B. Can. J. Chem, 43, 510 (1965)
8. Marr D. H., Stothers J. B., Can. J. Chem, 43, 596 (1965)



УДК 666.11.01

А. В. САРУХАНИШВИЛИ

СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $R_2O - MnO - B_2O_3$

Исследование стеклообразования в системах $MnO - B_2O_3$ [1] и $R_2O - MnO - B_2O_3$ [2], где $R_2O - Li_2O, Na_2O$ и K_2O , показали, что границы стеклообразования при аналогичных условиях синтеза зависят от качественного состава шихты, а именно от вида материала, используемого для введения в стекло оксидов марганца. Использование в качестве сырьевого материала диоксида марганца (в дальнейшем эти стекла будут именоваться окисленными) давало более обширную область стеклообразования, чем в случае применения $MnCO_3$ (нормальные стекла). Было показано, что различаются и свойства окисленных и нормальных стекол.

В настоящей работе дается анализ влияния оксидов марганца на свойства исследуемых стекол и на основе этого анализа рассматриваются аспекты строения щелочноборомарганцевых стекол. В качестве объекта анализа приводятся обобщенные зависимости коэффициента термического расширения (α), показателя преломления (n_d) и плотности (d) от состава стекол серий $R_2O \cdot xMnO \cdot (9-x) \cdot B_2O_3$ и $2R_2O \cdot xMnO \cdot (8-x) \cdot B_2O_3$, а также — зависимости логарифма объемного электросопротивления от состава стекол. Представляется, что полученные результаты, во-первых, раскрывают некоторые новые особенности марганцевых стекол, а во-вторых, демонстрируют возможность регулирования свойств этих стекол изменением качественного состава шихты.

Условия синтеза марганцевых стекол, а также методы исследования физико-химических свойств не отличались от описанных в [1, 2].

На рис. 1 показана зависимость α , n_d и d от состава. Во всех случаях наблюдается различие в свойствах нормальных и окисленных стекол, но ход кривых при этом имеет аналогичный характер.

Известно, что на кривых зависимости « α — состав щелочноборотных стекол» обнаруживаются четко выраженные минимумы при почти одинаковых содержаниях R_2O [3, 4]. Это явление носит название «борной аномалии» и связывается с координационным изменением состояния части атомов бора. Этим фактом объясняется вид кривой зависимости « α -состав». В нашем случае результаты ИК-спектроскопического исследования стекол дают основание считать данное заключение правомерным. В сериях стекол с $R_2O = 20$ мол%, что соответствует соотношению четырехкоординационного бора к трехкоординационному 1:4 [5], эффект уменьшения слабее, чем в стеклах серии $R_2O = 10$ мол%.

Той же причиной следует объяснить и своеобразное изменение значений n_d и d . Увеличение содержания MnO приводит к непрямолинейному увеличению n_d и d , что является следствием, с одной сторо-

ны, парциального влияния взаимозаменяемых компонентов, с другой — изменения координационного состояния атомов бора.

Допустим, что все количество марганца в исследуемых стеклах представлено в виде ионов Mn^{2+} , тогда увеличение MnO , наряду с R_2O должно воздействовать на степень координационной перестройки атомов бора [6]. На основе взглядов [5, 6], введение 20 мол% R_2O приводит к максимальному переходу

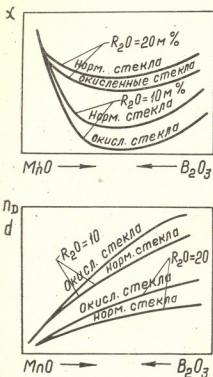
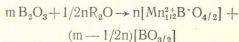
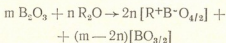


Рис. 1. Обобщенные зависимости α , n_d и d от состава

к максимальному переходу $[BO_3]$ в $[BO_4]$ («запрет» Жданова). Сделав соответственные допущения в геометрии построения структурных сочетаний, можно предположить некоторое нарушение этого запрета в случае введения второго модификатора — MnO . Исходя из этого можно объяснить факт отклонения кривых зависимостей от прямолинейного направления. В серых стеклах с $R_2O = 10$ мол% в чисто щелочнооборотном стекле переход $[BO_3]$ — $[BO_4]$ максимально не реализован и введение MnO должно способствовать большей степени перестройки, что фиксируется нами графически в виде глубокого минимума.

С точки зрения ионно-атомовалентной гипотезы Мюллера [7] все вышеизложенное можно выразить следующим образом:



Таким образом, введением R_2O и MnO в боратные стекла реализуется дифференцированная структура стекол, состоящая из неполярной, чисто атомовалентной ($[BO_{3/2}]$) и отрицательно ионизированной части ($[B^-O_{4/2}]$), которую входит R^+ и Mn^{2+} , образуя полярные группы $[R^+B^-O_{4/2}]$ и $[Mn^{2+}_2(B^-O_{4/2})_2]$. При соотношении неполярных группировок к полярным, равному нулю ($\gamma = 0$) дальнейшее стеклообразование невозможно, вследствие накопления ионогенных группировок, что приводит к возрастанию скорости кристаллизации («запрет» Мюллера).

Вышеизложенным логично трактуется выражение рассматриваемых зависимостей, но не различия в свойствах, так же как и различия в границах областей стеклообразования, окисленных и нормальных составов.

Дериватографическое исследование процессов стеклообразования, в комплексе с кристаллооптическим, рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией показало, что при температурах, предшествующих полному оплавлению шихтных смесей, по мере увеличения содержания MnO в возрастающих количествах содержатся: в окисленных составах Mn_2O_3 , а в нормальных — Mn_3O_4 . После плавления эти соединения мо-

гут быть представлены как локальные группировки $[Mn^{2+}O_{21}^{2-}, MnO_{4/2}]$ и $[Mn_2^{2+}MnO_4^{1-}]$. Следовательно, в стеклах Mn^{2+} , но и Mn^{4+} . Взаимодействием этих группировок с группировками щелочноборатными формируется структура расплавов при повышении температуры, а после переохлаждения — и структура стекла. Прямым доказательством наличия в обоих стеклах Mn^{2+} и Mn^{4+} могут служить данные по химической устойчивости и анализы вытяжек из растворов, полученных действием на стекла Iи HNO_3 . В случае окисленных стекол в раствор переходит приблизительно половина всего количества марганца, а в случае нормальных — около 2/3. Это показывает, что в раствор переходят ионы Mn^{2+} [8].

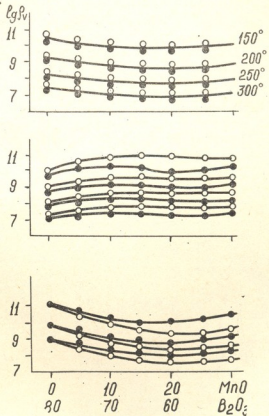


Рис. 2. Зависимость $lg n_{D_V}$ от состава в: а) литиевых, б) натриевых и в) калиевых стеклах

Структурно-химические расчеты составов стекол, с точки зрения наличия в них Mn^{2+} и Mn^{4+} дают логическое объяснение фактам, нами зафиксированным.

Преодоление «запретов» Жданова и Мюллера идет за счет встраивания $[MnO_4]$ в структурную сетку стекол. В окисленных стеклах больше $[MnO_4]$, что приводит к большему переходу атомов бора из трехкоординационного состояния в четырехкоординационное; встраивание $[MnO_4]$ в стеклообразную сетку приводит к увеличению ее способности «усваивать» большее количество модификаторов. Ввиду вы-

шесказанного значения α для окисленных стекол меньше, а α и n больше, чем для нормальных стекол (соблюдение правила Собольева).

Следует отметить, что именно с точки зрения наличия Mn^{2+} и Mn^{4+} объясняется своеобразное изменение электросопротивления (ρ_v) исследуемых стекол. В качестве примера приведена зависимость $lg\rho_v$ от состава при $R_2O = 20$ мол% (рис. 2). Следовало ожидать, что вне связи с родом щелочного иона, ход зависимости должен быть одинаковым. Однако литиевые стекла (окисленные и нормальные) обладают одинаковыми значениями $lg\rho_v$, а натриевые и калиевые — разными.

В силу малой активности и сильной поляризующей способности иона лития, приводящей к необычной для щелочных ионов высокой сольватации, взаимозамещение $2Li^+ \rightleftharpoons Mn^{2+}$ маловероятно. Тогда, вне зависимости от количества введенного в стекло марганца, ионы Li^+ остаются закрепленными у $[B-O_{4/2}]$. Mn^{2+} в этом случае будет располагаться в сетке, образованной $[BO_{3/2}]$, $[B-O_{4/2}]$, $[O^{-2/2}MnO_{4/2}]$ и $[MnO_4^{+*}]$.

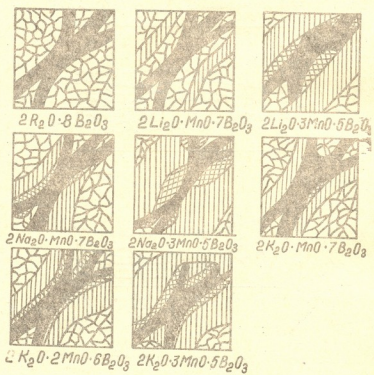


Рис. 3. Схематическая иллюстрация структур стекол серии $2R_2O \cdot MnO \cdot (8-x)B_2O_3$.

Таким образом, увеличение количества марганца в литиевых стеклах будет вести к образованию преимущественно плохо проводящих группировок, которые будут блокировать хорошо проводящие ($[Li^+B-O_{4/2}]$), причем степень блокирования почти одинакова и в нормальных и в окисленных стеклах.

* Увеличение концентрации последних двух группировок может привести к электронному характеру проводимости.



В натриевых стеклах вполне возможно взаимозамещение Na^+ на Mn^{2+} . Координационное число Na^+ , также как и Mn^{2+} , равно шести и это замещение приводит к переходу части Mn^{2+} в той же координации к $[\text{B}^-\text{O}_{4/2}]$, что вызывает дифференциацию структуры и, как следствие этого, возрастание Igr_v при первых же добавках марганца. Mn^{4+} больше в окисленных стеклах, поэтому они обладают большими значениями ρ_v .

В калиевых стеклах K^+ может замещать Mn^{2+} . Однако координационное число атома K^+ равно 10 и для того, чтобы было возможно его экранирование, необходим обрыв «полумостиковых» связей в Mn_2MnO_4 . Последнее приведет к образованию структурных группировок $[\text{K}_2^+\text{O}_{2^-/2} \text{MnO}_{4/2}]$. Таким образом, в стеклах образуются две сочлененные структурные группировки $([\text{K}_2^+\text{O}_{2^-/2} \text{MnO}_{4/2}]$ и $[\text{K}^+\text{B}^-\text{O}_{4/2}]$, способствующие сквозной проводимости, что приводит к уменьшению значений ρ_v . В окисленных стеклах протяженность полярных группировок больше, чем в нормальных и как следствие у первых меньше значения Igr_v , чем у вторых. Увеличение содержания MnO при одной и той же концентрации K_2O приводит к блокированию полярных группировок неполярным, чем и вызвано изменение хода зависимости « Igr_v —состав».

Схематически различия в структурах стекол с разными щелочными ионами представлены на рис. 3.

Таким образом, различия в свойствах марганцевых стекол, получаемых на основе карбоната и диоксида марганца, являются следствием наличия в них соответствующего количества Mn^{2+} и Mn^{4+} , участвующих в структурообразовании: Mn^{2+} — как модификатор, а Mn^{4+} — как стеклобразователь; различие в значениях Igr_v вызвано дифференциацией структуры стекол в зависимости от рода щелочного иона.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 9.XII.80

ა. სარუხანაშვილი

$\text{R}_2\text{O}—\text{MnO}—\text{B}_2\text{O}_3$ სისტემის მინების თვისებები და ანალიზი

რეზიუმე

დადგენილია, რომ მანგანუმის კარბონატის საფუძველზე მიღებული მინების თვისებები განსხვავდებიან მანგანუმორჩანის კაზში შეყვანილ მიღებული მინების თვისებებისაგან. განსხვავება თვისებებში და მინის წარმოქმნის უბნებში აიხსნება მათში Mn^{2+} და Mn^{4+} -იონების არსებობით, რომლებიც მინისებრ ბაღში ასრულებენ სხვადასხვა როლს: Mn^{2+} ქეშპარტი მოდიფიკატორია, ხოლო Mn^{4+} — ამ ბადის ერთ-ერთი წარმომადგენელი.

ამ მოსაზრებით აიხსნება Li_2O , Na_2O და K_2O გავლენა მინების ელექტროწინაობაზე. Li^+ ძირითადად გამაგრებულია $[\text{B}^-\text{O}_{4/2}]$ —ტეტრაედრებთან, მაშინ, როდესაც ნატრიუმის იონმა შეიძლება გამოდევნოს ორვალენტიანი მანგანუმის იონი და დაიკავოს მისი ადგილი $[\text{Na}_2^+\text{O}_{2^-/2}\text{MnO}_{4/2}]$ ჯგუფის წარმოქმნით. კალიუმის იონის შემთხვევაშიც შესაძლებელია იმავე პროცესის მიმდინარეობა, მაგრამ კალიუმისა და მანგანუმის ატომების საკოორდინაციო რიცხვებში განსხვავების გამო წარმოიქმნება ერთიანი პოლარული დაჯგუფებების შერწყმა, რაც იწვევს Igr_v მნიშვნელობის შემცირებას.

PROPERTIES AND STRUCTURE OF GLASSES OF THE SYSTEM
 $R_2O-MnO-B_2O_3$

Summary

The effect of manganese oxides on a number of properties of the system $R_2O-MnO-B_2O_3$, obtained with use of different raw materials for manganese introduction into glass, is explained in this paper.

Some considerations on different structures of glasses, obtained with the use of manganese carbonate and MnO_2 , are given on the basis of this analysis.

In both cases the presence of Mn^{2+} and Mn^{4+} in glasses is observed. They play a different role in the formation of vitreous lattice. However, their concentrations depend, in the main, on the form of the starting material leading to differences in properties.

The known oxides interacting with the other components of glass give a different degree of differentiation resulting in various values of resistivity. The obtained results reveal some peculiarities of manganese glasses and make it possible to control the properties of these glasses.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Саруханишвили А. В. Физика и химия стекла, 5, 5, 530 (1979).
2. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Гамбашидзе, Н. Н., Чубинидзе С. Д. Физика и химия стекла, 3, 3, 274 (1977).
3. Вгау Р. J., О'Кеефе J. G. Phys. Chem. Glasses, 4, 2, 37 (1963).
4. Мазури О. В., Тотеш А. С., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Тепловое расширение стекла, изд. «Наука», Л., 1969.
5. Жданов С. П. ДАН СССР, 217, 3, 581 (1974).
6. Жданов С. П. В кн. Стеклообразное состояние, изд. АН СССР, М.-Л., 502, 1960.
7. Мюллер Р. Л. В кн. Химия твердого тела, Л., изд. ЛГУ, 1965.
8. De-Bufala R. Bul. Soc. Exp. Ceram., 10, 2, 247 (1971).



УДК 661.188.6.543.544

Э. И. КАЧИБАЯ, Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ

ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА СТРУКТУРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Полученные исследователями результаты изучения электрофизических свойств двуокиси марганца отличаются друг от друга [1—3]. Эти различия обусловлены структурными особенностями образцов MnO_2 , методами их приготовления, а также способами измерений.

В настоящей работе определена термоэлектродвижущая сила различных модификаций MnO_2 , отличающихся степенью кристаллизации, содержанием воды, примесей и другими особенностями кристаллической структуры [4]. Изучение термоэлектрических свойств образцов двуокиси марганца производилось в полированных брикетах, изготовленных из порошков MnO_2 и полистирола в специальной пресс-форме. Измерения термо-ЭДС производились по интегральному методу. По этому методу один из зондов — электродов поддерживается при постоянной температуре (комнатной) — T_1 , другой нагревается до температуры T_2 . Возникающая интегральная ЭДС на концах образца является функцией температуры горячего электрода:

$$E_{т.э.д.с} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT,$$

где, α — коэффициент термо-ЭДС.

Измерение электрофизических параметров порошкообразных образцов часто бывает затруднено из-за явлений, связанных с границами между отдельными частицами. Для изучения термоэлектрических свойств образцов MnO_2 нами была использована методика, дающая возможность проведения измерений для единичных зерен. Определение термо-ЭДС производилось с помощью установки, собранной на базе микроскопа. Выбранное для измерений зерно фиксировалось в центре поля зрения микроскопа. Установка микроэлектродов из вольфрамовой проволоки и точная регулировка их положения относительно анализируемого зерна производились с помощью пружин и микрометрических винтов. Температура электродов регистрировалась двумя ХА-термопарами. Определение разности потенциалов между холодным и горячим концами образца производилось прецизионным цифровым милливольтметром, с помощью которого определялась также и полярность электрического поля, которая позволяла судить о типе проводимости.

Термоэлектрические свойства образцов MnO_2 исследовались при переменном градиенте температуры, что позволило изучить поведение интегральной термо-ЭДС (E), получить температурную зависимость термоэлектрического потенциала. При определении типа проводимости

УДК 661.188.6.543.544

Э. И. КАЧИБАЯ, Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ

ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА СТРУКТУРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Полученные исследователями результаты изучения электрофизических свойств двуокиси марганца отличаются друг от друга [1—3]. Эти различия обусловлены структурными особенностями образцов MnO_2 , методами их приготовления, а также способами измерений.

В настоящей работе определена термоэлектродвижущая сила различных модификаций MnO_2 , отличающихся степенью кристаллизации, содержанием воды, примесей и другими особенностями кристаллической структуры [4]. Изучение термоэлектрических свойств образцов двуокиси марганца производилось в полированных брикетах, изготовленных из порошков MnO_2 и полистирола в специальной пресс-форме. Измерения термо-ЭДС производились по интегральному методу. По этому методу один из зондов — электродов поддерживается при постоянной температуре (комнатной) — T_1 , другой нагревается до температуры T_2 . Возникающая интегральная ЭДС на концах образца является функцией температуры горячего электрода:

$$E_{т.э.д.с} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT,$$

где, α — коэффициент термо-ЭДС.

Измерение электрофизических параметров порошкообразных образцов часто бывает затруднено из-за явлений, связанных с границами между отдельными частицами. Для изучения термоэлектрических свойств образцов MnO_2 нами была использована методика, дающая возможность проведения измерений для единичных зерен. Определение термо-ЭДС производилось с помощью установки, собранной на базе микроскопа. Выбранное для измерений зерно фиксировалось в центре поля зрения микроскопа. Установка микроэлектродов из вольфрамовой проволоки и точная регулировка их положения относительно анализируемого зерна производились с помощью пружин и микрометрических винтов. Температура электродов регистрировалась двумя ХА-термопарами. Определение разности потенциалов между холодным и горячим концами образца производилось прецизионным цифровым милливольтметром, с помощью которого определялась также и полярность электрического поля, которая позволяла судить о типе проводимости.

Термоэлектрические свойства образцов MnO_2 исследовались при переменном градиенте температуры, что позволило изучить поведение интегральной термо-ЭДС (E), получить температурную зависимость термоэлектрического потенциала. При определении типа проводимости



образцы электролитически полученной γ - MnO_2 [4] показали устойчивую электронную проводимость (холодный конец образца имеет отрицательный заряд). Электронную проводимость показали также образцы пиролюзита (β - MnO_2) Чнатурского месторождения, а также синтезированные нами α -, γ -, η - и δ -модификации двуокиси марганца [4].

Были получены температурные графики интегральной термо-ЭДС различных модификаций MnO_2 (рис. 1). Кривые температурной зависимости интегральной термо-ЭДС сдвинуты относительно друг друга. Для рентгеноаморфной δ - MnO_2 температурная кривая термо-ЭДС

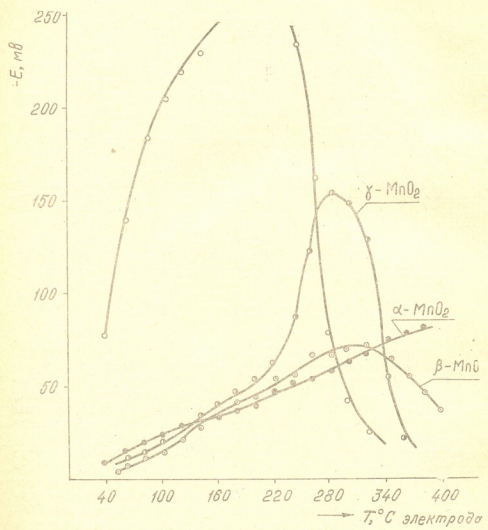


Рис. 1. Температурная зависимость интегральной термо-ЭДС γ -, α -, δ - и β - MnO_2

расположена гораздо выше, чем для других модификаций. Где-то около 200°C наблюдается перегиб на кривой, термо-ЭДС уменьшается. У других модификаций перегибы наблюдаются при более высоких температурах (рис. 1). Величина термо-ЭДС зависит главным образом от концентрации носителей, количество которых определяется природой минерального вида, типом его кристаллической решетки и характером



структурных дефектов в ней. То, что перегиб на кривой интегральной термо-ЭДС у δ -модификации наступает при более низкой температуре, по-видимому, связано с тем, что число носителей у δ - MnO_2 гораздо меньше, чем у β - и γ -модификаций, высокая концентрация носителей которых и вызывает сдвиг кривых, соответствующих им. Характер температурного графика термо-ЭДС α - MnO_2 , полученной в присутствии ионов калия, резко отличается от других модификаций. Уменьшение термо-ЭДС будет наблюдаться, по всей вероятности, при более высокой температуре, чем для β - и γ - MnO_2 . Полученный график является дополнительным к проведенным ранее термографическим и эллипсометрическим [4] исследованиям экспериментальным доказательством того, что α - MnO_2 не является модификацией двуокиси марганца.

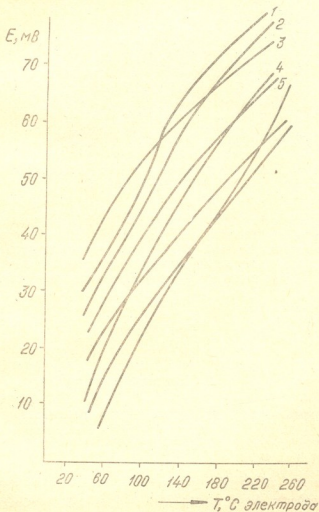


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной термо-ЭДС образцов ЭДМ

На рис. 2 представлены результаты изучения температурной зависимости интегральной термо-ЭДС порошкообразных образцов электролитически полученной γ - MnO_2 (ЭДМ) из разных технологических партий, а также пяти слоев образца, представляющего поперечный

სрез твердого куска ЭДМ (рис. 2, кривые 1—5). ЭДМ имеет тенденцию формироваться в слои (полосы) (рис. 3), приблизительно параллельные поверхности осаждения. Образование полос может быть вызвано даже неконтролируемыми изменениями условий электролиза, что со своей стороны влияет на температурную зависимость термо-ЭДС. Существование определенного интервала, в котором расположены графики температурной зависимости термо-ЭДС образцов ЭДМ даже для одной и той же технологической партии, можно связать как с отклонениями от стехиометрического состава в процессе образования, так и с наличием примесей.

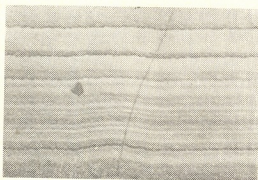


Рис. 3. Микрофотография поперечного среза плотного образца ЭДМ. Увеличение—140

Известно, что физико-технические свойства кристаллических разновидностей двуокиси марганца влияют на кинетику ее катодного восстановления в источниках тока [5]. Термоэлектрические свойства могут быть использованы в целях прогнозирования качества двуокиси марганца, как активного вещества химических источников тока.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 14.IV.80

ა. ჰაჩიბაია, ლ. ჯავახრიძე

ბუნების მეცნიერების სტრუქტურულ სხვადასხვაობათა თერმომამოძრავებელი ძალა

რეზიუმე

გამოვლენილია მანგანუმის ორქანვის α -, β -, γ - და δ -მოდებიკაციების თერმომამოძრავებელი ძალა. დადგენილია ინტეგრალური თერმომამოძრავებელი ძალის ტემპერატურული დამოკიდებულების ხასიათის ცვლილება მანგანუმის ორქანვის მოდიფიკაციისაგან; ეს დახასიათებული შეიძლება დაუკავშირდეს დენის მატარებლების (ელექტრონების) კონცენტრაციას, რომელიც განისაზღვრება MnO_2 -ის სტრუქტურული მახასიათებლებით.

დადგენილია ელექტროლიზური მეთოდით მიღებული γ - MnO_2 -ის თერმომამოძრავებელი ძალის დიდი გრძნობიარობა ნიმუშების შედგენილობისა და



ელექტრონული სტრუქტურის უმნიშვნელო ცვლილებების მიმართ. კვლევის შედეგები შეიძლება გამოვიყენოთ მანვანუმის ორუანგის, როგორც კიმიურად დენის წყაროების აქტიური ნივთიერების, ხარისხიანობის პროგნოზირებისათვის.

E. I. KACHIBAYA, L. N. DZAPARIDZE

THERMOELECTROMOTIVE FORCE OF STRUCTURAL VARIETIES OF MANGANESE DIOXIDE

The results of studies of thermodynamic properties of different modifications of manganese dioxides are presented in this paper. The measurements of thermo-EMF were made using the integral method for single grains, fixed in the field of view of a microscope. The temperature plots of the integral thermo EMF α -, β -, δ - and γ - MnO_2 were obtained. It is assumed that a decrease of thermo-EMF, observed in roentgenoamorphous δ - MnO_2 at a lower temperature than for other modifications, is caused by a much smaller number of carriers (electrons) in δ - MnO_2 than in β - and γ -modifications, high concentration of the carriers just causes a shift of the corresponding curves. A distinct difference of the temperature dependence plot for thermo-EMF α - MnO_2 from other modifications has been found. It is an additional experimental evidence of the assumption on α - MnO_2 not being a modification of manganese dioxide. High sensitivity of thermoelectric properties of γ - MnO_2 obtained by electrolysis even to the slightest changes of the composition and structure of specimens has been found.

The results of studies can be used for prediction of the quality of manganese dioxide, as of an active substance for Chemical current sources.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Drotshman C. Batterien, Bd. 17, S. 557—560 (1964).
2. Klose P. H. J. Electrochem. Soc., vol. 117, № 7, pp. 854 (1970).
3. Foster I. B., Lee I. A., Tye F. L. J. appl. Chem. Biotechnol. vol. 22, 1085 (1972).
4. Качьбая Э. И., Ракчеев А. Д., Джапаридзе Л. Н., Пашин В. Н. Известия АН ГССР, серия химическая, 5, № 2, 186 (1979).
5. Дамье В. Н., Рысухин Ф. Н. Производство первичных химических источников тока, М., 1980.



УДК 66.074.39:541.121.001.24

В. Ю. МИНДИН, Ц. З. ГИГИЛАШВИЛИ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

В [1] была показана возможность глубокой очистки выхлопных газов цеха цианоселей от цианистого водорода при использовании никель-хромовых и никельалюмохромовых катализаторов и были высказаны предположения о возможных механизмах процесса.

Полученные результаты, однако, не позволяют судить о степени достижения изучаемой системой состояния истинного равновесия.

С целью определения набора компонентов, отвечающего истинному равновесию, был предпринят термодинамический анализ процесса разрушения цианистого водорода методом минимизации энергии Гиббса системы по программам, описанным в [2].

В расчете учтена возможность образования следующих 23 газообразных компонентов: O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , HCN , H_2O , NO , NO_2 , NH_2 , N_2H_2 , N_2H_4 , NH_2OH , NH_2NO_2 , CH_3NH_2 , $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$, C_2N_2 , CH_3CN , N_2O , HNO_3 и углерода в конденсированном состоянии.

Термодинамические данные заимствованы из [3, 4].

Расчет проводился в два этапа.

На первом этапе принималось, что в результате реакции образуются только газообразные компоненты. На втором этапе определялся равновесный состав газовой фазы и количество углерода в конденсированном состоянии.

Анализ полученных результатов (табл. 1) показывает, что и в том, и в другом случае разрушение цианистого водорода протекает практически нацело.

Таблица 1
 Состав реакционной смеси при 500 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 ат) в молях

| Компоненты* | Исходный состав** | Равновесный состав | |
|-------------|-------------------|--------------------|----------------|
| | | Без C^k | С учётом C^k |
| O_2 | 0,00600 | $10^{-12,50}$ | $10^{-13,30}$ |
| H_2 | 0,12030 | 0,00232 | 0,00349 |
| N_2 | 0,80300 | 0,80328 | 0,80327 |
| CO_2 | 0,00300 | 0,02074 | 0,00829 |
| CO | 0,05910 | 0,00001 | $10^{-3,40}$ |
| CH_4 | 0,00800 | 0,04952 | 0,03646 |
| NH_3 | 0,00042 | 0,00003 | 0,00006 |
| HCN | 0,00018 | $10^{-12,65}$ | $10^{-13,04}$ |
| H_2O | — | 0,03561 | 0,06052 |
| C^k | — | — | 0,02553 |

* Равновесная концентрация остальных компонентов, учтённых в расчёте, менее 10^{-8} моля.

** Расчёт проведен для смеси, содержащей в виде атомов 0,07028 моля углерода, 0,07710 моля кислорода, 1,60660 моля азота и 0,27404 моля водорода.



Наличие или отсутствие конденсированного углерода сказывается только на количественном, но не на качественном составе продуктов реакции, среди которых и в первом и во втором случае основными являются азот, метан и вода.

Для уточнения механизма процессов, протекающих в смеси заданного исходного состава, были проведены дополнительные расчеты, в которых исходный состав подвергался незначительной вариации один раз по HCN, второй раз по CO. В результате были получены два набора компонентов, отличающиеся по величинам от приведенных в табл. 1.

Разности полученных значений, отнесенные к изменению в исходном количестве HCN и CO, позволяют судить о характере взаимопревращений веществ.

Так, при вариации исходного состава по цианистому водороду были получены следующие «частные производные»:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (C^k)}{\partial (HCN)} &= 0,82; & \frac{\partial (H_2)}{\partial (HCN)} &= 0,011; & \frac{\partial (N_2)}{\partial (HCN)} &= 0,5; \\ \frac{\partial (CO_2)}{\partial (HCN)} &= -0,032; & \frac{\partial (CH_4)}{\partial (HCN)} &= 0,2; & \frac{\partial (NH_3)}{\partial (HCN)} &= 0,002. \end{aligned}$$

$\frac{\partial (H_2O)}{\partial (HCN)} = 0,07$, т. е. при заданном начальном содержании цианистого водорода (0,018 мол. %), его восстановление будет идти практически до азота, но не до аммиака. Увеличение количества цианистого водорода будет уменьшать содержание двуокиси углерода и увеличивать содержание конденсированного углерода.

Вариация исходного состава по окиси углерода приводит к следующим частным производным:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (C^k)}{\partial (CO)} &= 1,05; & \frac{\partial (H_2)}{\partial (CO)} &= -0,012; & \frac{\partial (N_2)}{\partial (CO)} &\approx 0; \\ \frac{\partial (CO_2)}{\partial (CO)} &= 0,22; & \frac{\partial (CH_4)}{\partial (CO)} &= 0,276; & \frac{\partial (NH_3)}{\partial (CO)} &= 0,002 \end{aligned}$$

$\frac{\partial (H_2O)}{\partial (CO)} = 0,563$, т. е. увеличение содержания окиси углерода значительно увеличит количество конденсированного углерода и в меньшей степени — метана и двуокиси углерода.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Лешна.

Центральная заводская лаборатория Руставского химического завода.

Поступило 16.06.80.

რ ე ზ ი უ მ ე

მრავალკომპონენტთან გაზთა ნარევი შემაველი ცინაწყალბადის დახლეჩის პროცესში ჭეშმარიტი წონასწორობის შესასწავლად გამოყენებულია პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი გიბსის ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდით.

მიღებული შედეგების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ცინაწყალბადის გახლეჩა პრაქტიკულად სრულად ხდება.

ჩატარებულია დამატებითი გამოთვლები, რომლებშიც გაზის ნარევის საწყისი შედგენილობას უჭვემდებარებენ პირველ შემთხვევაში ცინაწყალბადის მიმართ და მეორე შემთხვევაში ნახშირბადის მიმართ უმნიშვნელო ვარიაციას.

განსხვავებები მიღებულ მნიშვნელობათა შორის მიუთითებს იმაზე, რომ ცინაწყალბადის საწყისი კონცენტრაციისას 0,018% მოლ. მისი აღდგენა ხდება პრაქტიკულად აზოტამდე და არა ამიაკამდე. ცინაწყალბადის რაოდენობის გაზრდა ამცირებს ნახშირბადის რაოდენობას და ზრდის კონდენსირებული ნახშირბადის შემცველობას.

საწყისი შედგენილობის ვარიაცია ნახშირბადის მიხედვით გვიჩვენებს, რომ ნახშირბადის კონცენტრაციის მატება მნიშვნელოვნად ზრდის კონდენსირებული ნახშირბადის რაოდენობას და შედარებით ნაკლებად — მეთანის და ნახშირორბადის.

V. Yu. MINDIN, TS. Z. GIGILASHVILI

ON THERMODYNAMICS OF PURIFICATION OF GASES FROM HYDROGEN CYANIDE

Summary

The thermodynamic analysis of the process of destruction of hydrogen cyanide in a multicomponent mixture of gases was carried out to study the true equilibrium of this process by the method of minimization of Gibbs energy.

The analysis of the results shows that the hydrogen cyanide destruction proceeds practically completely.

Additional calculations, in which the starting composition of the gas mixture was slightly varied in hydrogen cyanide and carbon oxide, are given. The results show that an increase of hydrogen cyanide content in the starting composition (0.018 % mol.) causes the greatest increase in the amounts of condensed carbon and nitrogen in the equilibrium mixture and the least of ammonia.

An increase of carbon oxide concentration results first of all in the greatest increase of condensed carbon content, in a smaller degree of water and does not affect the change of nitrogen content in the equilibrium mixture.



1. Бахтадзе В. Ш., Гигишашвили, Ц. З. Сагарейшвили Ц. Ш., Гурвич Л. П. Изв. АН ГССР, серия химическая, 6, 1, 57 (1980).
 2. Минди В. Ю. Изв. АН ГССР, серия химическая, 4, 3, 281 (1978).
 3. Гурвич Л. В., Хачкрузов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, изд. 2-е под редакцией В. П. Глушко и др., М., Изд. АН СССР, 1962.
 4. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений, М., «Мир», 1971.
-



УДК 541.183.66.093.6

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. Т. СУЛТАНОВ, Л. Г. АРУСТАМОВА,
К. Г. МАРКАРЯН

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ

Трудами ряда исследователей показано, что при модифицировании силикагеля щелочью КОН взаимодействует с кремнеземом, ускоряя процессы его переноса на более крупные частицы, идущие в направлении уменьшения свободной энергии системы [1, 2]. Такое модифицирование позволило [3] значительно повысить разделяющую способность неоднородных силикагелей ($S = 335 \text{ м}^2/\text{г}$, $d \sim 100 \text{ \AA}$) по отношению к изомерным углеводородам.

При этом уменьшение величин адсорбции и спрямление ее изотерм для предельных и непредельных углеводородов C_1-C_4 обуславливалось изменением химической природы поверхности силикагеля, модифицированного КОН, а также уменьшением S в основном за счет заполнения и разрушения щелочью мелких и образования более крупных пор.

Известно, что эффективность газоадсорбционного разделения смеси углеводородов может быть значительно повышена, если мелкие кристаллы адсорбента нанести на крупнопористую поверхность инертного носителя, т. е. использовать так называемые поверхностно-слойные сорбенты [4, 5].

В таких сорбентах за счет сокращения путей диффузии в глубь зерна и соответственно уменьшения времени диффузии хроматографируемого вещества, адсорбционные и разделительные процессы происходят в поверхностном слое небольшой глубины, равном толщине слоя активного адсорбента.

Поэтому нам представлялось целесообразным установить разделительные свойства сорбентов, полученных на основе модифицированных щелочью силикагелей, для анализа углеводородных смесей, кипящих в широком интервале температур.

Для получения поверхностно-слойных сорбентов, модифицированный КОН силикагель ($S = 550-650 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор = $0,5-0,7 \text{ см}^3/\text{г}$, $d = 14-23 \text{ \AA}$) в форме мелкокристаллического порошка с размером частиц до 10 мк наносился механическим встряхиванием в течение 10 часов на поверхность крупнопористого Целита — 545 (фракция $0,16 - 0,25 \text{ мм}$).

Равномерность распределения частиц адсорбента в зернах инертного носителя рассматривалась в зависимости от результатов хроматографического разделения индивидуальных парафинов C_6-C_9 на сорбентах с различным содержанием модифицированного силикагеля и считалась достигнутой при содержании его до 20% от веса носителя.



Непосредственно перед подготовкой сорбента порошкообразный силикагель активировался при 550—600°C в течение 3 часов и подвергался действию 0,25%-ного раствора КОН в стационарных условиях при температуре водяной бани.

Полученный образец подвергался тщательному кондиционированию в термостате хроматографического аппарата при 100, 200, 300 и 400°C по три часа соответственно при каждой температуре.

На рис. 1 представлена хроматограмма смеси *n*-парафинов C₆—C₂₄, полученная на колонке (1 м × 3 мм) с поверхностно-слоистым сорбентом (порошкообразный силикагель с 0,25%-ным раствором КОН на Целите — 545, фр. 0,16—0,25 мм, (20% масс.) при программировании температуры анализа со скоростью 8 град/мин от 100 до 275°C.

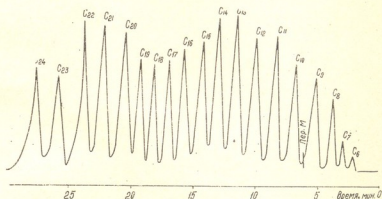


Рис. 1. Хроматограмма смеси *n*-парафинов C₆—C₂₄ на колонке (1 м × 3 мм) с силикагельсодержащим сорбентом при программировании температуры от 100 до 275° со скоростью 8 град/мин

Разделение *n*-парафинов C₆—C₉ осуществлялось в изотермическом режиме (100°C), последующее программирование со скоростью 8 град/мин способствовало выделению остальных углеводородов вплоть до выхода *n*-парафина C₂₄. Конечная температура нагрева колонки была 275°C. Время, затрачиваемое на анализ всей фракции *n*-парафинов при скорости газа-носителя — азота 0,38 мл/мин, равнялось 28 мин.

Полученная при этом эффективность колонки, характеризующаяся числом теоретических тарелок (т. т.), составила 650 т. т. по *n*-декану с высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), равной 1,5 мм (расчет проведен на основании времени удерживания и полуширины пика *n*-C₁₀).

Рассчитанное при этом значение критерия равномерности $\bar{D} = 0,968$ [6] показывает, что приведенная на рис. 1 хроматограмма соответствует предельному случаю, когда между пиками отсутствуют свободные участки нулевой линии и все ширины пиков приблизительно одинаковы, т. е. колонка с силикагельсодержащим сорбентом позволяет получить равномерное распределение пиков на всей хроматограмме и осуществить количественную оценку сложной смеси *n*-парафинов.

Одной из важных с практической точки зрения задач разделения в газовой хроматографии является определение примесей в стандартных соединениях, т. е. в соединениях с точно определенной структурой и молекулярным весом. Поэтому представилось целесообразным устано-

вить возможность использования данного сорбента для количественной оценки примесей, например, изопарафиновых углеводородов в сквалане, используемом в качестве неподвижной фазы для определения индивидуального состава бензиновых фракций [7].

Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют о наличии примесей в сквалане, содержание которых, очевидно, не строго регламентируется. В любом случае, широкое использование сквалана должно предусматривать предварительную адсорбционную очистку его от возможных углеводородных включений.

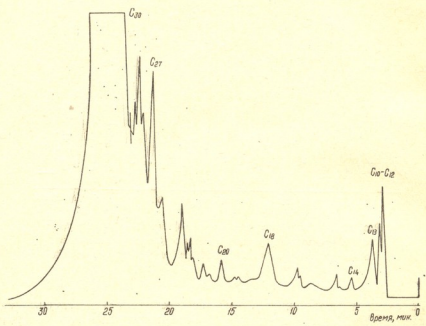


Рис. 2. Хроматограмма сквалана на колонке (1 м × 3 мм) с силикагельсодержащим сорбентом при программировании температуры от 170 до 315° со скоростью 8 град/мин

Приведенная на рис. 2 хроматограмма получена в условиях программирования температуры анализа со скоростью 8 град/мин от 170 до 315°С. Скорость газа-носителя составляла 0,54 мл/мин.

Таким образом, проведенное исследование указывает на определенное преимущество использования модифицированных поверхностно-слоистых сорбентов для газохроматографического разделения смесей углеводородов, кипящих в широком интервале температур.

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

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамадалиева АН Азерб. ССР

Поступило 17.III.80.



რეზიუმე

ნაჩვენებია ზედაპირულ-ფენური სორბენტების გამოყენების შესაძლებლობა ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში მდულარე ნახშირწყალბადების რთული ნარევის დაყოფისათვის. სორბენტად გამოყენებულია მწვევე კალიუმით მოდიფიცირებული წვრილდისპერსიული სილიკაგელი, დაფენილი მყარი სარჩელის — ცელიტ 545-ის ზედაპირზე, 20%-ის ოდენობით. განხორციელებულია C_6 — C_{24} ნორმალური პარაფინების ნარევის დაყოფა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (1 მ x 3 მმ), ტემპერატურის პროგრამირების სიჩქარე იყო 8° წუთში, ტემპერატურული ინტერვალი — 100 — 275° , ანალიზის მსვლელობის დრო — 28 წუთი.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. T. SULTANOV, L. G. ARUSTAMOVA, K. G. MARKARIAN

APPLICATION OF MODIFIED SURFACE-LAYER SORBENTS FOR THE ANALYSIS OF COMPLEX MIXTURES

The possible application of surface-layer sorbents for chromatographic separation of complex hydrocarbon mixtures, boiling over a wide range of temperatures, is shown.

Silica gel modified by alkali (KOH) in the form of fine crystalline powder was placed on the surface of solid support—Celite 545.

The mixture of n-paraffins, C_6 — C_{24} , was separated in a chromatographic column (1 m x 3 mm) filled with a surface layer sorbent (powder of silica gel treated by 0.25% solution of KOH and placed in the amount of 20% on Celite 545 with the grains of 0.16—0.25 mm).

The analysis was carried out with the programming temperature of column heating, at the rate of 8 degree/min, from 100 to 275°C. The analysis took 28 minutes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брук А. И., Вяхирев Д. А., Киселев А. В., Никитин Ю. С., Олифиренко Н. М. Нефтехимия, 7, № 1, 145, (1967).
2. Вяхирев Д. А., Брук А. И., Черняев Н. П. Газовая хроматография. Труды I Всесоюзной конференции, М., Изд. АН СССР, 162, 1969
3. McTaggart N. G., Luke L. A. Erdol und Kohle Erdgas Petrochemie, 24, 586, 1971.
4. Vombough K. J. Nature, 197, № 4872, 1102, 1963.
5. Arustamova L. G., Berezkin V. G., Rustamov M. J., Sultanov N. T. J. Chromatogr. 140, 319, 1977.
6. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии, М., Изд. «Химия», 30, 1978.
7. Desty D. H., Swanton W. T. J Phys. Chem., 65, 5, 766, 1961

УДК 541.13

Т. И. ЛЕЖАВА, Б. В. ЦАНАВА

ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

В [1] сообщалось о стимулирующем влиянии вольфрамат-иона на процесс электроосаждения меди из сернокислого раствора. Исходя из значения окислительно-восстановительного потенциала вольфрамат-иона, можно было предположить, что последний в контакте с металлической медью восстанавливался до более низких степеней окисления, а стимулирующее влияние оказывает продукт восстановления вольфрамат-иона.

В данной работе предпринята попытка выяснения механизма стимулирующего влияния вольфрамат-иона.

Раствор сернокислой меди готовился из реактива марки «ЧДА» на дистилляте. Поляризационные кривые, а также кривые ϕ, t — записывались с помощью потенциостата П-5827 на самописце КСП-4.

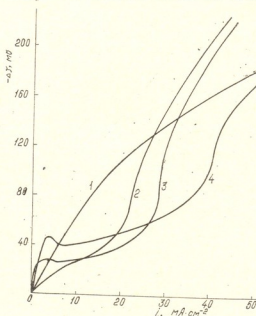


Рис. 1. Гальванодинамические кривые электроосаждения меди из раствора $200 \text{ г/л } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ М } \text{Na}_2\text{WO}_4$.
1 — без добавки Na_2WO_4 , 2 — сразу после введения добавки, 3 — через 40 минут, 4 — спустя 24 часа. ($t=25^\circ\text{C}$, $S=0,126 \text{ см}^2$, скорость задания тока $24 \text{ мА/см}^2 \text{ мин.}$)

Рабочим электродом служил торец платиновой проволоки $d=2 \text{ мм}$, запрессованный во фторопласте. В качестве электрода сравнения использовалась медная проволока, опущенная в исследуемый раствор.



На рис. 1 приведены гальванодинамические кривые электроосаждения меди в растворе 0,8 М $\text{CuSO}_4 + 0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. При внесении в раствор $0,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л вольфрамата натрия происходит снижение величины перенапряжения с появлением характерного для стимуляторов первого предельного тока (кривая 2).

Первый предельный ток не может быть обусловлен собственно восстановлением вольфрамат-ионов, т. к. их содержание в растворе ничтожно мало по сравнению с основным деполаризатором — ионами Cu(II) .

При выдержке медного электрода в этом растворе в течение 40 мин появляется пик пассивации, однако величина первого предельного тока увеличивается (кривая 3). 24-часовая выдержка электрода в растворе еще больше увеличивает пик пассивации и одновременно растет величина первого предельного тока. Более длительная выдержка электрода дальнейших изменений не вызывает.

Увеличение первого предельного тока с выдержкой медного электрода в растворе указывает на то, что вольфрамат-ион подвергается химическому превращению (восстановлению), а продукт превращения является стимулятором электроосаждения. Увеличение пика пассивации указывает на то, что, вероятно, на поверхности меди образуются фазовые слои. Катодное активирование поверхности вызывает снижение пика пассивации, однако вместе с этим несколько уменьшается величина первого предельного тока (рис. 2). Таким образом, увеличение количества стимулятора вследствие химического превращения вольфрамата, хотя и вызывает увеличение первого предельного тока, одновременно приводит к некоторому ингибированию процесса при низких плотностях тока.

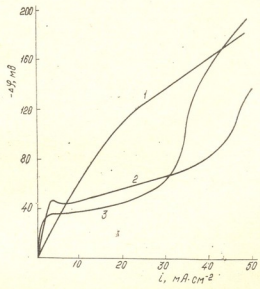


Рис. 2. Гальванодинамические кривые электроосаждения меди в растворе 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50$ г/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,33 \cdot 10^{-4}$ М Na_2WO_4 . 1 — раствор без добавки, 2 — спустя 4 суток после введения добавки, 3 — спустя 20 мин после снятия кривой 2

Отличительной особенностью вольфрамат-иона от других стимуляторов электроосаждения является то, что при высоких плотностях тока наблюдается ингибирование процесса электроосаждения меди по



сравнению с раствором без добавки. Можно было бы сделать заключение, что при высоких катодных потенциалах стимулятор подвергается десорбции из-за повышения катодного потенциала. Однако в таком случае величина пренапряжения не должна превышать таковую в растворе без добавки. Против десорбции стимулятора свидетельствуют данные по растворению трехслойного осадка, в котором второй слой был осажден в условиях высокой катодной поляризации, т. е. когда эффект стимулирования сменяется ингибированием. На кривой φ, t анодного растворения трехслойного осадка имеется минимум, указывающий на включение стимулятора в осадок даже при отсутствии эффекта стимулирования.

Для выяснения причины столь странного поведения вольфрамата были сняты φ, t — зависимости при гальваностатическом включении тока (рис. 3). Видно, что при $i_k = 14 \text{ mA/cm}^2$ вначале имеется пик пассивации, затем перенапряжение снижается, но через определенное время начинается подъем кривой к более отрицательным значениям (рис. 3, кривая 1). С увеличением плотности тока сдвиг потенциала к более отрицательным значениям наступает быстрее. Эти данные приводят к заключению, что при катодной поляризации электрода адсорбированный стимулятор подвергается еще более глубокому восстановлению, изменяя свою степень окисления. При этом продукт восстановления стимулятора, потеряв стимулирующие свойства и оставаясь на поверхности, вызывает даже ингибирование процесса электроосаждения меди.

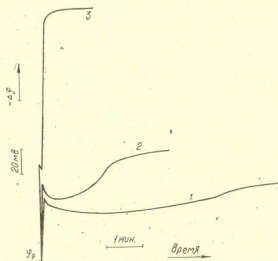


Рис. 3. Влияние катодной плотности тока на переходное время первой волны. Раствор 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{Na}_2\text{WO}_4$. $t = 25^\circ\text{C}$, $S = 0,126 \text{ cm}^2$. 1. $-i_k = 14 \text{ mA/cm}^2$. 2. $-i_k = 19 \text{ mA/cm}^2$, 3. $-i_k = 48 \text{ mA/cm}^2$

Потеря стимулирующей способности в результате уменьшения степени окисления подтверждается следующими наблюдениями.

При кратковременном изменении полярности электрода (переплюсовки с катодного тока на анодный), на котором уже проявляется ингибирование процесса, и обратном включении катодного тока на хронопотенциограмме появляется некоторая задержка потенциала. С увеличением времени анодной поляризации задержка превращается в

волну, переходное время которой растет с увеличением анодного периода поляризации. Волна на хронопотенциограмме проявляется также в результате «отдыха» электрода (выключения тока), однако переходное время этой волны значительно меньше, чем в случае переплюсовки (рис. 4).

Описанные наблюдения показывают, что проведение окислительного процесса вызывает восстановление стимулирующей способности добавки. Следовательно, потеря этой способности произошла в результате катодного восстановления, т. е. уменьшения степени окисления стимулятора. Однако не следует считать, что весь эффект снижения перенапряжения в присутствии вольфрамат-ионов обусловлен собственно процессом их восстановления. Хронопотенциометрическое изучение процесса показало, что введение вольфрамат-ионов в кислый раствор сернистой меди не увеличивает общего переходного времени, что указывает на ничтожную долю процесса восстановления вольфрамат-ионов в катодном процессе.

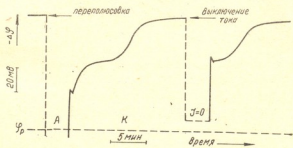
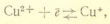


Рис. 4. Влияние переплюсовки и выключения тока на переходное время первой волны. Раствор 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ М } \text{Na}_2\text{WO}_4$. $t = 25^\circ \text{C}$, $S = 0,126 \text{ см}^2$, $i_K = i_A = 19 \text{ mA/см}^2$

Поскольку явно просматривается тесная связь между эффектом стимулирования и окислительно-восстановительными процессами, можно предположить, что роль стимулятора заключается в его участии в замедленной стадии процесса электроосаждения меди. Адсорбированный стимулятор (лабильная форма), изменяя при электролизе свою степень окисления, вероятно, восстанавливает Cu(II) до Cu(I) в катодном и окисляет Cu(I) до Cu(II) в анодных процессах, облегчая тем самым замедленную стадию разряда-ионизации.



т. е. выполняет роль катализатора. Расход стимулятора не может служить основанием для отрицания каталитического механизма, т. к. он обусловлен механическим захватом адсорбированного вещества осаждаемым металлом.

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაჩვენებია, რომ ვოლფრამატ-იონების მცირე კონცენტრაციების მასტიმულირებელი გავლენა მქაეა (გოგირდმქაეა) ხსნარებიდან სპილენძის ელექტროლიზური გაშლამატი პროცესზე გაპრობებულა მათი ლითონური სპილენძთან ქიმიური ურთიერთქმედების შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტით, რომელიც აღსორბირდება კათოდის ზედაპირზე.

მოწოდებულა ვოლფრამატ-იონების არასრული აღდგენის პროდუქტის მასტიმულირებელი გავლენის კატალიზური მექანიზმი, რაც გამოიხატება სპილენძის განმუხტვა — იონიზაციის პროცესის ნელი სტადიის $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$ დაჩქარებაში. ვოლფრამატ-იონების მასტიმულირებელი უნარის დაკარგვა დენის მაღალი კათოდური სიმკვრივეების დროს ახსნილია სტიმულატორის უანგვის რიცხვის შემცირებით.

T. I. LEZHAVA; B. V. TSANAVA

EFFECT OF TUNGSTATE IONS ON COPPER ELECTRODEPOSITION

Summary

It is shown that the stimulating effect of small concentrations of tungstate ions on copper electrodeposition from sulfuric acid solution is caused by a product of their chemical interaction with metallic copper. A catalytic mechanism, stimulating the influence of adsorbed intermediate form of tungstate ion reduction, is suggested. It consists in easier slowing down stage of discharge ionization of copper, $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$.

The loss of the stimulating ability of tungstate ions at high cathod current densities is explained by a decreased degree of stimulator oxidation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Lezhava T. I., Tsanova B. V., Meladze K. G. 28-th Meeting of International Society of Electrochemistry, Druzhba-Varna, 229, 1977.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

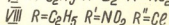
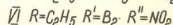
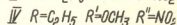
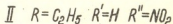
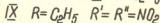
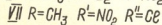
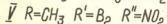
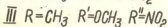
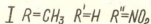
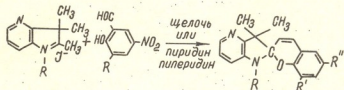
УДК 547. 7/8

Дж. П. МАПСУРАДZE, Ш. А. АХОБАДZE, Л. В. ДЕВАДZE, К. Г. ДЖАПАРИДZE

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРОХРОМЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА БАЗЕ 4-АЗАИНДОЛИНА

Производные азаиндолов обладают лучшей растворимостью в воде, большей устойчивостью как в кислой, так и в щелочной среде, повышенной основностью по сравнению с индоловыми аналогами [1]. Поэтому мы задались целью синтезировать различные азаиндолиновые спирохромены в этом направлении [2], мы синтезировали спирохромены на базе 4-азаиндолина.

2,3,3-триметил-4-азаиндолин был синтезирован [3] из 3-аминопиридина, а соответствующие четвертичные соли получали нагреванием вышеуказанного основания с йодистыми алкилами. Спирохромены получали по следующей схеме:



Полученные соединения хорошо растворяются в полярных и индифферентных растворителях (некоторые из них — в воде). Термическое равновесие растворов сдвинуто в сторону неокрашенной формы.

Результаты элементного анализа, температуры плавления, спектральные и оптические характеристики приводятся в таблице 1.

Изучение кинетики темнового процесса в этаноле (рабочая концентрация растворов $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) показало, что процесс описывается двумя реакциями темнового обесцвечивания первого порядка. Реакции протекают параллельно. В таблице 1 даны величины констант скорости более медленного процесса. В толуольных растворах темновая реакция незначительно отклоняется от первого порядка.

Таблица 1

Характеристика некоторых спиросхромонов, полученных на базе 1,3,3-тримети-2-метил-1,4-азалонина

| Соединение | Температура плавления, °С | Найдено, % | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | | i_{max} им окр. раст. | | $K_{\text{H.A.}} 10^3 \text{сек}^{-1}$ $t=10^\circ\text{C}$ | | $E_{\text{H.A.}}$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль см | |
|------------|---------------------------|------------|------|-------|------------------------|--------------|------|-------|--------------------------------|--------|--|--------|---|--------|---------------------------------------|--------|
| | | С | Н | Hal | | С | Н | Hal | этанол | толуол | этанол | толуол | этанол | толуол | этанол | толуол |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| I | 158—159 | 66,70 | 5,01 | — | $C_{12}H_{17}N_2O_2$ | 66,87 | 5,27 | — | 549 | 610 | 3,2 | 8,00 | 21,3 | 20,1 | 4,0 | 4,3 |
| II | 118—119 | 67,70 | 6,10 | — | $C_{12}H_{18}N_2O_2$ | 67,65 | 5,64 | — | 552 | 610 | 8,8 | 6,4 | 21,5 | 20,4 | — | — |
| III | 173—174 | 64,62 | 5,47 | — | $C_{12}H_{18}N_2O_4$ | 64,59 | 5,38 | — | 565 | 606 | 15,0 | 15,0 | 18,4 | 24,0 | 3,0 | 3,2 |
| IV | 131—132 | 65,02 | 5,69 | — | $C_{22}H_{21}N_2O_4$ | 65,40 | 5,72 | — | 565 | 606 | 15,9 | 11,0 | 24,0 | 24,0 | — | — |
| V | 119—120 | 53,20 | 3,89 | 20,15 | $C_{12}H_{16}N_2O_2Br$ | 53,73 | 3,98 | 19,90 | 540 | 610 | 0,17 | 14,0 | 22,7 | 14,5 | — | 2,8 |
| VI | 143—144 | 55,35 | 4,87 | 19,12 | $C_{12}H_{16}N_2O_2Br$ | 54,81 | 4,33 | 19,25 | 549 | 610 | 0,22 | 7,0 | 22,3 | 14,5 | — | — |
| VII | 147—148 | 59,92 | 4,58 | 9,66 | $C_{12}H_{16}N_2O_2Cl$ | 60,42 | 4,48 | 9,93 | 578 | 645 | 0,95 | 19,0 | 24,6 | 13,2 | — | — |
| VIII | 146—147 | 61,51 | 4,96 | 11,40 | $C_{12}H_{16}N_2O_2Cl$ | 61,37 | 4,84 | 9,55 | 581 | 645 | 0,95 | 17,0 | 24,6 | 13,2 | — | — |
| IX | 231—232 | 59,45 | 4,90 | — | $C_{12}H_{17}N_2O_3$ | 59,70 | 4,71 | — | 529 | 595 | — | 0,43 | — | 22,5 | 2,8 | — |



Фоточувствительность 4-азаиндолиновых спирохроменов, в среднем в 1,5 раза выше фоточувствительности индолиновых аналогов.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 15.I.1981

ჟ. მანისურაძე, შ. ახოვაძე, ლ. დევაძე, კ. ჯაპარიძე

4-აზაინდოლინის ბაზაზე მიღებული სპიროქრომების ფოტოქრომიზმის ფიზიკო-ქიმიური თვისებები

რეზიუმე

სინთეზირებულია თერმო- და ფოტოქრომული ნივთიერებები N-მეთილ(ეთილ)-3,3-დიმეთილ-2-მეთილენ-4-აზაინდოლინის კონდენსაციით სალიცილის ალდეჰიდის ნაწარმოებთან.

შესწავლილია მათი თვითგაუფერულების რეაქციის კინეტიკა ეთანოლსა და ტოლუოლში.

მაღებული ნაერთების ფოტომგრძობიარობის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ იგი საშუალოდ 1,5-ჯერ აღემატება ინდოლინის რიგის ანალოგების ფოტომგრძობიარობას.

D. P. MAISURADZE, SH. A. AKHOBADZE, L. V. DEVADZE, K. G. DJAPARIDZE

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF 4-AZAINDOLINE SPIROCHROMENS

Summary

Spirochromens were synthesized on the basis of 4-azaindoline. The obtained compounds are characterized by thermo-and photochromium properties, good solubility in polar and indifferent solvents (some representatives also dissolve in water).

Studies of kinetics of dark process in ethanol showed that the process is described by two reactions of the first order proceeding in parallel.

Photosensitivity of 4-azaindoline spirochromens, is in average 1.5 times higher than that of indoline analogues.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Яхонтов Л. Н. Успехи химии, XXXVII, вып. 7, 1275 (1968).
2. Гаччиладзе Г. Г., Аховаძე შ. А., Сепашვილი Н. О., Схиртладзе Е. В., Майсураძე Дж. П., Джапаридзе К. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим., 4, 3, 230 (1978).
3. Ficken G. E., Kendall J. D. J. Chem. Soc. 586 (1961).



УДК 541.121

В. Ю. МИНДИН, А. Ш. АВАЛИАНИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ «МЕТАН-ХЛОР»

Влияние отношения хлор/метан и заторможенности в образовании конденсированного углерода на равновесный состав при 600 К и $1,01 \cdot 10^5$ ПА (1 ат)

Взаимодействие парафиновых углеводородов с хлором служит основой получения ряда важных хлорорганических продуктов: хлористого винила, хлористого этила, дихлорэтана и др. [1]. Наряду с прямым хлорированием парафиновых углеводородов отмечена перспективность совмещения процессов хлорирования и электролиза [2]. Вместе с тем в литературе практически отсутствуют данные по термодинамическому анализу взаимодействий парафиновых углеводородов, в частности, метана с хлором, полученные с использованием современных методов термодинамических расчетов. Одно из исключений — работа [3], в которой анализ взаимодействий в системе «С — Н — Cl» выполнен для широкого диапазона температур и с учетом возможности образования 20 компонентов. Возможность образования конденсированного углерода во внимание не принималась.

Ранее [4—6] были изложены частные результаты термодинамического анализа системы «метан-хлор» при 600 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па; здесь мы приводим результаты расчетов, которые были проведены для соотношений хлор/метан: 0,125; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 8; 16; 32 с учетом возможности существования при равновесии конденсированного углерода и следующих газообразных компонентов: H_2 ; Cl_2 ; HCl ; C_1 ; CH_2 ; CH_3 ; CH_4 ; CCl ; CCl_2 ; CCl_3 ; CCl_4 ; CH_3Cl ; CH_2Cl_2 ; $CHCl_3$; C_2Cl_4 ; C_2H_3Cl ; $C_2H_2Cl_2$; C_2HCl_3 ; C_2 ; C_3 ; CH ; C_2H ; C_2H_2 ; C_2H_4 .

Расчет равновесного состава проводился методом минимизации энергии Гиббса системы по методике, описанной в [4]*, в два этапа:

На первом этапе рассчитывался равновесный состав газовой смеси без учета возможности образования конденсированного углерода. Расчет считался оконченным при совпадении энергий Гиббса, вычисленных на двух последовательных итерациях вплоть до тысячных.

Результаты расчета по первому этапу подвергались анализу на возможность образования в системе конденсированного углерода. Для тех исходных соотношений хлор/метан, для которых подтверждалось наличие конденсированного углерода, проводился второй этап расчета равновесного состава с определением количества конденсированного углерода** и пересчетом равновесных концентраций всех компонентов.

Результаты расчета по первому этапу приведены на рис. 1а, по второму — на рис. 1б.

* В [4] допущена ошибка для приведенной энергии Гиббса атомарного водорода. Правильное значение 23,4391.

** Приведенная энергия Гиббса для конденсированного углерода при 600°К равна $-0,9065$.



Полученные результаты интересны прежде всего тем, что выделение углерода в конденсированном состоянии возможно только при мольном отношении хлор/метан менее 4,5. Максимальное количество углерода образуется при отношении $\frac{\text{хлор}}{\text{метан}} = 2$. При этом фактически протекает реакция:

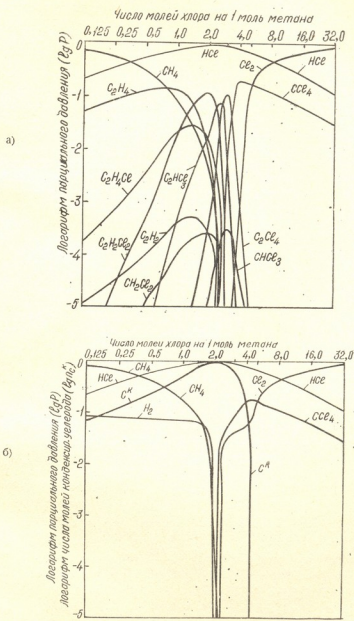
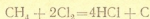


Рис. 1. Зависимость состава равновесной системы, образовавшейся при взаимодействии метана с хлором, от соотношения хлор/метан при 600 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 ат): а) учтены только газообразные компоненты; б) учтена возможность выделения углерода в конденсированном состоянии



При меньших отношениях часть метана не вступает в реакцию, а при больших соотношениях уменьшается степень использования хлора.

Из всех хлорпроизводных метана в значительных количествах образуется только CCl_4 . Сопоставление расчетных результатов с известными из литературы данными [1] показывает, что при хлорировании метана в промышленных и лабораторных условиях состояние равновесия не достигается. Полученные результаты позволяют оценить влияние заторможенности образования конденсированного углерода на равновесный состав.

Так, например, рассмотрим составы при соотношении хлор: метан = 2. Будем учитывать те компоненты, парциальное давление которых превышает $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (10^{-4} ат). На рис. 1а это HCl (—0,068); CH_4 (—2,64); CH_3Cl (—2,65); CH_2Cl_2 (—3,57); C_2Cl_4 (—3,48); $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (—1,85); $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (—0,975); C_2HCl_3 (—1,695), C_2H_2 (—3,63); C_2H_4 (—2,02) (в скобках указаны логарифмы относительных парциальных давлений). Отсутствие заторможенности образования углерода в конденсированном состоянии (рис. 1б) резко уменьшает содержание всех вышеуказанных соединений, кроме HCl (—0,0001) и H_2 (—3; 505).

Таким образом, расчет равновесного состава химической системы методом минимизации ее энергии Гиббса позволяет не только определить состав, отвечающий истинному равновесию [4], но и выяснить, как влияет заторможенность в образовании тех или иных компонентов на состав, отвечающий «заторможенному» равновесию.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина.
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР.

Поступило 15.I.1980

3. შინდინი, ა. ავალიანი

სისტემის „მეთანი-ჰლორი“ თერმოდინამიკური ანალიზი

„ქლორი-მეთანის“ ფარდობისა და კონდენსირებული ნახშირბადის წარმოქმნაში დამუხრუჭების გავლენა წონასწორულ მდგომარეობაზე 600 K და 1 ატმ. პირობებში.

რეზიუმე

გიბსის ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდით (ორ ეტაპად) ჩატარებულია სისტემის „ქლორი-მეთანი“ წონასწორული მდგომარეობის გაანგარიშება კომპონენტთა სხვადასხვა ფარდობისათვის (0,123—32 ფარგლებში). მხედველობაშია მიღებული წონასწორობის დროს კონდენსირებული ნახშირბადისა და 23-მდე აირადი კომპონენტის წარმოქმნისა და არსებობის შესაძლებლობა.

დადგენილია, რომ ნახშირბადის გამოყოფა კონდენსირებულ მდგომარეობაში შესაძლებელია მოლარული ფარდობისათვის ქლორი: მეთანი = 4,5. ნახშირბადის მაქსიმალური რაოდენობა წარმოიქმნება ფარდობისას ქლორი: მეთანი = 2. ფარდობის ნაკლები მნიშვნელობისას მეთანის ნაწილი არ შედის რეაქციაში, ქლორის მეტი სიჭარბის შემთხვევაში კი ამ უკანასკნელის გამოყენების ხარისხი მცირდება.

ნაჩვენებია, რომ მეთანის ქლორწარმოებულთა შორის მომეტებული რაოდენობით წარმოიქმნება CCl_4 .

მიღებული მონაცემების შედარებით არსებულ ლიტერატურულ მონაცემებთან დასტურდება, რომ მეთანის ქლორირების დროს როგორც სამრეწველო, ასევე ლაბორატორიულ პირობებში კვმმარიტი (საბოლოო) წონასწორული მდგომარეობა არ მიიღწევა.

კვლევის შედეგები საშუალებას იძლევა შევაფასოთ დაკონდენსირებული ნახშირბადის დამუხრუჭების გავლენა არაკვმმარიტ წონასწორულ შედეგინილობაზე.

V. Yu. MINDIN., A. SH. AVALIANI

THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF METHAN-CHLORINE SYSTEM

The influence of chlorine-methan ratio and inhibition of the condensed carbon formation on the equilibrium composition at 600 K and $1,01 \cdot 10^5$ La (1 at)

Summary

By method of minimizing energy of Gibbs-system the equilibrium compositions for correlation chlorine-methan from 0,125 up to 32 were calculated. The calculations were conducted with two stages: on the first stage only 26 gaseous components—were taken into account, while on the second one—the amount of condensed carbon was fixed. In the presence of the latter the equilibrium concentrations of gaseous components were counted again. It was ascertained that the inhibition of the condensed carbon formation enriches the mixture with chlorine — derivatives of methan and it's homologues.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кренцель Б. А. Хлорирование парафиновых углеводородов, М., «Наука», 1964.
2. Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю., Циклаური Ц. Г., Харашвили Р. Л. Тезисы докл. VII Всес. конф. по физ. химии ионных расплавов и твердых электролитов, Свердловск, 172, 1979.
3. Athougox J., Foll J., P., Rarokoulis D. Ann. Chim., 9, 181 (1974).
4. Миндин В. Ю. Изв. АН ГССР, серия химическая, 4, 3, 279 (1978).
5. Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю. Тезисы докл. II Всес. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Баку, изд. «АЗИНЕФТЕХИМ», 64, 1978.
6. Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю., Циклаური Ц. Г., Харашвили Р. Л. Изв. АН ГССР, серия химическая, 5, 4, 363 (1979).

УДК 543.257

О. В. КОРДЗАХИЯ, В. Д. ЭРИСТАВИ

К ВОПРОСУ АВТОМАТИЗАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Контроль концентраций основных компонентов (H_2SO_4 , $ZnSO_4$, Na_2SO_4) осадительных ванн производства вискозного волокна, влияющих на качество продукции, является весьма актуальной задачей [1].

Ранее [2] была описана методика потенциометрического селективного титрования H_2SO_4 и $ZnSO_4$ раствором щелочи в трехкомпонентной системе $H_2SO_4 - ZnSO_4 - Na_2SO_4$, которая легла в основу разработки автоматического титратора. На рис. 1 приведена блок-схема автомати-

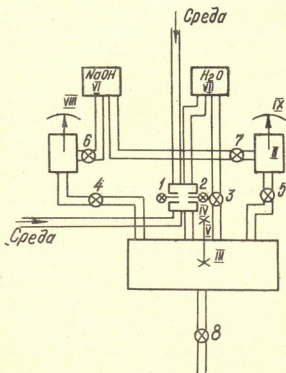


Рис. 1. Блок-схема автоматического титратора: I — бюретка 1-го компонента (H_2SO_4), II — бюретка 2-го компонента ($ZnSO_4$), III — ячейка для титрования, IV — дозатор, V — мешалка, VI — бачок для титрующего раствора (0,5 N NaOH), VII — бачок для разбавителя (H_2O), VIII, IX — двигатели бюреток и реохорды, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — клапана



ческого титратора. Отбор анализируемой дозы осуществляется клапаном 1. Затем открывается клапан 2 и доза смывается в ячейку для титрования (III). Открывается клапан 4 и включается привод бюретки подачи титрующего раствора. Процесс титрования регулируется с помощью электронного регулятора. Титрование первого компонента ведется до $pH = 4$ (точка конца титрования H_2SO_4). Затем открывается клапан 5 и начинается титрование второго компонента. Титрование ведется до $pH 8,5$ (точка конца титрования $ZnSO_4$).

По окончании титрования открывается клапан 8 и оттитрованная доза сливается в емкость. Через клапаны 6 и 7 происходит наполнение бюреток щелочью, а через клапан 3 осуществляется промывка измерительной ячейки водой. Перемещение поршней в бюретках жестко связано с перемещением движков реохордов.

Напряжение, снимаемое с реохордов, пропорционально объемам израсходованной щелочи, и соответственно, концентрации H_2SO_4 и $ZnSO_4$. Таким образом автоматический титратор, позволяющий селективно определять два компонента H_2SO_4 и $ZnSO_4$, в комплексе с автоматическим плотномером представляет собой автоматический анализатор для всех трех компонентов растворов осадительной ванны — H_2SO_4 , $ZnSO_4$ и Na_2SO_4 .

На рисунке 2 приведена блок-схема автоматического анализатора.

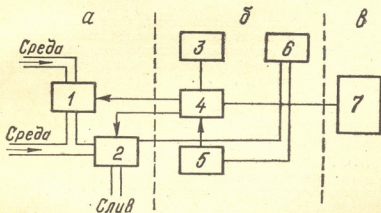


Рис. 2 Блок-схема автоматического анализатора: а—блок гидравлики: автоматический плотномер (1), автоматический титратор (2); б—блок управления и сигнализации: командо-электропневматический прибор КЭП—12 У (3), блок питания и счетно-решающего устройства (4), блок электронного регулятора подачи титрующего раствора (5), блок ПВУ—5256 (6); в—блок регистрирующих приборов типа АСП и ЭПД—107 (7)

Анализируемый раствор проходит через плотномер; одновременно с дозированием пробы для титрования измеряется плотность раствора и результат хранится в запоминающем устройстве до конца титрования.

По окончании титрования и регистрации показаний результаты анализа первых двух компонентов H_2SO_4 и $ZnSO_4$, а также показание плотнмера обрабатываются электромеханическим счетно-решающим устройством и передаются на регистратор третьего компонента — Na_2SO_4 , т. е. происходит выдача и запись показаний всех трех компонентов.



Счетно-решающее устройство может быть выполнено также на базе микропроцессора (миникомпьютер) или с применением электронных систем. Работа счетно-решающего устройства программируется на основании функциональной зависимости.

$$d=f(c_1; c_2; c_3)$$

где d — плотность анализируемой среды, являющаяся трехпеременной функцией c_1, c_2, c_3 и определяемая измерением;

c_1, c_2 — известные концентрации H_2SO_4 и $ZnSO_4$, определяемые титрованием
 c_3 — неизвестная концентрация Na_2SO_4 , определяемая по величине d .

В случае отклонения концентрации какого-либо компонента от регламента регистрирующие приборы выдают электрический или пневматический сигнал на соответствующее регулирующее устройство.

Во Всесоюзном научно-исследовательском и конструкторском институте аналитической техники (ВНИИАТ, г. Тбилиси) по данной методике и схеме был разработан и изготовлен действующий макет автоматического анализатора растворов осадительных ванн производства вискозного волокна на следующие пределы измерения:

- | | |
|------------------------|--------------|
| 1. По серной кислоте: | 80—120 г/л. |
| 2. По сульфату цинка: | 70—110 г/л. |
| 3. По сульфату натрия: | 130—160 г/л. |

Проведенные производственные испытания макета автоматического анализатора на Барнаульском комбинате химического волокна (БҚХВ) показали, что максимальное расхождение между показаниями макета анализатора с результатами анализов заводской химической лаборатории не превышает:

- | | |
|------------------------|-----------------|
| 1. По серной кислоте: | $\pm 1,25$ г/л. |
| 2. По сульфату цинка: | $\pm 1,98$ г/л. |
| 3. По сульфату натрия: | $\pm 3,7$ г/л. |

Разработка и серийный выпуск автоматического анализатора растворов осадительных ванн производства вискозного волокна позволит автоматизировать процесс контроля и регулирования данного технологического процесса, что, безусловно, повысит производительность и качество выпускаемой продукции.

Всесоюзный н/и и конструкторский институт аналитической техники.

Поступило 25.XI.1980

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

თ. კობახია, ვ. ბრისტავი

სალომუნო ბოკოს წარმოების ანალიზური კონტროლის ავტომატიზაციის
 საკითხი

რეზიუმე

აღწერილია ხელოვნური ბოკოს წარმოებაში დასალექი აბაზანების ხსნარებში ძირითადი კომპონენტების — H_2SO_4 , $ZnSO_4$, Na_2SO_4 კონცენტრაციის ავტომატური ანალიზატორის სქემა.



მეთოდი ემყარება ერთ სინჯში გოგირდმჟავას და თუთიის სულფატის პოტენციომეტრულ, ხოლო ნატრიუმის სულფატის სიმკვრივეზომით განსაზღვრას.

დასაღები აბაზანების ხსნარების კომპონენტების ავტომატური განსაზღვრის მეთოდისა და სქემის გამოყენება ხელოვნური ბოჭკოს წარმოებაში უზრუნველყოფს აღნიშნული ტექნოლოგიის კონტროლისა და მართვის პროცესების ავტომატიზაციის პირობებს, რაც აამაღლებს გამოშვებული პროდუქციის წარმადობასა და ხარისხს.

O. V. KORDZAKHYA, V. D. ERISTAVI

ON AUTOMATION OF ANALYTICAL CONTROL IN VISCOSE FIBRE MANUFACTURE

Summary

Schematic diagram of automatic analyzer for main component concentrations in setting baths in viscose fibre manufacturing is described.

The method is based on potentiometric determination of sulfuric acid and zinc sulfate in the same sample. Sodium sulfate is determined by density meter.

This method and schematic diagram of automatic determination of components in setting baths in viscose fibre manufacture allows automation of process of monitoring and control that results in increase of productivity and quality of output.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон. Гизлегпром, Москва, 1957.
2. К о р д з а х и я О. В., Э р и с т а в и Э. В. Сообщения АН ГССР. 103,2 (1981)





УДК 543.41:546.264—31

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ, Л. А. САРАДЖИШВИЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТ-ИОНА ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ УКСУСНОКИСЛОГО СВИНЦА

Известен метод определения карбонат-иона, основанный на образовании карбоната бария в результате поглощения двуоксида углерода двуокисью бария и последующем турбидиметрическом определении карбоната бария. Недостатком этого метода является сравнительно низкая чувствительность (0,5—10 мг CO_2) [1].

С целью повышения чувствительности определения карбонат-иона, нами были изучены условия образования осадков при взаимодействии ионов CO_3^{2-} с различными катионами. Эксперименты показали, что для определения микрограммовых количеств карбонат-ионов в качестве осадителя целесообразно применять уксуснокислый свинец.

На основе проведенных исследований была разработана методика турбидиметрического определения карбонат-иона. Содержание карбонат-иона определяется по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в 7 мерных колб, вместимостью 50 мл каждая, помещают растворы, содержащие 50, 100, 200, 250, 300, 350 и 400 мкг CO_3^{2-} , добавляют по 5 мл 0,01 н раствора уксуснокислого свинца, доводят до метки дистиллированной водой, переносят в кювету диаметром 25 мм и измеряют оптическую плотность на нефелометре марки НМ с зеленым светофильтром.

Таблица 1

Данные по статистической обработке результатов определения карбонат-ионов
 ($n=5$ $\alpha=0,95$)

| Количество карбонат-ионов, мкг | | Относит. квадратичное отклонение S_p , мкг | Погрешность $\varepsilon = \pm \frac{t_{(0,95)} \cdot S_p}{\sqrt{n}}$ | |
|--------------------------------|-------------------|---|--|---------|
| взято | найдено \bar{x} | | мкг | % |
| 100,0 | 105,0 | 4,5 | ± 6 | ± 6 |
| 250,0 | 240,0 | 6,0 | ± 7 | ± 3 |
| 370,0 | 336,0 | 12,0 | ± 15 | ± 4 |

Ход анализа: анализируемый раствор в количестве не более 40 мл, содержащий 100—400 мкг карбонат-иона, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 0,01 н. раствора уксуснокислого



свинца, разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и далее поступают так, как при построении калибровочного графика.

Точность определения была проверена на стандартных растворах, приготовленных из карбоната натрия марки х. ч. с содержанием основного вещества 99,8%.

Результаты определения показывают, что 100—350 мкг карбонат-иона определяются с точностью 6% (табл. 1).

Было изучено влияние нитрат-, нитрит-, хлор-, роданид-, борат-, силикат-, иодат-, сульфат- и сульфит-ионов на определение карбонат-иона. Результаты показали, что определению не мешает присутствие нитрит-, нитрат-, хлор- и роданид-ионов в соотношении 1000:1; 100:1; 5:1; 5:1 соответственно (см. табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения карбонат-иона в присутствии некоторых анионов

| Взято карбонат-иона, мкг | Добавленный ион | | Найдено карбонат-иона, мкг | Относит. ошибка, % |
|-----------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|
| | Наимен. | Количество, мкг | | |
| 50,0 | NO ₃ ⁻ | 50000 | 48,0 | -4,0 |
| 50,0 | NO ₂ ⁻ | 5000 | 49,0 | -2,0 |
| 50,0 | Cl ⁻ | 250 | 49,0 | -2,0 |
| 50,0 | CNS ⁻ | 250 | 48,0 | -4,0 |

Определению мешают равные количества борат-, иодат-, иодид-, силикат-, сульфат-, сульфит-ионов, так как эти ионы образуют осадки с ионами свинца.

НИИ стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 25.XI.1980

ა. ოზიაშვილი, კ. მსახია, ლ. სარაჯიშვილი

კარბონატ-იონის განსაზღვრა ტურბიდომეტრული მეთოდით
ქარბონატ-იონის განსაზღვრა ტურბიდომეტრული მეთოდით

რეზიუმე

სამუშაოს მიზანი იყო კარბონატ-იონის განსაზღვრის ტურბიდომეტრული მეთოდის მგრძობიარობის გაზრდა. შესწავლილია კარბონატ-იონისა და სხვადასხვა კატიონებს შორის ნალექის წარმოქმნის პირობები. ჩატარებულმა ცდებმა გვიჩვენა, რომ კარბონატ-იონის განსაზღვრისათვის მიკროგრამული რაოდენობით მიზანშეწონილია ტყვიის აცეტატის გამოყენება, რაც საშუალებას გვაძლევს 100—350 მკგ რაოდენობა CO₃²⁻ განისაზღვროს 6%-ს სიზუსტით.

შესწავლილია ქლორ-, ნიტრატ-, ნიტრიტ-, როდანიდ-, ბორატ-, სილიკატ-, იოდატ-, სულფატ- და სულფიტ-იონების გავლენა CO₃²⁻ იონის განსაზღვრაზე. დადგენილია, რომ კარბონატ-იონის განსაზღვრას ხელს არ უშლის ნიტრიტ-, ნიტრატ-, ქლორ- და როდანიდ-იონები შემდეგი თანაფარდობით: 1000:1, 100:1, 5:1, 5:1 შესაბამისად, ხოლო დანარჩენი იონები ხელს უშლიან თანაბარი რაოდენობითაც.

დამუშავებულია CO₃²⁻ მიკროგრამული რაოდენობის განსაზღვრის მეთოდიკა.



THE DETERMINATION OF CARBONATE-ION BY TURBIDIMETRICAL
METHOD USING PLUMBOUS VINEGAR

S u m m a r y

The methodic of determination microgram amounts of carbonate-ion has been worked out and plumbous vinegar was made use of as sedimenter.

The results of determination show that an error forms 6 % for 100—350 mcg of carbonate-ion.

The object of this work is to induce the sensibility of turbidimetical-determination method of carbonate-ion. That's why conditions of sediment making between CO_3^{2-} ions and other different cations were studied. The experiments proved it advisable to use plumbous vinegar for determination of carbonate-ion microgram amounts.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. «Химия», М., 875, 1965.



УДК 661.188.6.543.544

Э. И. КАЧИБАЯ, Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, А. Д. РАКЧЕЕВ

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАЗРЯДА СОЛЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВОЙ СИСТЕМЫ

В настоящее время нет серьезных разногласий о составе конечных продуктов электрохимического восстановления двуокиси марганца, но нет и единства во взглядах на то, что образуется в виде первичного продукта и какова последовательность протекания различных стадий восстановления. По литературным данным фазовые низшие окислы наблюдаются только в конце разряда двуокисно-марганцевого электрода при напряжении менее 0,8 В. Идентификация продуктов разряда рентгенографическим методом затруднена.

С целью исследования продуктов разряда элементов МЦ-системы получены оптические показатели фаз, обнаруженных в продуктах разряда солевых элементов с электролитической двуокисью марганца (ЭДМ) в качестве активной массы. Определение показателя преломления n , показателя поглощения k и отражательной способности R , % производилось в отраженном свете методом эллипсометрии, основанном на изучении изменения поляризации света при его взаимодействии с поверхностью твердого тела [1—3]. Показатели преломления и поглощения определялись с точностью $\pm 0,03$; отражательная способность — с точностью $\pm 0,1$ относительных процентов. Изучение оптических показателей происходило в полированных брикетах, изготовленных из разряженных смесей и полистирола. Идентификация фаз, обнаруженных в продуктах разряда, проведена сравнением их оптических показателей и микрофотографий с показателями и микрофотографиями синтезированных по описанным в [4] методикам возможных продуктов восстановления двуокиси марганца, а также с константами природных минералов марганца [5].

В исследуемых образцах рентгенографическим методом нам не удалось обнаружить низшие окислы марганца из-за низкой чувствительности к малым количествам.

Эллипсометрические измерения дали возможность зафиксировать не только $MnOON$ и $ZnMn_2O_4$ (образцы 4—7, табл. 2), но и установить образование на первой стадии разряда предполагаемых фаз переменного состава [6]. В продукте кратковременного разряда элемента (образцы 2 и 3, табл. 2) зафиксированы две фазы, одна из которых идентифицируется как исходная ЭДМ ($\gamma-MnO_2$), не принимавшая участия в процессе электрохимического восстановления, но претерпевшая некоторое изменение оптических показателей. Вторая фаза по оптическим показателям заметно отличается от исходной, распыльчата и уступает ей по яркости. Эта фаза идентифицирована нами как фаза переменного состава ($xMnO_2 \cdot yMnOON$). В образце 4 обнаружены

три фазы: одна соответствует исходной, вторая представляет мелко-дисперсный агрегат и по оптическим показателям совпадает с $MnOOH$. Третья фаза, зафиксированная в образце 4 и всех последующих (образцы 5—7 табл. 2) в виде нитевидных частиц, по микрофотографиям и оптическим показателям совпадает с гетеролитом — $ZnMn_2O_4$.

Таблица 1

Оптические показатели некоторых синтетических соединений марганца при $\lambda=579$ нм

| Соединение | n | z | R, % | Соединение | n | z | R, % |
|------------------|------|------|------|------------------|------|------|------|
| $\gamma-MnO_2$ | 2,74 | 0,33 | 25,7 | $\alpha-Mn_2O_3$ | 2,25 | 0,26 | 17,5 |
| $\gamma-Mn_2O_3$ | 2,52 | 0,23 | 20,8 | $MnOOH$ | 2,32 | 0,27 | 18,5 |
| $\alpha-Mn_2O_3$ | 2,47 | 0,25 | 20,4 | $ZnMn_2O_4$ | 2,08 | 0,56 | 23,5 |

Таблица 2

Результаты эллипсометрических исследований продуктов разряда элементов типа 336 на 11/ Ом в зависимости от степени разряда

| №№ | Разрядные характеристики | | | Оптические показатели при $\lambda=569$ нм | | | Идентифицированная фаза |
|----|---------------------------|-------------------------|------------------------|--|----------------------|----------------------|--|
| | Продолжительность разряда | начальное напряжение, В | конечное напряжение, В | n | z | R, % | |
| 1 | | 1,81 | | 2,61 | 0,29 | 23,1 | $\gamma-MnO_2$ (исх. данные) |
| 2 | 1 с | 1,81 | 1,80 | 2,65 2,19 | 0,32 0,44 | 24,3 8,7 | $\gamma-MnO_2$ $xMnO_2$ $yMnOOH$ |
| 3 | 30 с | 1,81 | 1,80 | 2,62 2,37 | 0,27 0,39 | 22,8 11,2 | $\gamma-MnO_2$ $xMnO_2$ $yMnOOH$ |
| 4 | 60 с | 1,81 | 1,80 | 2,65 2,36 2,09 | 0,31 0,20 0,51 | 24,4 17,0 26,6 | $\gamma-MnO_2$ $MnOOH$ $ZnMn_2O_4$ |
| 5 | 5 мин. | 1,81 | 1,72 | 2,65 2,31 2,16 | 0,32 0,28 0,47 | 24,5 18,8 21,4 | $\gamma-MnO_2$ $MnOOH$ $ZnMn_2O_4$ |
| 6 | 5 ч | 1,81 | 1,52 | 2,67 2,36 2,17 | 0,27 0,26 0,46 | 23,6 20,0 21,4 | $\gamma-MnO_2$ $MnOOH$ $ZnMn_2O_4$ |
| 7 | 120 ч | 1,81 | 1,08 | 2,62 2,39 2,22 | 0,28 0,27 0,44 | 23,1 18,5 21,5 | $\gamma-MnO_2$ $MnOOH$ $ZnMn_2O_4$ |

Идентификация фаз проведена в желтом свете ($\lambda=579$ нм). На основании ранее проведенных исследований величин и характера дисперсии оптических показателей MnO_2 и $MnOOH$ была установлена возможность идентификации этих соединений не только по спектральным

кривым n , k и R , но и по их единичным значениям для какой-либо одной фиксированной длины волны падающего света. Оптические показатели и микрофотографии $ZnMn_2O_4$ резко отличаются от показателей и микрофотографий других фаз разряженной смеси (табл. 2) и легко идентифицируются даже по микрофотографиям (рис. 1).

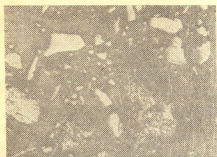


Рис. 1 Микрофотография продукта разряда элемента (образец 6). Увеличение—120

В результате эллипсометрического изучения продуктов разряда солевых элементов МЦ-системы с ЭДМ в качестве активной массы установлена следующая последовательность фазообразования: 1) на первой стадии разряда образование фаз переменного состава в виде твердого раствора исходной MnO_2 и соединений трехвалентного марганца; 2) переход в более стабильную фазу — $MnOOH$, образование первых зародышей $ZnMn_2O_4$ по реакции ионообмена с внедрившимся протоном; 3) увеличение количества кристаллов $MnOOH$ и $ZnMn_2O_4$ с возрастанием степени разряда.

Высокочувствительный метод оптической эллипсометрии можно рекомендовать как для внедрения в практику идентификации окислов марганца, так и для изучения процессов, протекающих в источниках тока марганцево-цинковой системы.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР

Поступило 20.IV.1980

მ. ჯაჩიზანი, ლ. ჯაფარიძე, ა. რაჩიძე

მანგანუმ-თუთიის სისტემის მარილუმცვავლი ელემენტების განმუხტვის
მეცნიერებათა ინსტიტუტის პროექტების ელიფსომეტრიული შედეგები

რ ე ზ ი უ მ ე

მანგანუმ-თუთიის სისტემის ელემენტების განმუხტვის შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტების შესწავლისათვის ელიფსომეტრიული მეთოდი ბევრად უფრო მგრძობიარეა, ვიდრე რენტგენოგრაფიული. ამ მეთოდის გამოყენებით ფიქსირებულია არა მარტო დაბალი კანცენტრაციების, არამედ ცვალებადი შედგენილობის მქონე სავარაუდო ფაზების წარმოქმნა. მათთვის მიღებულია ოპტიკური მაჩვენებლების სერია.

ელექტროლიზური MnO_2 -ის აქტიური მასის მქონე მარილუმცვაველი ელემენტებისათვის დადგენილია განმუხტვის პროცესში ფაზების წარმოქმნის თან-

მიმდევრობა. ოპტიკური ელიფსომეტრის მაღალგრძნობიარე მეთოდი რეკონსტრუირებულია როგორც მანგანუმის ქანგეულების იდენტიფიკაციისათვის ოპტიკური მახასიათებლების მიხედვით, ასევე მანგანუმ-თუთიის სისტემის წყაროებში მიმდინარე პროცესების მექანიზმის დასადგენად.

E. I. KACHIBAYA, L. N. DJAPARIDZE, A. D. RAKCHEEV

ELIPSOMETRIC STUDY OF SOLID PHASE PRODUCTS OF A DISCHARGE OF SALT ELEMENTS OF SYSTEM

Summary

At studies of products of a discharge of-system elements the elipsometric method is more sensitive than the X-ray method. The formation of not only the lowest manganese oxides was fixed, but of the assumed phases with varying composition for which series of optical indices were obtained. The sequence of phase formation in the process of discharge of salt elements, with electrolytic MnO_2 as an active mass, was found. The highly sensitive method of optical elipsometry is recommended for application in practice for identification of manganese oxides by their optical indices and for studies of processes proceeding in the current sources of-system.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике, М., 1958.
2. Дичерн Р. Физическая оптика, М., 1965.
3. Ракчев А. Д. Автореф. докл. Бюлл. МОИП, т. 72, отд. геолог. вып. 2, 1966.
4. Качибая Э. И. Материалы II Грузинской респ. конф. молодых химиков, часть I, Тбилиси, 1978.
5. Винчелл А. Н., Винчелл Г. В. Оптическая минералогия, М., 1953.
6. Прикладная электрохимия (под ред. Н. Т. Кудрявцева), М., 1975.

ХРОНИКА

Работы по изысканию природных цеолитов, их физико-химическому исследованию и применению в народном хозяйстве полностью отвечают решениям XXVI съезда КПСС, которые предусматривают интенсификацию использования достижений науки и техники для решения задач повышения производительности труда в промышленности и сельском хозяйстве, экономии энергетических и материальных затрат, рационального использования природных богатств, охраны окружающей среды.

2—4 ноября в г. Тбилиси состоялась Всесоюзная конференция с участием ученых социалистических стран БНР, ВНР, ГДР, Кубы и ЧССР «Исследование и применение цеолитов в народном хозяйстве».

Основными организаторами и участниками конференции были Научный совет АН СССР по адсорбентам, Отделение химии и химической технологии АН ГССР, Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, Геологический институт им. А. И. Джанелидзе АН ГССР, Грузинское республиканское правление ВХО им. Д. И. Менделеева, п/о «Грузгорнохимпром».

Открыл конференцию вице-президент АН ГССР, академик АН ГССР И. Г. Гвердцители. На пленарном заседании были заслушаны доклады акад. М. М. Дубинина (СССР) «Поверхность и пористость адсорбентов», акад. В. А. Ширмера (ГДР) «Адсорбционные свойства сильно dealюминированных цеолитов», проф. В. Пенчева (НРБ) «Дериватографические исследования природных и синтетических цеолитов, модифицированных органическими соединениями».


На конференции работали секции: физико-химические свойства природных цеолитов; применение природных цеолитов в промышленности; применение природных цеолитов в сельском хозяйстве; физиологические и биохимические аспекты влияния цеолитов на жизнедеятельность растений и животных; минералогия, геология, генезис и характеристика месторождений цеолитов. На секциях было заслушано свыше 200 докладов, вызвавших оживленное обсуждение и большой интерес научной общности и отраслевых специалистов.

Для участников конференции при помощи п/о «Грузгорнохимпром» (генеральный директор Н. Ш. Цхакая) была проведена экскурсия для ознакомления с Тедзакским месторождением природных цеолитов и опытным производством цеолитов.

На заключительном заседании с подведением некоторых итогов выступил академик АН ГССР Г. В. Цицишвили, отметивший активное участие гостей из зарубежных стран и советских ученых. В дискуссии выступило свыше 100 человек. Обсуждения были плодотворны как в теоретическом, так и в прикладном плане.

Выступивший академик М. М. Дубинин подчеркнул, что в странах-участницах проведены важные работы по исследованию и применению природных цеолитов. Благодаря инициативной и энергичной работе Оргкомитета конференция прошла на высоком научно-организационном уровне. Далее М. М. Дубинин сообщил о создании в Грузинской ССР (Институт физической и органической химии АН ГССР) научного центра по исследованию и применению цеолитов, которому поручена координация работ в Советском Союзе по синтезу, изучению и применению цеолитов в рамках Научного совета по адсорбции АН СССР.

Выступившие академик В. Ширмер (ГДР), проф. В. Пенчев (БНР), проф. И. Нованский (ЧССР) отметили, что конференция прошла в атмосфере оживленных творческих дискуссий, дружеского взаимопонимания, способствовала установлению и укреплению международных контактов, повышению научного уровня исследований в области цеолитных адсорбентов.



Конференция приняла решение, в котором подчеркивается важное значение проведенных совещаний, позволивших укрепить международное научное сотрудничество, подвести итоги исследований ученых, работников народного хозяйства Советского Союза и социалистических стран, осуществить широкий и полезный обмен информацией и обсудить наиболее перспективные направления дальнейших теоретических, экспериментальных и прикладных работ по природным цеолитам. В принятом решении определены основные задачи, на которых целесообразно сосредоточить внимание и усилия исследователей. Это касается, в первую очередь, расширения сырьевой базы природных цеолитов; интенсификации комплексных теоретических исследований, направленных на дальнейшее расширение областей применения природных цеолитов в народном хозяйстве; усиления работ по совершенствованию технологии подготовки цеолитизированных туфов в виде гранулированных и катионзамещенных форм товарной продукции.

Участники Конференции единодушно выразили глубокую благодарность ЦК КП Грузии, Совету Министров Грузинской ССР, Академии наук Грузинской ССР, Научному совету АН СССР по адсорбентам, ГКНТ СМ Грузинской ССР и п/о «Грузгорнохимпром» за участие и помощь в проведении Конференции на высоком научном и организационном уровне.

В работе Конференции приняли участие вице-президент АН ГССР, академик АН ГССР И. Г. Гвердцители и академик-секретарь АН ГССР Н. А. Лайдия.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абашидзе М. М. № 3, 199
 Абашидзе Т. Д. № 3, 240; № 4, 324
 Авалиани А. Ш. № 4, 366
 Авалиани М. А. № 2, 103
 Агладзе Р. И. № 1, 72; № 2, 171; № 3, 253
 Алания М. Д. № 2, 125
 Андроникашвили Т. Г. № 1, 45; № 1, 81; № 3, 224; № 4, 354
 Андреев Б. М. № 2, 181
 Андгуладзе Ш. Н. № 3, 265
 Арешидзе Х. И. № 3, 248
 Арустамова Л. Г. № 4, 354
 Афанасьев И. Б. № 1, 23
 Ахобадзе Ш. А. № 4, 363
- Бабаян С. Г.** № 3, 272
 Багишвили М. Г. № 3, 284
 Багдавадзе Д. И. № 3, 240
 Баидошвили О. С. № 4, 311
 Банах О. С. № 1, 45
 Барабадзе Ш. Ш. № 1, 17
 Байрамашвили М. А. № 3, 260; № 4, 306
 Басилая Д. А. № 1, 90
 Бахтадзе А. В. № 3, 260
 Бегнашвили Т. Н. № 3, 231
 Бенашвили Е. М. № 4, 311
 Беридзе А. Л. № 2, 136
 Берестиева Г. Л. № 4, 315
 Бокучава Н. В. № 1, 12
 Бокучава Л. В. № 1, 12
 Бюлов М. № 1, 28
- Васильев Б. Т. № 3, 265
 Вирченко Н. А. № 1, 49
- Габриадзе-Мачавариани Т. М. № 2, 156
 Гаприндашвили В. Н. № 3, 265
 Гвасалия Л. И. № 1, 90
 Гвилава М. Н. № 1, 84; № 3, 275
 Гелაгуташвили Ш. Л. № 1, 66
 Генин Я. В. № 4, 315
 Гигаური Р. Д. № 2, 142
 Гиглашвили Ц. З. № 4, 350
 Гогоуадзе Б. И. № 1, 60
 Гургенидзе Н. И. № 2, 142
- Давиташвили Е. Г. № 1, 7
 Двали Т. М. № 1, 66
- Девадзе Л. В. № 4, 363
 Джапаридзе Л. Н. № 4, 345; № 4, 377
 Джапаридзе К. Г. № 4, 363
 Джашиашвили Т. К. № 3, 199; № 4, 315
 Джалинашвили М. Н. № 2, 171
 Джейранашвили М. С. № 1, 23
 Джохадзе Л. К. № 1, 60
 Дзоценидзе Н. Е. № 1, 115
 Дзамукашвили А. А. № 1, 17
 Долидзе М. С. № 4, 295
- Жоржолани Н. Б.** № 3, 204, № 4, 300
- Зедгинидзе А. Н. № 1, 66
 Зотова Л. Г. № 4, 295
- Инджия М. А.** № 2, 142
- Каневская Е. А. № 2, 176
 Кантор Е. А. № 1, 86
 Караханов Р. Д. № 1, 86
 Качибая Э. И. № 4, 345; № 4, 377
 Кварацхелия Р. К. № 2, 156
 Квернадзе Т. К. № 1, 81
 Кервалишвили З. Я. № 1, 66; № 3, 224
 Кервалишвили Н. В. № 3, 253
 Кемертелидзе Э. П. № 2, 125
 Кереселидзе М. К. № 4, 315
 Киладзе Т. К. № 1, 86
 Кусрашвили М. А. № 1, 90
 Куридзе М. Г. № 2, 131; № 3, 213
 Кутателадзе М. К. № 2, 136
 Костандян М. Н. № 3, 272
 Коршак В. В. № 4, 315
 Кордзахия О. В. № 4, 370
- Лашхи А. Д. № 2, 131; № 3, 213
 Лаперашвили Л. Я. № 1, 41; № 1, 81; № 3, 224; № 3, 272
 Лежава Т. И. № 1, 54; № 2, 162; № 4, 358
 Леонтьева В. Г. № 2, 131; № 3, 213
- Майсурадзе Дж. П. № 4, 363
 Майстренко А. Е. № 2, 186
 Мальдонато С. Е. № 2, 171
 Мампория Г. Ш. № 1, 72

- მანდჯაგალაძე С. Н. № 1, 66
 Маркარი К. Г. № 4, 354
 Махарадзе Л. В. № 1, 60
 Меликадзе Л. Д. № 1, 17
 Мелაძე К. Г. № 1, 54
 Мераბიშვილი М. С. № 1, 60
 მდინიშვილი О. М. № 1, 60; № 3, 231
 Минди В. Ю. № 2, 186; № 4, 350; № 4, 366
 Мирский Я. В. № 1, 84
 Михайлов М. Б. № 2, 119
 Микадзе М. М. № 3, 204; № 4, 300
 Модебаძე М. Е. № 1, 7
 Муджირი Л. А. № 2, 131; № 3, 213
- Оганезов К. А. № 4, 306
 Озიაშვილი Е. Д. № 4, 374
 Отарაშვილი А. Г. № 1, 66
- Павლიაშვილი В. М. № 2, 167
 Пантелеймонова А. Т. № 3, 265
 Папава Г. Ш. № 2, 136
 Пертая Н. В. № 4, 295
 Пичხაძე Ш. В. № 2, 119
 Полевой А. С. № 2, 181
- Ракчеев А. Д. № 4, 377
 Рахманкулов Д. Л. № 1, 86
 Редзус К. № 1, 28
 Русанов А. Л. № 4, 315
 Русеншვილი Т. Г. № 2, 115
- Сараджишვილი Л. А. № 4, 374
 Сарухანიшვილი А. В. № 4, 339
 Семенов А. А. № 2, 131; № 3, 213
 Сидамონიძე Ш. И. № 1, 84; № 3, 275
 Смольников Ю. П. № 3, 199
 Смыкова С. В. № 2, 171
 Соколов В. С. № 3, 265
 Султанов Н. Т. № 4, 354
 Сუპატაშვილი Г. Д. № 2, 111; № 3, 280
 Струве П. № 1, 28
 Стрильчук Л. В. № 1, 45
 Схирტლაძე Н. Н. № 1, 17
- Табашидзе Н. И. № 1, 17
 Табуцидзе М. Л. № 4, 306
 Тавაძე Ф. Н. № 1, 66
 Танаваев И. В. № 2, 103
 Таова А. Ж. № 4, 315
- Уридия Л. Я. № 1, 60
 Фесенко Е. Д. № 1, 49
- Хананаშვილი Л. М. № 2, 119
 Харати Р. Г. № 3, 260
- Цагарейшვილი Д. Ш. № 3, 240 ; № 4, 324
 Цагарейшვილი Г. В. № 4, 306
 Цанავა Б. В. № 2, 162; № 4, 358
 Церетели Б. С. № 3, 248
 ციხაყაშვილი Г. Г. № 3, 275
 Цинцаძე Г. В. № 3, 199
 Цискаришვილი П. Д. № 2, 136
 Цицишვილი Г. В. № 1, 84; № 2, 167;
 ციციშვილი В. Г. № 2, 148; № 4, 332
 Цкитишვილი М. Г. № 3, 204; № 4, 300
- Чагунава М. В. № 1, 90
 Чалова О. Б. № 1, 86
 Чачава Г. Н. № 2, 142
 Челидзе Т. П. № 3, 199
 Чернакольский Б. Д. № 2, 142
 Чрелაშვილი М. В. № 3, 204; № 4, 300
 Чудинова Н. Н. № 2, 103
 Чхенძე С. С. № 3, 248
 Чхიკვიშვილი В. Б. № 3, 260
 Чхუბანიшვილი Н. Г. № 1, 23
- Швелაშვილი А. Е. № 3, 204; № 4, 300
 Ширмер В. № 1, 28
 Шишкин Л. П. № 2, 148; № 4, 332
- Экизашვილი Г. Ш. № 2, 176
 Эраძე Л. Д. № 1, 90
 Эристави В. Д. № 4, 370
 Эсакия К. Е. № 4, 374

610/17

Цена 70 коп.



ՀԱՅԿԱՅԻՆ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
76 203